

## Biyohidrojen Üretim Yöntemleri ve Biyohidrojen Üretiminde Biyoreaktörlerin Kullanımı

Nesrin DURSUN<sup>1\*</sup> Hakki GÜLŞEN<sup>2</sup>

**ÖZET:** Dünyada, kömür ve petrol türevi fosil yakıtların hızla tükenmesi ve çevre kirliliğine sebep olması gibi nedenlerden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi gün geçtikçe artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının önemli avantajları arasında; sürdürülebilirliği, çevresel olumsuz etkilerinin fosil yakıtlara göre az olması ve pek çok ülkede kolaylıkla bulunabilmesi sayılabilir. Bu kaynaklardan biri olan hidrojen, doğada bileşik olarak bulunduğu şeker kamışı sapı, pirinç samanı, mutfak atıkları gibi farklı ham maddelerden üretilmektedir. Hidrojen yakıt türleri ile kıyaslandığında birim kütle başına en yüksek değerde enerji içeriğine sahiptir. Hidrojenin 1 kilogramı; petrolün 2,8 kilogramı veya doğalgazın 2,1 kilogramının sahip olduğu enerji ile eşdeğerdir. Yakıt olarak kullanıldığında atmosfere salınan ürün sadece su veya su buharı olmaktadır. Hidrojen gazı; güneş enerjisi, rüzgar, dalga ve biyokütle ile üretilmektedir. Hidrojen üretim prosesleri; elektrokimyasal yöntemler, termal yöntemler ve biyolojik hidrojen üretimi olarak sıralanabilir. Elektrokimyasal ve termal hidrojen üretim prosesleri her zaman çevre dostu değildir. Buna karşılık uygun basınç ve sıcaklıklarda gerçekleştirilebilen biyolojik hidrojen üretim prosesleri daha az enerjiye gereksinim duyar. Bu nedenle, biyolojik hidrojen üretimi alternatif olarak düşünülmelidir. Bu çalışmada, biyohidrojen üretim yöntemleri ve kullanılacak biyoreaktör tipleri incelenecektir.

**Anahtar kelimeler:** Biyohidrojen, Mikroorganizma, Biyoreaktör

### Methods of Biohydrogen Production and Usage of Bioreactors for Biohydrogen Production

**ABSTRACT:** The importance of renewable energy sources are increasing everyday because of the reasons such as the rapid depletion of fossil fuels such as coal and petrol derivatives and the pollution originated with the utilization of such alternatives. Sustainability, less harm to the environment compared with fossil fuels and its availability in many countries are among the important advantages of renewable energy utilization. One of these fuels is hydrogen and it can be produced from several raw materials such as sugar cane stalks, rice straw, kitchen waste because hydrogen presents in compounds in nature. When compared with other fuel types, hydrogen has the highest energy content per unit mass. 1 kg hydrogen has the energy which is equal to 2.8 kg oil or 2.1 kg natural gas. When hydrogen is used as fuel, the product is only water or water vapor. Hydrogen gas can be produced by solar energy, wind, wave and biomass. Hydrogen production processes are electrochemical methods, thermal methods and biological hydrogen utilization. Electrochemical and thermal hydrogen production processes are not always environmentally friendly. On the other side, biological hydrogen production systems require less energy which occurs under suitable pressure and temperature. Therefore, biological hydrogen production should be considered as an alternative. In this study, methods of biohydrogen production and applicable bioreactor types are examined.

**Keywords:** Biohydrogen, Microorganism, Bioreactor

<sup>1</sup> Nesrin DURSUN (Orcid ID: 0000-0002-7463-1038), Ardahan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ardahan, Türkiye

<sup>2</sup> Hakki GÜLŞEN (Orcid ID: 0000-0002-0726-555X), Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nesrin Dursun, e-mail: nesrindursun@ardahan.edu.tr

## GİRİŞ

Dünyada kullanımı devam eden fosil yakıtlar kömür, odun, petrol ve doğalgaz olarak sıralanabilir. Enerji ihtiyacımızın hemen hemen tamamı fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu fosil yakıtların oksijen gazı ile birleşerek yandıktan sonra çıkardığı SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub> gibi zehirli gazlar kirliliğe neden olmaktadır. Atmosfere yayılan bu zehirli gazlar canlıların solunması ve sera etkisi ile dünyanın ısınması, buzulların erimesi, sellerin olması, iklimlerin değişmesi gibi olumsuz etkilere neden olmaktadır. Fosil yakıtların çevreyi kirletmesi ve tükenmesi hem dünyada hem de ülkemizde önemli bir problem olmaya başlamıştır. Fosil enerji kaynakların hızla tükenmesi ve gelişmiş ülkelerin tarıma dayanan biyoetanol, biyodizel ve biyohidrojen gibi alternatif enerji kaynaklarına yöneldiği göz önünde bulundurulduğunda, ülkemizin de alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve kullanılması hususunda gerekli çalışmaları tamamlayarak bir an evvel uygulamaya geçirmesi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır.

Dünya nüfusunda, artışa bağlı olarak gelecek yıllarda enerji talebinin önemli ölçüde artması beklenmektedir. Bununla birlikte, enerji arzı olan fosil yakıtlar gün geçtikçe tükenmekte ve fosil yakıtların yanmasıyla üretilen sera gazlarının neden olduğu küresel iklim değişiklikleri önem kazanmaktadır. Bu nedenle, artan enerji talebini karşılamak için temiz enerji alternatiflerine odaklanma ihtiyacı artmaktadır. Hidrojen, tüm konvansiyonel yakıtların ağırlığı başına en yüksek spesifik enerji içeriğine sahiptir ve evrende en fazla miktarda bulunan elementtir. Atmosferde yaklaşık % 0.07 hidrojen, toprak yüzeyinde ise yaklaşık % 0.14 hidrojen bulunmaktadır. Hidrojen, en hafif elementtir. 1 L hidrojen kütlesi 0.09 g, buna karşın 1 L hava kütlesi yaklaşık 1.2 g'dır. Hidrojen, sadece yanma sırasında su ürettiği için geleceğin enerji taşıyıcısı olarak öngörülmektedir. Ayrıca, hidrokarbonların 2.75 katı kadar yüksek bir

enerji içeriğiyle (123 kJ/g) çevresel ve ekonomik açıdan ideal bir enerji taşıyıcısıdır. Çeşitli birincil enerji kaynakları ve farklı üretim teknolojileri ile üretilebilir. Hidrojen üretim teknolojileri arasında biyohidrojen üretimi, ortam sıcaklığında gerçekleştiğinden en sürdürülebilir yöntemdir ve bu nedenle sadece düşük bir enerji girişi gerektirir. Ayrıca, farklı organik atıklar kullanılabilenliğinden, hidrojen üretimi ile atıklar değerlendirilmiş olur (Das and Veziroğlu, 2001; Adessi and Philippis, 2014; Keskin and Hallenbeck, 2012). Hidrojen, farklı kategorilere ayrılabilen çeşitli kullanım alanlarına sahiptir (Das and Veziroğlu, 2001):

1. Hidrojenasyon işlemlerinde bir reaktan olarak kullanılan hidrojen; düşük molekül ağırlıklı bileşikler üretmek, bileşikleri doyurmak, hidrokarbonları parçalamak veya kükürt ve azot bileşiklerini uzaklaştırmak için kullanılır.
2. O<sub>2</sub> temizleyici olarak hidrojen; oksidasyon ve korozyonu önlemek için eser miktarda O<sub>2</sub>'yi kimyasal olarak uzaklaştırmak için kullanılır.
3. Roket motorlarında yakıt olarak kullanılır.
4. Özgün fiziksel özelliklerinden yararlanmak için elektrik jeneratörlerinde soğutucu olarak kullanılır.

Yukarıda belirtilen hidrojen kullanım alanları, günümüz enerji tüketiminin % 3'üne eşittir ve önümüzdeki yıllarda önemli oranda büyümesi beklenmektedir.

Hidrojen üretimi, biyolojik ve kimyasal (termokimyasal ve elektrokimyasal) yöntemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Çevre dostu olmayan termal ve elektrokimyasal hidrojen üretim yöntemleri, pahalı yöntemler olduğundan sürdürülebilir değildir. Biyolojik hidrojen üretim yöntemleri ucuz, sürdürülebilir ve çevre dostu yöntemler olup hem biyokütle (atık/atıksu) kullanılarak değerlendirilmiş olur hem de enerji üretimine katkı sağlanmış olur.

Bu çalışmada, yenilenebilir enerji kaynaklarından olan hidrojen gazının önemi vurgulanarak literatürde sunulan biyohidrojen üretim yöntemleri ve biyohidrojen üretiminde

uygulanabilecek biyoreaktör tiplerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

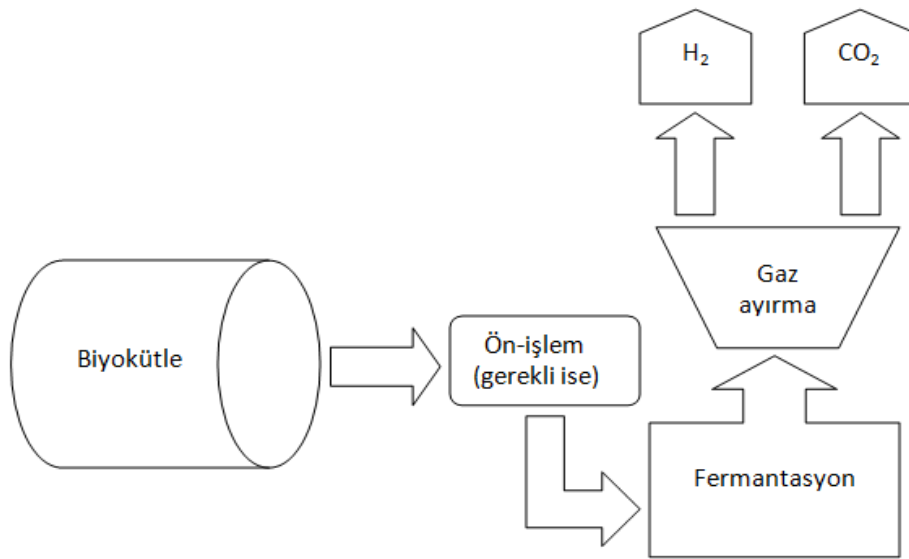
### Biyohidrojen Üretim Yöntemleri

Anaerobik (karanlık fermentasyon) ve fotoheterotrofik (ışık fermentasyon) mikroorganizmalar tarafından, karbonhidratça zengin biyokütle atıklar veya atıksular kullanılarak biyohidrojen üretimi gerçekleştirilir. Böylece, atıklar veya atıksular değerlendirilerek hidrojen üretimine katkı sağlanır. Biyohidrojen üretim yöntemleri aşağıda sunulmaktadır, Çizelge 1'de biyohidrojen üretimi proses reaksiyonları, avantajları ve dezavantajları verilmiştir.

#### a. Karanlık fermentasyon

Karanlık fermentasyonda çoğunlukla anaerobik bakteriler kullanılır. Hidrojen, düşük

sıcaklıklarda 30-80 °C'de üretilir. Fermentasyon için kullanılan biyokütle; biyolojik olarak kolaylıkla parçalanabilir, ucuz, büyük miktarlarda erişilebilir ve yüksek karbonhidrat içerikli (tarımsal kalıntılar, gıda atıkları vb.) olmalıdır. Glikoz, laktoz ve sukroz gibi basit ve biyolojik olarak kolayca parçalanabilen şekerler de düşünülebilir. Karanlık fermentasyonda üretilen hidrojen miktarı pH değerine, hidrolik bekleme süresine ve sıcaklığa bağlıdır. Hidrojen üretimi için genel olarak optimum pH 5.0-6.0 aralığında çalışılmıştır. Karanlık fermentasyon akım şeması Şekil 1'de verilmiştir (Bica'kova' and Straka, 2012).

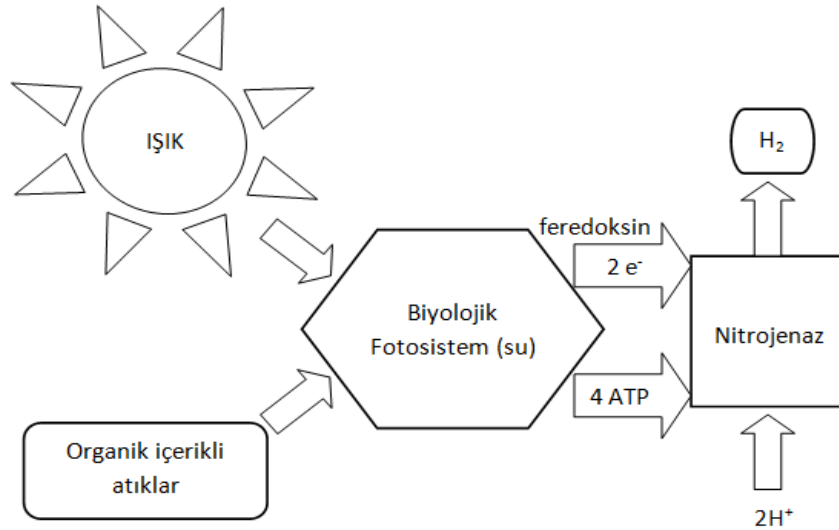


Şekil 1. Karanlık Fermentasyon (Hosseini and Wahid, 2016)

#### b. Fotofermentasyon

Fotofermentasyon, organik materyallerin veya biyokütlenin aynı anda güneş enerjisi kullanılarak fotosentetik bakteriler tarafından hidrojen ve karbondioksit haline dönüştürüldüğü anaerobik koşullarda gerçekleştirilen prosesler olup akım şeması Şekil 2'de verilmiştir. Genel olarak, optimum sıcaklık 30-35 °C ve pH 7.0

olarak belirlenmiştir. Fototrofik bakteriler, fotosentez için organik ve inorganik elektron kaynakları gerektirmekte ve kurutulmuş deniz yosunu, agarlar, gözenekli cam, poliüretan köpük vb. birçok pahalı olmayan bileşiklerle çalışmaya izin vermektedir (Bica'kova' and Straka, 2012).



Şekil 2. Fotofermantasyon (Hosseini and Wahid, 2016; Rashid et al., 2013)

Bu yöntemin dezavantajı, yavaş olan organik asitlerin ve nitrojenaz enziminin sınırlı uygulanabilirliğidir (Bica'kova' and Straka, 2012).

### c. Biyofotoliz

Biyofotoliz, yenilenebilir kaynaklardan temiz enerji üretmek için sürdürülebilir ve çevre dostu proseslerdir. Siyanobakteriler ve yeşil mikroalgler, suyu özel koşullar altında güneş ışığı kullanarak moleküler hidrojen ve oksijene ayırmaktadır. Doğrudan ve dolaylı biyofotoliz olmak üzere iki tür biyofotoliz vardır (Rahman et al., 2016).

#### c.1. Doğrudan biyofotoliz

Doğrudan biyofotoliz ile hidrojen üretiminde, güneş enerjisi ve yosunlar fotosentetik sistemde suyu kimyasal enerjiye dönüştürürken kullanılır. Doğrudan biyofotoliz içeren organizmalar yeşil yosunlardan *Chlamydomonas reinhardtii* ve siyanobakterilerden *Synechocystis*'dir. Bu proseslerde, oksijen içeriği % 0,1'in altında tutulursa hidrojen üretimi başarılı olmaktadır. Bunun nedeni, nitrojenaz enziminin oksijen varlığına karşı çok hassas olmasıdır. Bu durum, yeşil alg olan *C. reinhardtii* gibi özel mikroorganizmalar kullanılarak aşılabilir. Kolay erişilebilir olması ve pahalı olmaması bu

proseslerin avantajıdır. Dezavantajı ise, düşük verimlilikte (yaklaşık % 5) olması ve bu oranın ileri araştırmalarla % 15'e yükseltilmiş olmasıdır. Son zamanlarda, *Scenedesmus obliquus* gibi mikroorganizmaların mutantları mikroalglerden elde edilmiştir; mutantlar oksijen varlığında (hidrojen üretimini olumsuz etkileyebilecek durumun aksine) bile daha iyi etki göstererek hidrojen üretimini arttırmıştır (Bica'kova' and Straka, 2012; Rahman et al., 2016).

#### c.2. Dolaylı biyofotoliz

Dolaylı biyofotoliz, su ile siyanobakteri ve mikroalgler kullanılarak fotosentez sisteminde güneş enerjisini kimyasal enerjiye yani hidrojene dönüştürmek için uygulanan iki basamaklı adımdır. İlk adım, karbonhidratça zengin biyokütleyi artırmak için fotosentez sistem aracılığıyla büyük miktarda biyokütle üretimidir. İkinci aşama ise, fermentasyonda depolanmış karbonhidratça zengin biyokütle kullanılarak hidrojen üretimidir (Rahman et al., 2016).

#### d. Hibrid sistem

Fermentatif ve fotofermantasyon proseslerini doğrudan ya da seri tip konfigürasyonda birleştiren karma sistemlerdir (Kothari et al., 2012).

**Çizelge 1.** Biyohidrojen üretimi proses reaksiyonları, avantajları ve dezavantajları (Kothari et al., 2012; Khanna and Das, 2013)

Proses reaksiyonları ve kullanılan mikroorganizmalar	Avantajlar	Dezavantajlar
<p><b>Karanlık Fermantasyon</b></p> $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow 2 CH_3COOH + 2 CO_2 + 4 H_2$ <p>Fermentatif bakteri</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Işık olmadan hidrojen üretilebilir</li> <li>Substrat olarak çeşitli karbon kaynakları (organik atıklar) kullanılabilir</li> <li>Anaerobik proses olduğundan oksijen sınırlama problemi yoktur</li> <li>Asetik, bütirik ve laktik asit gibi metabolitler üretilir</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kısmen düşük hidrojen verimine ulaşılabilir</li> <li>Verim arttıkça, proses çıkışının daha ileri arıtma ihtiyacı vardır</li> <li>Ürün gaz karışımı, ayrılması gereken CO<sub>2</sub> gazını içerir</li> </ul>
<p><b>Fotofermantasyon</b></p> $CH_3COOH + 2 H_2O + ışık \rightarrow 4 H_2 + 2 CO_2$ <p>Mikroalgler</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Bu bakteriler tarafından geniş bir spektral ışık enerjisi kullanılabilir</li> <li>Farklı atık maddeler kullanılabilir</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Işık dönüştürme verimliliği (% 1-5) çok düşüktür</li> <li>Işık dağılımında homojen olmama</li> </ul>
<p><b>Doğrudan Biyofotoliz</b></p> $2 H_2O + ışık \rightarrow 2 H_2 + O_2$ <p>Mikroalgler</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Doğrudan sudan ve güneş ışığından hidrojen üretilebilir</li> <li>Güneş enerjisi dönüşüm enerjisi; ağaçlar ve bitkiler ile karşılaştırıldığında 10 kat yüksektir</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hidrojenaz enziminin oksijen duyarlılığı (oksijen sistem için zararlı)</li> <li>Işığın yüksek yoğunlukta gerekliliği</li> <li>Düşük ışık dönüşüm verimliliği</li> </ul>
<p><b>Dolaylı Biyofotoliz</b></p> $6 H_2O + 6 CO_2 + ışık \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6 O_2$ $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow 4 H_2 + 2 CH_3COOH + 2 CO_2$ $2 CH_3COOH + 4 H_2O + ışık \rightarrow 8 H_2 + 4 CO_2$ <p>Toplam reaksiyon:</p> $12 H_2O + ışık \rightarrow 12 H_2 + 6 O_2$ <p>Mikroalgler, siyanobakteriler</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aktif rol alan mikroorganizmalar sudan hidrojen üretir</li> <li>H<sub>2</sub> üretimini Nitrojenaz enzimi yapar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Oksijen ile enzim inhibisyonu</li> <li>H<sub>2</sub> uzaklaştırma enzimi olan hidrojenaz giderilmeli</li> <li>Genel olarak düşük üretim oranları ve verim</li> </ul>
<p><b>Hibrid Sistem</b></p> <p>I. aşama:</p> $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow 2 CH_3COOH + 2 CO_2 + 4 H_2$ <p>II. aşama:</p> $CH_3COOH + 2 H_2O + ışık \rightarrow 4 H_2 + 2 CO_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fermentatif bakteriler ve mikroalglerin seri olarak kullanılabilmesi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Işık gerekliliği</li> </ul>

Biyohidrojen üretimi için kullanılan mikroorganizmalar: Fermentatif bakteriler (*Clostridium butyricum*, *Enterobacter aerogenes*, *Escherichia coli*, *E. cloacae*, *C. pasteurianum*, *Magashaera elsdenii*, *Desulfovibrio vulgaris*, *Citrobacter intermedius*); Algler (*Chlamydomonas reinhardii*, *Scenedesmus obliquus*, *C. moewusii*); Non-heterosist Siyanobakteri (*Oscillatoria*

*Miami BG7*, *Synechococcus sp.*, *Mastidocladus laminosus*, *Plectonema boryanum*, *O. limnetica*, *Aphanothece halophytico*, *Phormidium valderianum*); Heterosist Siyanobakteri (*Anabaena azollae*, *Anabaena CA*, *Nostoc muscorum*, *N. spongiaeforme*, *A. cylindrica*, *A. variabilis*, *Westiellopsis prolifica*) olarak sıralanabilir (Das and Veziroğlu, 2001).

## Biyohidrojen Üretiminde Biyoreaktörlerin Kullanımı

Biyoreaktörler, besleme akımının sürekliliği açısından; kesikli ve sürekli reaktörler olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Biyohidrojen üretimi için bu reaktörlerde kullanılmış bazı biyokütle tipleri aşağıda sunulmuştur.

(i) Kesikli biyoreaktörler: Akım giriş ve çıkış devamlılığı olmayan reaktörlerdir (İleri, 2000). Lay ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, toz ve pelet formda bulunan su sümbülü ve içecek atıksuyu farklı oranlar olacak şekilde karıştırılarak serum şişelerinde biyohidrojen üretimi incelenmiştir. Song ve ark. (2014) ön işleme tâbi tutulmayan ham mısır sapını kullanarak serum şişelerinde biyolojik hidrojen üretimini araştırmıştır. Başka bir araştırmada ise Zhu ve ark. (2008) tarafından kafeteryadan alınmış olan gıda atıkları ile aynı miktarlarda alınmış birincil çamur ve atık aktif çamur karışımı, belirlenmiş oranlarda karıştırılarak serum şişelerinde hidrojen üretimi çalışılmıştır. Van Ginkel ve ark. (2005) tarafından ise, yüksek konsantreli gıda işleme endüstrisi (elma işleme, patates işleme ve şekerleme imalathanesi) atıksuları kullanılarak kesikli serum şişelerinde biyolojik hidrojen üretimi araştırılmıştır.

(ii) Sürekli beslemeli biyoreaktörler: Akım giriş ve çıkış devamlılığı olan reaktörlerdir (İleri, 2000). Biyohidrojen üretimi ile ilgili çalışmalarda, verimliliği ve ekonomik avantajları nedeniyle çoğunlukla basit seri reaktörler kullanılmıştır. Sürekli reaktörlerde proses seçimine bağlı olarak; askıda büyüme olan biyoreaktörler ve immobilize biyoreaktörler olmak üzere geliştirilen iki tip biyoreaktör ile ilgili genel bilgiler aşağıda verilmiştir (Khanna and Das, 2013).

(a) Askıda büyüme olan biyoreaktörler; kentsel katı atıklar ve gıda atıkları gibi yüksek substrat içerikli ham maddeler için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu reaktör tiplerinin dezavantajı reaktör içindeki malzemenin çıkış bölmesine geçme ihtimalinin olmasıdır.

- Sürekli karıştırmalı tank reaktör
- Anaerobik membran reaktör

*Sürekli karıştırmalı tank reaktör:* Beslemenin başlamasına bağlı olarak, taneciklerin tanka girişi ile tam karışım ve dağılım olmaktadır. Tanecikler derişimleri ile orantılı olarak tank içini terk ederler. Bu proseslerde, kare veya yuvarlak tanklar tam karışım için uygundur. Geri devir bulunmamaktadır (İleri, 2000). Azbar ve ark. (2009) tarafından yapılmış araştırmada, termofil koşullarda sürekli karıştırmalı tank reaktör kullanılarak anaerobik şartlarda peynir işleme atıksularından biyohidrojen üretimi çalışılmıştır. Lay ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada ise, yoğunluğu artırılmış melas atıksuyuna ısıl ön işlem uygulanarak (40 °C'de 20 dakika) sürekli karıştırmalı tank reaktörde biyolojik hidrojen üretimi araştırılmıştır. Başka literatürlerde ise, ön işlem uygulanmayan anaerobik çamurun aşısı olarak kullanıldığı proseslerde selüloz (Gadow et al., 2013) ve ısıl ön işlem uygulanmış (95-100 °C'de 60 dakika) sahil çamurunun aşısı olarak kullanıldığı proseslerde sükröz (Lee et al., 2012); biyohidrojen üretimi için denenerek sürekli karıştırmalı tank reaktörlerde çalışılmıştır.

*Anaerobik membran reaktör:* Askıda katı madde içeriği yüksek prosesler batık veya harici olarak anaerobik prosesle birleştirilerek uygulanabilir. İlk yatırım maliyeti klasik biyoreaktör sistemlerinden daha yüksektir (Aslan, 2016). Bakonyi ve ark. (2015) tarafından yapılmış çalışmada, glikoz ve maya ekstraktı belirli oranlarda karıştırılarak biyolojik hidrojen üretimi için uygulanabilirliği borosilikat camdan yapılmış anaerobik membran (0.1 m<sup>2</sup>'lik etkili yüzey alanına ve 0.45 µm 'lik gözenek boyutuna sahip bir plaka alevli mikrofiltrasyon membran modülü) biyoreaktörde araştırılmıştır. Park ve ark. (2017) tarafından yapılmış araştırmada, karışık kültür kullanılarak mezofilik koşullarda glikoz beslemesi yapılmış ve harici dinamik membran (polyester elek örgüsü; çapı 40 mm, yüksekliği 100 mm ve gözenek boyutu 100 µm)

biyoreaktörde biyohidrojen üretimi çalışılmıştır. Noblecourt ve ark. (2017) tarafından yapılmış araştırmada ise, Polyvinylidene Fluoride batık membran (uzunluğu 32.5 cm ve değişim alanı 0.155 m<sup>2</sup>) ve karbon kaynağı olarak glikoz kullanılarak biyohidrojen üretimi çalışılmıştır.

(b) İmmobilize biyoreaktörler; aktif karbon, taş, kum, seramik, plastik ve çamur gibi dolgu malzemeleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu reaktör tiplerinde dolgu malzemesinin çıkış bölmesine geçme ihtimali düşüktür.

- Sabit yataklı biyoreaktör
- Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör
- Anaerobik akışkan yataklı reaktör

*Sabit yataklı biyoreaktör:* Farklı tip reaktör dolgu malzemeleri (aktif karbon, taş, kum, seramik, plastik vb.) kullanılabilir (İleri, 2000). Fontes Lima ve ark. (2013) tarafından yapılmış çalışmada biyokütleyi tutmak amacıyla geri dönüşümden kazanılan polietilen, sabit yataklı anaerobik reaktör dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, sakaroz ve glikoz içeriği olan atıksulardan biyohidrojen üretimi araştırılmıştır. Kumar ve Buitron (2017) tarafından yapılmış bir çalışmada ise; biyofilm oluşumunu desteklemek için polietilen (ince ve az gözenekli) ve seramik (kalın ve yüksek gözenekli) malzeme kullanılarak sabit yataklı reaktörde glikozun hidrojen fermantasyonu araştırılmıştır. Chang ve ark. (2002) tarafından yapılmış çalışmada, bakterilerin tutunmasını sağlamak için lif süngeri, genişletilmiş kil ve aktif karbon sabit yataklı biyoreaktör destek malzemesi olarak kullanılarak evsel arıtma çamurundan biyolojik hidrojen üretimi araştırılmıştır.

*Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör:* Yatak malzemesi olarak anaerobik çamur kullanılmaktadır. Bu reaktör sisteminde, bakteriler granül oluşturmakta ve sistemde iyi çökme olduğundan çıkış suyunda askıda katı madde düşük olmaktadır. Dezavantaj olarak, yüksek askıda katı madde granül gelişimini

etkileyebilir (Sahinkaya, 2010). Castello' ve ark. (2009) tarafından yapılmış araştırmada, yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör kullanılarak peynir altı suyundan biyolojik hidrojen üretimi çalışılmıştır. Sridevi ve ark. (2014) tarafından yapılmış çalışmada ise, fermentatif bakteriler ortama alıştırma evresinde glikoz ile beslenmiş olup sonraki aşama olan işletme fazında ise içki fabrikası atıksuları kullanılarak yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde biyohidrojen üretimi araştırılmıştır. Başka bir çalışmada Sivagurunathan ve ark. (2017) monosakkarid şeker olan galaktozu hidrojen üretimi için tek karbon kaynağı olarak kullanarak yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde araştırmıştır. Radjaram ve Saravanane (2011) tarafından yapılmış araştırmada ise, yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör kullanılarak preslenmiş çamurdan biyohidrojen üretiminin uygulanabilirliği çalışılmıştır.

*Anaerobik akışkan yataklı reaktör:* Bu reaktörler; kullanılan reaktör dolgu malzemesi, reaktör tasarımı gibi birçok yönden sabit yataklı biyoreaktörlere benzemektedir. Fakat, yatak ortamı akışkanın (su gibi) yukarı akışlı hareketi ile genişlemektedir. Proseste, geri devir yapılarak yatak yukarı akışlı hale getirilmektedir (İleri, 2000). Amorim ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, manyok atıksuyu ile biyolojik hidrojen üretimi anaerobik akışkan yataklı reaktörde araştırılmıştır. Başka araştırmalarda ise; sakaroz (Lin at al., 2006); glikoz (Cavalcante de Amorim et al., 2009) ve sükröz (Munoz-Paez et al., 2013) atıksularının substrat olarak kullanıldığı biyohidrojen üretim uygulamalarında anaerobik akışkan yataklı reaktörler kullanılmıştır. Cavalcante de Amorim ve ark. (2012) tarafından araştırılmış glikoz içerikli atıksudan biyohidrojen üretiminde anaerobik akışkan yataklı reaktör kullanılmış olup biyokütleyi tutmak amacıyla dolgu malzemesi olarak genişletilmiş kil kullanılmıştır. Christine Santos ve ark. (2014)



tarafından yapılan araştırmada ise, şeker kamışı sapı ve glikoz karışımı kullanılarak anaerobik koşullarda işletilen akışkan yataklı reaktörde biyolojik hidrojen üretimi çalışılmıştır.

## SONUÇ

Biyolojik hidrojen üretim prosesleri diğer hidrojen üretim süreçlerindeki bir dizi dezavantajı ortadan kaldıran temiz, sürdürülebilir, ucuz, işletimi kolay, organik madde kullanımını ve bakteri kontaminasyon riskini elimine eden proseslerdir. Ayrıca, biyohidrojen üretim prosesi organik atıkların kullanılması nedeniyle de avantajlıdır. Organik atıkların seçiminde başlıca kriterler; karbonhidrat içeriği, maliyet, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve bulunabilirliktir. Yanma ürününün; fosil yakıtlarda zehirli gazlar olması, hidrojen gazında ise su olması hidrojen gazını yakıt olarak tercih etmeyi daha cazip hale getirmektedir. Bu proseslerin en avantajlı metodu olan karanlık fermantasyon enerji kaynağı olarak güneş ışığı veya suni ışık gerektirmemesi nedeniyle biyohidrojen üretim yöntemleri arasında kullanılacak en etkili proseslerdir. Bu prosesler; sürdürülebilir, yenilenebilir ve enerji açısından verimli prosesler olarak değerlendirildiğinden, enerji piyasası için gelecekte önemli olması beklenmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma TÜBİTAK (Proje No: 116Y502) ve HÜBAK (Proje No: 17149) projeleri kapsamında desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

Adessi A, Philippis RD, 2014. Photobioreactor design and illumination systems for H<sub>2</sub> production with anoxygenic photosynthetic bacteria: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 3127-3141.

Amorim NCS, Alves I, Martins JS, Amorim ELC, 2014. Biohydrogen production from cassava wastewater in an anaerobic fluidized bed reactor. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(03): 603-612.

Aslan M, 2016. *Membran Teknolojileri*. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Türkiye Çevre Koruma Vakfı, s.200, Ankara.

Azbar N, Cetinkaya Dokgoz FT, Keskin T, Korkmaz KS, Syed HM, 2009. Continuous fermentative hydrogen production from cheese whey wastewater under thermophilic anaerobic conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 7441-7447.

Bakonyi P, Nemestothy N, Lanko J, Rivera I, Buitron G, Belafi-Bako K, 2015. Simultaneous biohydrogen production and purification in a double-membrane bioreactor system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 1690-1697.

Bica'kova' O, Straka P, 2012. Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 11563-11578.

Castello' E, Garcí'a y Santos C, Iglesias T, Paolino G, Wenzel J, Borzacconi L, Etchebehere C, 2009. Feasibility of biohydrogen production from cheese whey using a UASB reactor: Links between microbial community and reactor performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 5674-5682.

Cavalcante De Amorim EL, Barros AR, Zamariolli Damianovic MHR, Silva EL, 2009. Anaerobic fluidized bed reactor with expanded clay as support for hydrogen production through dark fermentation of glucose. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 783-790.

Cavalcante De Amorim EL, Sader LT, Silva EL, 2012. Effect of substrate concentration on dark fermentation hydrogen production using an anaerobic fluidized bed reactor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 166: 1248-1263.



- Chang J-S, Lee K-S, Lin P-J, 2002. Biohydrogen production with fixed-bed bioreactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 1167-1174.
- Christine Santos S, Ferreira Rosa PR, Sakamoto IK, Amancio Varesche MB, Silva EL, 2014. Continuous thermophilic hydrogen production and microbial community analysis from anaerobic digestion of diluted sugar cane stillage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 9000-9011.
- Das D, Veziroglu TN, 2001. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26: 13-28.
- Fontes Lima DM, Moreira WK, Zaiat M, 2013. Comparison of the use of sucrose and glucose as a substrate for hydrogen production in an upflow anaerobic fixed-bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 15074-15083.
- Gadow SI, Jiang H, Hojo T, Li YY, 2013. Cellulosic hydrogen production and microbial community characterization in hyperthermophilic continuous bioreactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 7259-7267.
- Hosseini SE, Wahid MA, 2016. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57: 850-866.
- İleri R, 2000. Çevre Biyoteknolojisi. Değişim Yayınları, s.225-226, Adapazarı.
- Keskin T, Hallenbeck PC, 2012. Hydrogen production from sugar industry wastes using single-stage photofermentation. *Bioresource Technology*, 112: 131-136.
- Khanna N and Das D, 2013. Biohydrogen production by dark fermentation. *Advanced Review*, 2: 401-421.
- Kothari R, Singh DP, Tyagi VV, Tyagi SK, 2012. Fermentative hydrogen production – An alternative clean energy source. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 2337-2346.
- Kumar G and Buitron G, 2017. Fermentative biohydrogen production in fixed bed reactors using ceramic and polyethylene carriers as supporting material. *Energy Procedia*, 142: 743-748.
- Lay CH, Wu JH, Hsiao CL, Chang JJ, Chen CC, Lin CY, 2010. Biohydrogen production from soluble condensed molasses fermentation using anaerobic fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 13445–13451.
- Lay CH, Sen B, Chen CC, Wu JH, Lee SC, Lin CY, 2013. Co-fermentation of water hyacinth and beverage wastewater in powder and pellet form for hydrogen production. *Bioresource Technology*, 135: 610-615.
- Lee KS, Tseng TS, Liu YW, Hsiao YD, 2012. Enhancing the performance of dark fermentative hydrogen production using a reduced pressure fermentation strategy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 15556-15562.
- Lin CN, Wu SY, Chang JS, 2006. Fermentative hydrogen production with a draft tube fluidized bed reactor containing silicone-gel-immobilized anaerobic sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31: 2200-2210.
- Munoz-Paez KM, Ruiz-Ordaz N, Garcia-Mena J, Ponce-Noyola MT, Ramos-Valdivia AC, Robles-Gonzalez IV, Villa-Tanaca L, Barrera-Cortes J, Rinderknecht-Seijas N, Poggi-Varaldo HM, 2013. Comparison of biohydrogen production in fluidized bed bioreactors at room temperature and 35 °C. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 12570-12579.
- Noblecourt A, Christophe G, Larroche C, Santa-Catalina G, Trably E, Fontanille P, 2017. High hydrogen production rate in a submerged membrane anaerobic bioreactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 24656-24666.
- Park J-H, Anburajan P, Kumar G, Park H-D, Kim S-H, 2017. Biohydrogen production integrated with an external dynamic membrane: A novel approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 27543-27549.

- Radjaram B, Saravanane R, 2011. Start up study of UASB reactor treating press mud for biohydrogen production. *Biomass and Bioenergy*, 35: 2721-2728.
- Rahman SNA, Masdar MS, Rosli MI, Majlan EH, Husaini T, Kamarudin SK, Daud WRW, 2016. Overview biohydrogen technologies and application in fuel cell technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66: 137-162.
- Rashid N, Rehman MSU, Memon S, Rahman ZU, Lee K, Han J-I, 2013. Current status, barriers and developments in biohydrogen production by microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22: 571-579.
- Sahinkaya E, 2010. Anaerobik Arıtım Bakanlık Sunum. Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
- Sivagurunathan P, Anburajan P, Kumar G, Park J-H, Kim S-H, 2017. Recovering hydrogen production performance of upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASBR) fed with galactose via repeated heat treatment strategy. *Bioresource Technology*, 240: 207-213.
- Song ZX, Li XH, Li WW, Bai YX, Fan YT, Hou HW, 2014. Direct bioconversion of raw corn stalk to hydrogen by a new strain *Clostridium* sp. FS3. *Bioresource Technology*, 157: 91-97.
- Sridevi K, Sivaraman E, Mullai P, 2014. Back propagation neural network modelling of biodegradation and fermentative biohydrogen production using distillery wastewater in a hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Bioresource Technology*, 165: 233-240.
- Van Ginkel SV, Oh S, Logan B, 2005. Biohydrogen gas production from food processing and domestic wastewaters. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30: 1535-1542.
- Zhu H, Parker W, Basnar R, Proracki A, Falletta P, Beland M, Seto P, 2008. Biohydrogen production by anaerobic co-digestion of municipal food waste and sewage sludges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 3651-3659.