

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIKSU KULLANILARAK MİKROBİYAL YAKIT HÜCRESİ İLE
ELEKTRİK ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müh. Özgül ÖZPEK

091112104

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Teknolojileri

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Halil HASAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 13.01.2012

OCAK-2012

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIKSU KULLANILARAK MİKROBİYAL YAKIT HÜCRESİ İLE
ELEKTRİK ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müh. Özgül ÖZPEK

091112104

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13.01.2012
Tezin Savunulduğu Tarih : 01.02.1012

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halil HASAR (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ubeyde İPEK (F.Ü)

Doç. Dr. Muhsin T. GENÇOĞLU (F.Ü)

OCAK-2012

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamın konusunun seçilip planlanmasında bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Halil HASAR'a teşekkür ederim. Ayrıca, konuyla ilgili dökümanların temininde yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Ergin TAŞKAN'a ve her zaman yanımda hissettiğim ve tez çalışmam boyunca göstermiş oldukları destekten dolayı aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması, 109Y269 no'lu TÜBİTAK projesi kapsamında tamamlanmıştır.

Özgül ÖZPEK

ELAZIĞ-2012

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	XI
KISALTMA LİSTESİ.....	XII
SİMGELER LİSTESİ.....	XIII

1. GİRİŞ.....	1
----------------------	----------

2. MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİ.....	4
---	----------

2.1. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerine Genel Bakış.....	4
--	---

2.1.1. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi.....	6
--	---

2.1.2. Atıksu Arıtımı İçin Mikrobiyal Yakıt Hücresi Teknolojileri.....	10
--	----

2.1.3. Mikrobiyal Yakıt Hücreleri Teknolojisinin Farklı Uygulamaları	10
--	----

2.2. Elektron Transfer Sistemi.....	11
-------------------------------------	----

2.2.1. Elektrojenler.....	12
---------------------------	----

2.2.2. Nanoteller.....	13
------------------------	----

2.2.3. Medyatörler.....	14
-------------------------	----

2.2.4. Medyatörlerin yokluğunda elektrik üreten elektrojenler.....	15
--	----

2.2.5. Medyatör üreten elektrojenler.....	15
---	----

2.3. MYH'lerinde Aktif Mikrobiyal Türler.....	16
---	----

2.4. Mikrobiyal Yakıt Hücre Dizayn Şartları.....	18
2.4.1 Katot Bölmesinde Hava Kullanımı.....	19
2.4.2. Katotta Çözünmüş Oksijen Kullanımı.....	23
2.4.3. Katotta Çözünür Katolitlerin Kullanımı.....	24
2.5. Mikrobiyal Yakıt Hücresinde Kullanılan Malzemeler.....	27
2.5.1. Anot Malzemeleri.....	28
2.5.2. Membran ve Karıştırıcılar.....	32
2.5.3. Katot Materyalleri.....	40
2.5.3.1. Karbon-temelli katotlar.....	41
2.5.3.2. Diğer Katotlar ve Katolitler.....	43
2.6. Voltaj Üretimi.....	45
2.6.1. Termodinamik değişkenlere dayalı maksimum voltaj.....	46
2.6.2. Anot ve enzim potansiyelleri.....	49
2.6.3. Fermentatif bakteriler tarafından voltaj üretimi.....	49
2.7. Güç Üretimi.....	51
2.7.1. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde Güç Üretiminin Hesabı.....	51
2.7.2. Membran kullanılan MYH İçin Pik Güç Yoğunluğunun Hesabı	55
2.7.3. Membran kullanılan MYH’de Kolombik Etkinliğin Hesabı.....	55
2.7.4. Membran kullanılmayan MYH’de Pik Güç Yoğunluğunun Hesabı.	55
2.7.5. Membran kullanılmayan MYH’de Kolombik Etkinliğin Hesabı	56
2.7.6. KOI Esaslı katyon seçici membran kullanılan MYH için Kolombik Etkinliğin Hesaplanması	56

2.7.7. Proton Seçici Membranda Oksijen Difüzyon Hızının Hesabı.....	56
2.8. MYH Performansı	57
3. MATERYAL VE METOT.....	58
3.1. MYH Sistemi.....	58
3.2. Elektrot özellikleri.....	62
3.3. Besleme Suyu Bileşenleri.....	63
3.4. İşletime Alma Süreci.....	63
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	69
4.1. Glikoz içeren Sentetik Atıksu İle Yapılan Kesikli Çalışmalar.....	69
4.1.1. Güç Yoğunluğu.....	69
4.1.2. Akım Değişimi.....	73
4.1.3. Akım Yoğunluğu.....	77
4.1.4. Voltaj Üretimi.....	81
4.1.5. Hacimsel Akım Yoğunluğu.....	82
4.1.6. Hacimsel Enerji Yoğunluğu.....	83
4.1.7. Elektrot Yüzey Alanına Göre Güç Yoğunluğu.....	84
4.2. Asetat İçeren Sentetik Atıksu İle Yapılan Kesikli Çalışmalar.....	85
4.2.1. Güç Yoğunluğu.....	85
4.2.2. Akım Değişimi.....	89
4.2.3. Akım Yoğunluğu.....	92
4.2.4. Voltaj Üretimi.....	95
4.2.5. Hacimsel Akım Yoğunluğu.....	96

4.2.6. Hacimsel Enerji Yoğunluğu.....	97
4.2.7. Elektrot Yüzey Alanına Göre Üretilen Güç Yoğunluğu.....	98
5. SONUÇLAR.....	102
KAYNAKLAR.....	103
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Mikrobiyal yakıt hücreleri elektrik enerjisi üretmek için bakteriyel metabolizmaların kullanıldığı bir biyoreaktördür. Organik atıklardan elde edilen enerji üretimini iyileştirmek maksadı ile son yıllarda MYH'ler ile ilgili çalışmaların sayısı artmıştır. MYH'ler anot bölmesi, katot bölmesi, katyon seçici membran ve bir elektrik devresinden oluşmaktadır. Anot bölgesinde bulunan bakteriler mevcut olan organik maddeleri oksitler ve proses içerisinde elektronları ve protonları oluşturur. Yanma işleminden farklı olarak, elektronlar anot bölgesinde absorplanır ve katot bölgesine bir elektrik devresi kullanılarak aktarılır. Üretilen H^+ iyonları ise katyon seçici membrandan geçerek katot bölgesine ulaşır ve oksijen ile birleşip su moleküllerini oluşturur. MYH'lerde üretilen güç anot bölgesinde kullanılan mikroorganizma türüne, MYH'nin şekline ve işletme şartlarına bağlıdır. Bu çalışmada, medyatörsüz ortamda iki farklı sentetik atıksu ile mikrobiyal yakıt hücrelerinde üretilen enerji yoğunlukları detaylıca araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mikrobiyal yakıt hücresi (MYH), Elektrik üretimi, Katyon seçici membran

ABSTRACT

Microbial Fuel Cell

Microbial fuel cell is a bioreactor that uses bacterial metabolism to produce electricity energy. The studies on MFCs have been increasing to have the energy production from organic waste improved in recent years. MFCs include an anode compartment, a cathode compartment, a proton selective membrane and an electric circuit. Bacteria in anode compartment oxidize the organic material and produce electrons and protons in process. In opposition to flame, electrons are absorbed in the anode compartment and transferred to the cathode compartment with an electric circuit. Produced H^+ ions move into cathode compartment through a proton selective membrane and combine with O_2 to produce water molecule. Produced power in MFC is based on the type of microorganism in anode compartment, the shape of MFC and the conditions of operation. This study presents detailed results on the energy density produced in MFCs, which was operated with two different synthetic wastewater in a medium without mediator.

Keywords: Microbial fuel cell (MFC), Electric production, Cation selective membrane

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Bir mikrobiyal yakıt hücresinin temel bileşenlerinin şeması	5
Şekil 2.2. Anot ve mikroorganizma arasındaki elektron transferine yardımcı olan çeşitli bileşikler	6
Şekil 2.3. Tipik iki bölmeli mikrobiyal yakıt hücresinin sistematik diyagramı	8
Şekil 2.4. İki bölmeden oluşan H şeklindeki mikrobiyal yakıt hücreleri	9
Şekil 2.5. <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1 tarafından üretilen nanoteller	14
Şekil 2.6. Tek bölmeli hava-katot küp MYH sistemi	21
Şekil 2.7. İki bölmeli hava-katot küp MYH reaktörü	21
Şekil 2.8. Tek bölmeli hava-katot şişe reaktörler	21
Şekil 2.9. Sekiz grafit anot ve eşmerkezli bir katot tüpüyle tek bölmeli hava-katot MYH	22
Şekil 2.10. Atıksu ve hava akışına izin veren düz levha MYH reaktörü	23
Şekil 2.11. Fe^{+3} grafit katodu ve membran yerine gözenekli seramik bir disk içeren tek bölmeli MYH reaktörü	23
Şekil 2.12. Daha büyük ölçekli reaktörler	24
Şekil 2.13. (a) Tuzlu köprü-tip MYH, (b) U şeklinde iki-bölmeli MYH dizaynı	25
Şekil 2.14. Katot bölmesinde katolit olarak ferrosiyanit ve anotta substrat olarak glikoz kullanan MYH reaktörü	26
Şekil 2.15. Mini Mikrobiyal Yakıt Hücresi	26
Şekil 2.16. Katotta elektron alıcısı olarak permanganat kullanılan H-tip MYH	27
Şekil 2.17. İki Bölmeli Tek Tip MYH reaktörü	28
Şekil 2.18. MYH anotları için kullanılan karbon malzemeler	30

Şekil 2.19. MYH anotları için kullanılan grafit malzemeler	31
Şekil 2.20. MYH anotları için kullanılan grafit malzemeler	32
Şekil 2.21. MYH’lerde kullanılan farklı tür membranlar	36
Şekil 3.1. MYH sistemi (1: Anot bölmesi, 2: Katot bölmesi, 3: Referans elektrot, 4: Anot ve katot elektrotlar, 5: Membran)	59
Şekil 3.2 MYH akım ölçüm sistemi	60
Şekil 3.3. MYH sistemine ait görüntüler	61
Şekil 4.1. 5 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu	70
Şekil 4.2. 10 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu.....	71
Şekil 4.3. 25 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu.....	72
Şekil 4.4. 50 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu.....	73
Şekil 4.5. 5 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım miktarı.....	74
Şekil 4.6. 10 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım miktarı	75
Şekil 4.7. 25 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım miktarı	76
Şekil 4.8. 50 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım miktarı	77
Şekil 4.9. 5 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu	78
Şekil 4.10. 10 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu.....	79
Şekil 4.11. 25 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu	80
Şekil 4.12. 50 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu	81
Şekil 4.13. Glikoz ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda voltaj üretimi.....	82
Şekil 4.14. Glikoz ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda akım yoğunluğu	83
Şekil 4. 15. Glikoz ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda enerji yoğunluğu.....	84
Şekil 4.16. Glikoz ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda güç yoğunluğu.....	85

Şekil 4.17. 5 mM asetat beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu.....	86
Şekil 4.18. 10 mM asetat beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu.....	87
Şekil 4.19. 25 mM asetat beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu.....	88
Şekil 4.20. 50 mM asetat beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu.....	89
Şekil 4.21. 5 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım miktarı	90
Şekil 4.22. 10 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım miktarı.....	90
Şekil 4.23. 25 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım miktarı.....	91
Şekil 4.24. 50 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım miktarı.....	92
Şekil 4.25. 5 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu.....	93
Şekil 4.26. 10 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu.....	93
Şekil 4.27. 25 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu.....	94
Şekil 4.28. 50 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu.....	95
Şekil 4.29. Asetat ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda voltaj üretimi.....	96
Şekil 4.30. Asetat ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda akım yoğunluğu.....	97
Şekil 4.31. Asetat ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda enerji yoğunluğu.....	98
Şekil 4.31. Asetat ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda güç yoğunluğu.....	99

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1 MYH çalışmalarında yararlanılan mikroorganizma türleri.....	17
Tablo 2.2. MYH testlerinde katyon, anyon ve ultrafiltrasyon membran kullanarak oksijen ve asetat için ölçülen kütle transfer katsayıları ve difüsiteleri.....	40
Tablo 2.3. Farklı anodik ve katodik reaksiyonlar için anot ve katot potansiyelleri.....	47
Tablo 2.4. Farklı bakteriler tarafından kullanılan birkaç ferrodoksinin özellikleri.....	51
Tablo 3.1. CMI-7000 membranına ait teknik özellikler.....	58
Tablo 3.2. Fluke-8846 Dijital Multimetrenin teknik özellikleri.....	60
Tablo 3.3 Sentetik Atıksu İçerikleri.....	63
Tablo 3.4. Sentetik besiyerinde kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları.....	66
Tablo 3.5. Glikoz kullanarak yapılan zenginleştirme çalışmaları.....	67

KISALTMALAR LİSTESİ

MYH	: Mikrobiyal yakıt hücresi
ETS	: Elektron taşıma sistemi
NADH	: Nikotinamid adenin dinükleotit fosfat
ATP	: Adenosin trifosfat
PCB	: Poliklorlu bifenil
AMI,AEM	: Anyon değişim membranı
CMI, PDM	: Katyon seçici membran
UF	: Ultrafiltrasyon membran
HRT	: Hidrolik alıkonma süresi
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ ₅	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
RVC	: Camlaştırılabilen ağsı karbonlar
PTFE	: Politetrafloroetilen süspansiyonu
DL	: Difüzyon tabakası
EDTA	: Etilen diamin tetra asetik asit

SİMGELER LİSTESİ

Mn	: Mangan
Fe	: Demir
FeSO ₄	: Demir sülfat
Pt	: Platin
Cu	: Bakır
Au	: Altın
Na ⁺	: Sodyum
NaCl	: Sodyum klorür
Na ₂ HPO ₄	: Sodyum fosfat
NaHCO ₃	: Sodyum bikarbonat
K ⁺	: Potasyum
KCl	: Potasyum klorür
K ₂ HPO ₄	: Di potasyum fosfat
NH ₄ ⁺	: Amonyum
NH ₄ Cl	: Amonyum klorür
Ca ⁺²	: Kalsiyum
CaCl ₂	: Kalsiyum klorür
MgCl ₂	: Magnezyum klorür
H ₂ O	: Su
Mg ⁺²	: Magnezyum
C	: Karbon
Ag	: Gümüş
AgCl	: Gümüş klorür
Ti	: Titanyum
TiO ₂	: Titanyum dioksit
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbondioksit
SO ₂	: Kükürt dioksit

HCO_3^-	: Bikarbonat
ZnCl_2	: Çinko diklorür
NO	: Azot oksit
O_2	: Oksijen
N_2	: Azot
H^+	: Hidrojen
H_3BO_3	: Borik asit
μm	: Mikrometre
cm	: Santimetre
m	: Metre
C_E	: Kolombik verim
mW	: Miliwatt
m^2	: Metrekare
cm^2	: Santimetrekare
m^3	: Metreküp
%	: Yüzde
mA	: Miliamper
mg	: Miligram
g	: Gram
kg	: Kilogram
st	: Saat
L	: Litre
μL	: Mikro litre
$^\circ\text{C}$	: Santigrad derece
kPa	: Kilo paskal
<	: düşüktür
>	: yüksektir
$R_{iç}$	: İç direnç
pH	: Hidrojen İyonu Konsantrasyonunun Logaritmik İfadesi

V	: Voltaj, V
I	: Akım, A
R	: Direnç, Ω
P	: Güç, W
t	: Süre
c	: Kütle Transfer Katsayısı

1. GİRİŞ

Hızla artan nüfusun ve gelişen sanayinin enerji gereksinimleri kısıtlı kaynaklarla karşılanamamakta, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki açık giderek artmaktadır. Ayrıca, ulaşım araçlarından dayanıklı tüketim mallarına kadar geniş bir alandaki binlerce ürünün enerjiye bağımlı olması, enerjiye duyulan ihtiyacın şiddetini önemli derecede arttırmıştır. Uluslararası Enerji Ajansı verilerine göre, dünyanın enerji ihtiyacının 1999 yılı temel alındığında 2020 yılında % 60, 2050 yılında % 120 artması beklenmektedir. Dünya enerji ihtiyacının önemli bir bölümünü karşılamakta olan fosil yakıt rezervlerinin kullanım hızı sürekli artmaktadır. Buna karşın fosil yakıt rezervlerinde paralel bir artış meydana gelmemektedir. Diğer taraftan petrol, doğal gaz, kömür ve nükleer enerji gibi “yenilenemeyen” enerji kaynakları çevreyi ve insan sağlığını daha da fazla tehdit eder hale gelmiştir. Yenilenemeyen enerji kaynaklarının, başta ulaştırma olmak üzere, konut ve sanayi sektöründe yaygın olarak kullanılması, sorunu daha da karmaşık bir hale getirmektedir. Söz gelimi, ulaştırma sektöründeki enerji tüketiminin % 95’i petrolden karşılanmaktadır.

Dünyada, özellikle de gelişmiş ülkelerde enerjinin verimli kullanılması için birçok çalışma yapılmakta, verimli teknolojilerin geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması adına büyük bütçeli programlar uygulanmaktadır. Bütün bu gelişmelerin yanı sıra petrolün 50 yıl, doğal gazın 200 yıl içinde tükeneyeceğinin tahmin edilmesiyle insanoğlu doğa ile dost, temiz ve ucuz enerji kaynakları arayışına yönelmiştir. Bu kapsamda, zaman açısından “sürdürülebilir” olmakla birlikte dünyanın her yerinde var olabilme özelliğini de taşıyan “yenilenebilir” enerji kaynaklarının daha fazla kullanılması yönünde adımlar atılmaya başlanmıştır.

Petrol ve kömür hâkimiyetine dayalı enerji çağı, 1960’ların ikinci yarısına kadar yaklaşık iki yüzyıl boyunca sorunsuz olarak devam etmiştir. Fakat sonrasında ardı ardına gelen petrol krizleri, enerji kaynakları konusunda ciddi bir güvensizlik ortamının oluşmasına ve bu nedenle de dünyada yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları konusunda yoğun bir arayışa sebep olmuştur. Yenilenebilir enerji, mevcut krizi hafifletme yollarından biri olarak görüldüğünden hidrojen gibi enerji kaynakları ticari amaçlar için kullanılmaya başlanmıştır. Her türlü maliyet göz önüne alındıktan sonra ilk yıllarda hidrojen maliyetinin

benzinden 1,5 –5,5 kat daha pahalı olması beklenmektedir. Ancak gelecek yıllarla birlikte çevresel katkılar da göz önüne alındığı zaman bu maliyetin çok daha aşağılara çekilmesi hesaplanmaktadır.

Türkiye’de fosil tabanlı (kömür, doğalgaz, petrol) enerji kaynakları ve yenilenebilir enerji (güneş, rüzgâr, hidrojen enerjisi) kaynak potansiyelleri bulunmaktadır. Fakat fosil tabanlı enerji kaynaklarının gelecekte tükeneceği göz önüne alındığında, gelecekte büyük potansiyele sahip olacak yenilenebilir enerji kaynakları, uygun teknolojilerin kullanılması halinde kirletici etkisi olmayan, sürdürülebilir, yerli ve çevre dostu özellikleri ile öne çıkan bir enerji türü konumundadır. Endüstriyel faaliyetler sonucunda, her yıl atmosfere yaklaşık 20 milyar ton karbondioksit, 100 milyon ton kükürt bileşikler, 2 milyon ton kurşun ve diğer zehirli kimyasal bileşikler salınmaktadır. Tüm bu faaliyetlerin insan ve çevre için büyük bir tehlike oluşturabileceği bilinmesine karşın dünyanın bol ve ucuz enerjiye olan ihtiyacının arttığı da bilinen bir gerçektir. Bu nedenle enerji politikalarının belirlenmesinde enerji ve çevre faktörünün birlikte ele alınması gerekmektedir.

Fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan karbondioksit (CO₂) miktarı, ormanların azalmasıyla giderek artmakta, bu nedenle atmosferdeki diğer gazlarla birlikte güneş ışınlarının yansımaları engellemektedir. Böylece, “sera etkisi” oluşmakta ve iklim değişikliklerine neden olmaktadır. Fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan gazlardan biri olan karbon monoksit (CO), vücuttaki oksijen oranını azaltarak ölümlere yol açarken, kükürt dioksit (SO₂) çok sayıda sağlık problemlerine neden olmaktadır. Doğalgazın yanmasıyla ortaya çıkan kokusuz ve gözle görülemeyen azot oksit (NO) ise atmosferde diğer gazlarla etkileşime girerek vücudun bağışıklık sistemini çökertmektedir. Günümüzde yenilenebilir enerji kaynakları da dahil olmak üzere hemen hemen tüm enerji kaynaklarında teknolojik olarak gelişmeler mevcuttur. Enerji bugüne kadar olduğu gibi gelecekte de insanlık için temel bir sorun olma özelliğini sürdürecektir. Bununla birlikte, gelecek yıllarda bugün olduğundan daha fazla enerji sağlayan yenilenebilir enerji kaynaklarına sahip olunması da insanlık için uzak bir ihtimal değildir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemli çevresel etkisi, fosil kaynaklı enerji üretim ve kullanımının sebep olduğu zararın durdurulması olacaktır. Ayrıca, yenilenebilir enerji kaynaklarının sahip olduğu olumlu etkiler, bu kaynakların fosil yakıtlara oranla çevresel açıdan tercih edilmesinin kolay ve yaygınlaşmasının hızlı olmasını sağlayacaktır.

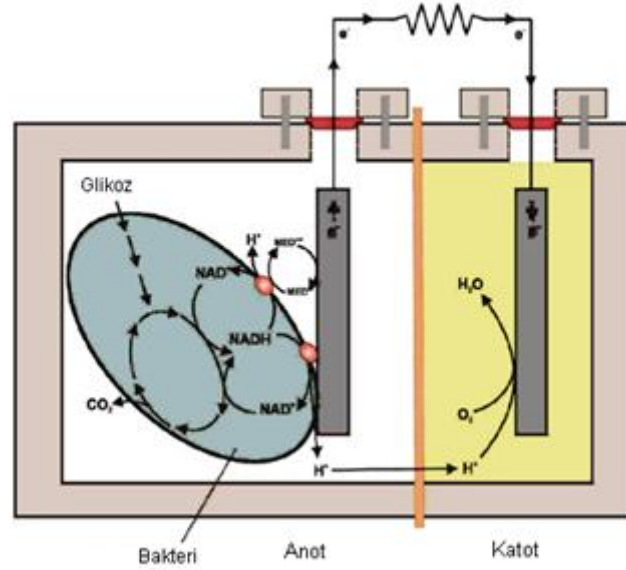
Bu tez çalışmasında, hem atıksu arıtımı hem de alternatif enerji sektöründe kullanılabilecek mikrobiyal yakıt hücrelerinin verimlilikleri incelenmiştir. Bu amaçla, atıksuyu temsilen hazırlanan sentetik atıksu ile kesikli Mikrobiyal Yakıt Hücreleri (MYH) işletilmiş ve elde edilen sonuçlar detaylıca yorumlanmıştır.

2. MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİ

2.1. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerine Genel Bakış

Enerji stoklarımızı ve çevremizi korumak ve yaşam kalitesini düzeltmek için teknolojiden yeterince yararlanmak gereklidir. Arabalar, evler ve enerji santralleri için çok yönlü bir teknolojiye ihtiyaç vardır. Çevreye verilen zararları azaltmaya yardım edebilecek temiz bir teknoloji gereklidir. Bu teknolojilerden biri yakıt hücreleridir. Mikrobiyal yakıt hücresi, biyolojik ve elektrokimyasal süreçleri içeren bir sistemdir. Mikrobiyal yakıt hücresinde, doğada bulunan bakteriyel etkileşimlerin taklit edilmesi ile elektrik akımı üretilmektedir. Yakın zamanda geliştirilen MYH'ler, hala istenen verimde çalıştırılamamaktadır.

MYH'ler proton seçici membran (seçici geçirgen zar) ile ayrılan, katot ve anot olarak bilinen iki bölmeden oluşmaktadır (Şekil 2.1). Anot bölümünde bulunan mikroorganizmalar, organik maddeleri oksitleyerek elektron ve proton (hidrojen) üretirler. Anot bölümünde üretilen elektronlar, bir devre ile katot bölümüne aktarılır. Hidrojen ise proton değiştirici zardan geçerek katot bölümüne ulaşır ve burada oksijen (başka bir elektron alıcısı da olabilir) ile birleşerek suya dönüşür. Kuvvetli bir elektron alıcısı olan O_2 'nin varlığı ve pozitif elektrik yükü oluşturan H^+ sayesinde, anottaki elektronlar katoda doğru çekilir, bu da hat üzerinde elektrik akımını oluşturur. Elektrik enerjisi üretebilmek için, anotun bulunması gerekmektedir. Dolayısıyla, MYH'lerde anot bölümü tamamen anaerobiktir.

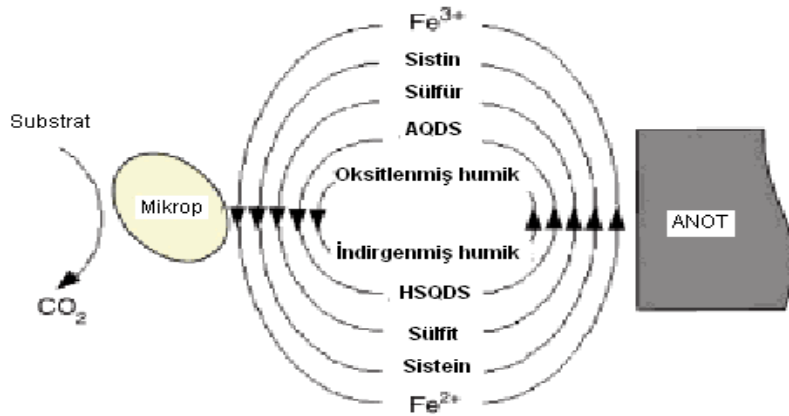


Şekil 2.1. Bir mikrobiyal yakıt hücresinin temel bileşenlerinin şeması (Rabaey, 2005)

Oksijenin su içinde çözülmüş olmasını gerektiren sulu katotların yanı sıra daha fazla güç üreten hava katotları da tasarlanmıştır (Liu ve diğ., 2005; Liu ve Logan 2004; Liu ve diğ., 2004). MYH’de kullanılan anot ve katot elektrotları için birçok farklı malzeme kullanılmıştır. Karbon kumaşı, karbon kağıdı ve grafit çubukları gibi elektrot malzemeleri ilk kullanılan elektrot malzemeleri arasındadır (Bond ve Lovley 2003 ; Rabaey ve diğ., 2003). Daha sonra yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayı grafit elyaf ve grafit granüller gibi çeşitli malzemeler de elektrot olarak kullanılmıştır (Logan ve diğ., 2007; Rabaey ve diğ., 2005; Rabaey ve diğ., 2006). Diğer taraftan, nafion gibi pahalı membranlar, nispeten daha ucuz iyon seçici membranlarla yer değiştirmiştir (Kim ve diğ., 2007; Liu ve Logan 2004). Bir yandan katot bölmesinde elde edilen güç yoğunlukları artırılmaya çalışılırken, bir yandan da su kaybını önleyici ve anot bölmesine oksijen geçişini kontrol edici difüzyon tabakaları geliştirilmiştir (Cheng ve diğ., 2006). Anot bölmesinde medyatör olarak organik ve inorganik bileşiklerin kullanımı sonucu performans artışı görülmüştür (Cheng ve Logan 2007; Lowy ve diğ., 2006; Park ve Zeikus 2003). Anotta grafit fırça ve katotta boru tipli elektronlar kullanılarak atıksu arıtımı için uygun tarzda ölçeklenebilir ve kısmen verimli reaktör konfigürasyonları geliştirilmiştir (Logan, 2005; Logan ve diğ., 2007; Zuo ve diğ., 2007).

2.1.1. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi

Substratlar, tüm biyolojik proseslerde olduğu gibi MYH'lerde de enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Organik atıkların biyoenerjiye ekonomik olarak dönüştürülebilmesi, kullanılan atığın kimyasal ve organik bileşimine bağlıdır. Mikrobiyal yakıt hücresinde kullanılan organik maddenin tipi, konsantrasyonu ve biyolojik olarak parçalanabilirliği elektrik üretimini etkileyen en önemli faktörlerden bazılarıdır. Bu faktörler anot bölgesindeki bakteri çeşitliliği ve kolombik etkinlik üzerinde de etkilidir. Mikrobiyal yakıt hücrelerinde elektrik üretimi için çok sayıda enerji kaynağı kullanılabilir. Bu enerji kaynakları saf bileşikler olduğu gibi, atıksu içerisinde bulunan kompleks organik maddeler de olabilmektedir. MYH'lerde kullanılan basit substratlar kolaylıkla ayrıştırıp sistemin elektrik üretimini artırırken, atıksu gibi kompleks substratlar elektrik üreten aktif mikrobiyal topluluğu tespit etmeye yardımcı olur. Mikrobiyal yakıt hücreleri glikoz, asetat, bütirat, laktat, etanol, sistein ve çöp sızıntı suları gibi çeşitli substratlardan elektrik üretimi için bakterilerin kullanıldığı bir çalışma prensibine sahiptir.

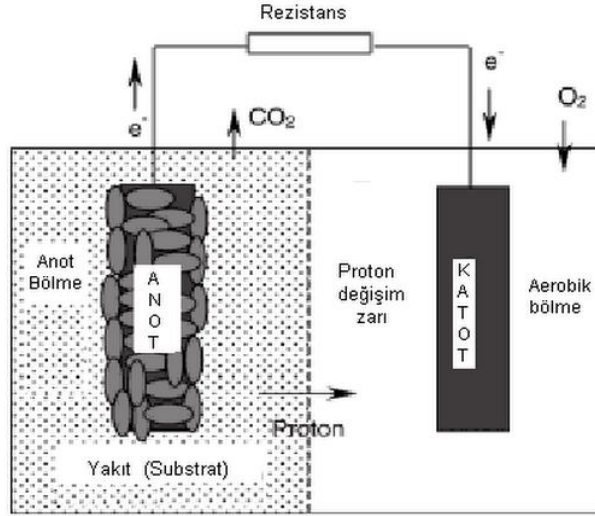


Şekil 2.2. Anot ve mikroorganizma arasındaki elektron transferine yardımcı olan çeşitli bileşikler (Lovley ve diğ., 1996)

Bir organizmanın enerji ihtiyacını karşılamak için, organik molekülleri parçalayarak, karbon bağları arasındaki enerjiyi açığa çıkarma olayı solunum olarak

tanımlanır. Solunumun organizmadan organizmaya farklılık gösteren birçok şekli vardır ve hepsi de karmaşık biyokimyasal reaksiyonlardan meydana gelir. Oksijenli solunum esnasında, yakılacak olan bir organik molekül önce glikoza dönüştürülür. Ardından sitrik asit döngüsüne aktarılır. Bu iki aşama sonunda, glikoz molekülü CO_2 'e kadar parçalanır. Ancak bu işlemler için O_2 kullanılmaz. Gerekli olan oksijen H_2O 'dan karşılanır. Bunun sonucunda, sudan ayrılan elektronlar ve H^+ 'lar NADH gibi moleküller yardımı ile elektron taşıma sistemine götürülürler. Anot bölmesinde oksijen olmadığından elektron taşıma sistemi (ETS)'nin son proteinindeki elektronlar O_2 'ye aktarılamaz. Bu nedenle sistem üzerindeki fazla elektronlar kullanılamaz. Bu aşamada, ortamda bulunan başka bir elektron alıcısı da olmadığından elektronlar anot elektroduna aktarılır. ATP üretimi sırasında hücre içerisine gelen H^+ 'lar, hem O_2 olmadığı için su oluşumuna katılamayacak, hem de ETS durduğu için dışarıya pompalanamayacaktır. Bunun sonucu olarak da, oksijenli solunumla ATP üretimi duracaktır. Oksijenli solunum, normal olarak çalıştığında, hücre dışına pompalanan H^+ 'lar hücreden uzaklaşma fırsatı bulmadan elektriksel hareket kuvveti ile hücre içine geçerler. Ancak, MYH'lerde bu durum sınırlandırıldığı için, H^+ 'lar anot çözeltisi içinde yayılırlar.

Hücre dışına pompalandığı için anot bölmesinde yoğun şekilde bulunan H^+ 'lar, basit yayılma ve elektrik yükü nedeniyle proton değiştirici zardan geçerek katot bölmesine ulaşırlar. H^+ 'ların varlığı da elektronların katot üzerindeki yoğunluğunun artmasına sebep olur. Oksijen yokluğunda, bu durum bir denge oluşana kadar devam eder. Daha önce belirtildiği gibi katot bölmesi oksijenlidir. Elektronlar, kuvvetli bir elektron alıcısı olan O_2 'ye doğru geçer ve bu kompleksin çözeltideki H^+ 'larla birleşmesi sonucu H_2O oluşur. Böylece oksijenli solunumun son basamağı, mikroorganizmanın çok uzağında, katot bölmesinde tamamlanmış olur. Bu durumda, katot bölmesindeki H^+ 'lar tüketilerek yoğunluğu düşürüldüğü için anot bölmesinden katot bölmesine H^+ geçişinin sürekliliği sağlanmış olur. Devrenin sürekliliğinin sağlanması ve katot üzerindeki elektronların oksijene aktarılması ile katotun pozitif yüklü olması sağlanacak ve devreye bir direnç takılması halinde üretilen elektrik enerjisi kullanılabilir hale gelecektir. Anotta biriken elektronların sürekli katoda aktarılmasıyla ETS'deki elektronlar sürekli olarak anot elektroduna gönderilebilir. Böylelikle, oksijensiz ortamda oksijenli solunumun sürekliliği de sağlanmış olur.



Şekil 2.3. Tipik iki bölmeli mikrobiyal yakıt hücresinin sistematik diyagramı (Du ve diğ., 2007)

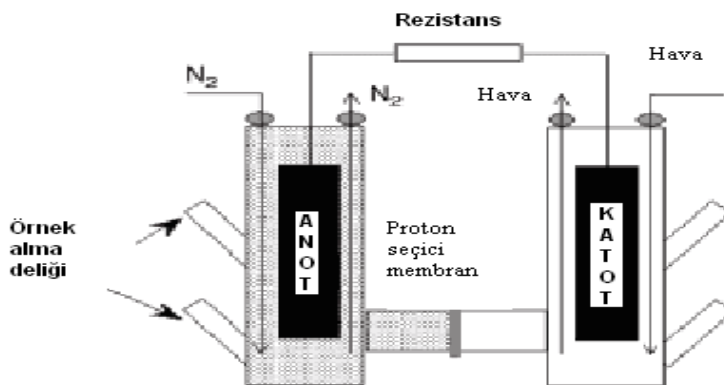
Anot bölgesinde bulunan bakteriler anodofilik olmadıkları sürece, mikroorganizmalar elektronları doğrudan doğruya anota aktaramazlar. Birçok bakterinin yüzeyi iletken olmayan lipid membran bulundurur ve bu nedenle elektronların anota direk olarak transferi engellenmektedir. Bu durumda elektron arabulucuları elektronların anota transferini hızlandırmaktadır (Davis ve Higson, 2007). Oksitlenmiş durumdaki elektron arabulucuları, mikroorganizma membranından elektronları alarak indirgenmiş duruma geçerler. Daha sonra anota giderek elektronları bırakarak kendileri tekrar indirgenmiş duruma geçerek anot sıvısı içinde dağılırlar. Bu döngü, elektron transfer hızını artırarak elektrik üretim verimini de arttırmış olur. İyi bir elektron aracısı aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır (Du ve diğ., 2007) :

- Hücre membranından kolayca geçebilmelidir.
- Elektron transport sisteminden elektronları kolayca alabilmelidir.
- Yüksek elektrot reaksiyon hızına sahip olmalıdır.
- Anot sıvısı içerisinde kolayca çözünabilmelidir.
- Mikroorganizmalar toksik olmamalı ve biyoparçalanabilir olmamalıdır.
- Ucuz olmalıdır.

Bazı sentetik elektron bulucuları; nötral kırmızı, metilen mavisi, tionin (thionine), Fe(III) ve EDTA olarak sıralanabilir. Bazı bakteriler ise, doğal olarak üretilen maddeleri ve hatta mikrobiyal yan ürünleri elektron aracısı olarak kullanabilirler. Hümik asit, sülfat ve tiyosülfat gibi elektron araçları elektronları bakterilerin hücre membranının içerisinden anota transfer edebilmektedir (Du ve diğ., 2007).

MYH ile elektrik enerjisi üretiminde asıl ilerleme ise; bazı bakterilerin elektronları direkt olarak anota transfer edebildiğinin bulunması ile olmuştur (Chaudhuri ve Lovley, 2003). Bu bakteriler, işletimde oldukça kararlı olup yüksek kolombik verime sahiptir. En önemli türlerden bazıları ise; *Geobacteraceae*, *Geobacter* ve *Rhodospirillum rubrum*'dur. Bu bakteriler anodofiller olarak da bilinmekte olup, anot yüzeyi üzerinde biyofilm oluşturarak elektronları anota direkt aktarabilmektedir. Anodofilik bakteriler kullanıldığında, anot son elektron alıcısı olarak görev yapmaktadır.

Literatürde çok çeşitli MYH tipleri ile deneysel çalışmalar yapılmıştır. Genellikle en yaygın kullanılan ise iki bölmeden oluşan H şeklindeki mikrobiyal yakıt hücreleridir (Şekil 2.4). Üniteleri birbirinden ayıran katyon geçiren membran, genellikle NafionTM ya da Ultrex gibi katyon değişim zarından oluşmaktadır (Park ve diğ., 1999; Bond ve diğ., 2002; Logan ve diğ., 2005; Min ve diğ., 2005; Rabaey ve diğ., 2003). Bu tasarımlarda kilit nokta; membranlar protonların geçişine izin verirken, substratın veya katot bölmesindeki elektron alıcısının geçişine izin vermemesidir.



Şekil 2.4. İki bölmeden oluşan H şeklindeki mikrobiyal yakıt hücreleri (Li ve diğ.,2007)

Diğer önemli bir uygulama da tek reaktörlü mikrobiyal yakıt hücreleridir. Bu sistemde, anot ve katot aynı bölme içerisinde olup, bu bölme oksijensizdir. MYH'nin tamamı silindirik olarak tasarlanıp, katot içteki bir silindir şeklindedir ve bu içteki silindirin iç kısmından hava/O₂ geçmektedir (Liu ve Logan, 2004; Cheng ve diğ., 2006). Bu sistemler daha verimsiz olsa da doğrudan hava kullanmak işletme maliyeti açısından önemli bir avantajdır.

2.1.2. Atıksu Arıtımı İçin Mikrobiyal Yakıt Hücresi Teknolojileri

Son yıllarda, mikrobiyal yakıt hücrelerinin pratik olarak kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır. İlk amaç evsel, endüstriyel ve diğer atıkların arıtımı için uygun bir teknoloji geliştirmektir. Atıksudan elde edilen enerji bir şehir için gerekli olan enerjiyi karşılamak için yeterli olmazken, optimum şartlarda çalıştırıldığında bir arıtma tesisini çalıştırabilir. Atıksu arıtma tesislerinin enerji ihtiyacı ve maliyeti göz önünde tutulduğunda sürdürülebilir bir arıtma tesisi işletimi için mikrobiyal yakıt hücreleri cazip gözükmektedir.

2.1.3. Mikrobiyal Yakıt Hücreleri Teknolojisinin Farklı Uygulamaları

Mikrobiyal yakıt hücrelerinin birçok kullanım alanı vardır. Bu kullanım alanlarının en temeli elektrik üretimidir. Hemen hemen her türlü organik madde yakıt hücresini beslemek için kullanılabilir. Bakteriler sudaki atık materyalleri tüketerek tesis için yeterli miktarda elektrik üretebilirler. Su arıtma tesislerinin yanı sıra mikrobiyal yakıt hücreleri doğrudan ekinlerden elektrik elde edilmesi için de kullanılabilirler. Bu durum su yosunu veya geniş çaplı su bitkilerinin bulunduğu platformlarda da kullanıma imkân vermektedir. Ayrıca, mikrobiyal yakıt hücresi teknolojisinin en iyi kullanım alanlarından bir tanesi de yenilenebilir enerji santralleri ile kombine edilerek kullanılabilmesidir. Mediyatörlü yakıt hücrelerinin kullanılması ile hem temiz hem de efektif bir şekilde elektrik üretimi sağlanabilir. Ayrıca temiz enerji kaynakları da düşünüldüğünde son araştırmalar göstermiştir ki yeni mikrobiyal yakıt hücrelerinin kullanımı konvensiyonel hidrojen üretim teknolojilerinden sekiz kat daha fazla hidrojen üretebilmektedir.

Anot elektrodunu deniz sedimentine ve katot elektrodunu su içerisine yerleştirerek sediment içerisindeki organik maddenin bakteriyel ayrışması ile elektrik üretimi ise

mikrobiyal yakıt hücrelerinin diğ er bir uygulama örneğidir. Üretilen elektrik enerjisi geri kazanılabilir enerji kaynağı olarak kullanım için ekonomik olmasa da deniz diplerinde kullanılabilecek cihazlar için yeterli miktarda g   t üretilmektedir. Bu aletler sediment yakıt hücresi olarak bilinmektedir. Aynı zamanda mikrobiyal yakıt hücreleri modifiye edilerek biyolojik ayrıştırma metodu olarak da kullanılabilirler. Bu uygulamalar diğ er uygulamalardan daha az kullanılmaktadır. Mikrobiyal yakıt hücresi kaynaklı teknolojiler sudan nitratın uzaklaştırılması gibi amaçlar içinde kullanılmaktadır.

Biyok t le enerjisinin kullanılması gelecek vaat eden bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Türkiye fosil yakıtlar açısından zengin olmayan, ama tarım açısından zengin bir ülkedir. Yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyok t le, yerel olarak bulunabilmekte ve sürekli olarak temin edilebilmektedir. Dolayısıyla enerjide dışa bağımlılığı bir nebze olarak azaltılabileceğı d ş n l rek, biyok t le kullanımının yaygınlaştırılmasının yararlı olabileceğı bir enerji kaynağıdır.

Her ne kadar mikrobiyal yakıt hücreleri henüz geniş yelpazede kullanılmaya başlanmamış olsa da, sadece 7  m kalınlıkta ve 2 cm uzunlukta olabilirler. Normal kullandığımız pillere karşı üstünlüğü ise standart bir pilde gerektiğı gibi yeniden şarj edilme ihtiyacının olmamasıdır.

2.2. Elektron Transfer Sistemi

Bakterilerin şimdiye kadar elektronları iki mekanizma ile transfer ettikleri bilinmektedir. Bunlardan biri kendi ürettikleri medyat rlerdir. *Pseudomonas aeruginosa* türleri Pycocyanin ve bununla ilgili olan bileşikleri kullanarak üretirler (Rabaey ve diğ., 2005). *Geobacter* ve *Shewanella* gibi bakteri türleri ise elektron transferini herhangi bir taşıyıcı kullanmadan yapmaktadır. Mikrobiyal yakıt hücreleri elektroda direkt elektron transferi sağlayarak çalıştırılırlar ve bu olay değişik tip organik maddelerden sağlanabilmektedir. Enerji kazanımı için Fe(III)' n anaerobik indirgeme metabolizmasının uygulaması alternatif olarak araştırılmaktadır. Bu nedenle, *Geobacter sp.*'nin elektron transfer reaksiyonu enzimatik olarak katalizlenmiş reaksiyonları anlamak için bir model olarak çalışılmaktadır.

2.2.1. Elektrojenler

Mikroorganizmalar elektronları transfer ederek enerji yaşamlarını sürdürür ve çoğalırlar. Solunum sırasında mikroorganizmalar düşük bir redoks potansiyelinde elektronca zengin olan bir substrattan elektronları serbest bırakır ve bu elektronları birçok elektron transfer kompleksliği vasıtası ile son elektron alıcının indirgendiği hücre membranına transfer ederler. Mikroorganizmalar elektronların akışı ile üretilen enerjiyi kullanamazlar. Elektronların akışı membrandan karşı tarafa proton gradyanı oluşturmak için kullanılmaktadır. Membran kompleksi (ATP sentezi), protonların iç kısma doğru akış sayesinde serbest bırakılan enerji, taşıyıcı moleküller üretmek için kullanılır. Bu proton gradyanını oluşturarak elektron verici ve elektron alıcı arasındaki potansiyel farklılık bir proses içerisinde enerjinin üretimi için dönüştürülebilir. Elektron alıcı ve verici arasındaki yüksek potansiyel farklılık, yüksek proton potansiyel farklılığı ve ATP'nin yüksek potansiyel yakıtı olabilir. Mikroorganizmaların solunumu farklı elektron alıcıların büyük bir kısmını kullanabilmektedir. Sırası ile oksijen, nitrat, demir ve mangan oksitler ve sülfattır bu elektron alıcılar arasında sayılabilir. Birçok ortamda, mikroorganizmaların solunum yollarının engellenmesi nedeniyle elektron alıcıların kullanılabilirliği sınırlıdır. Birçok çevre koşullarında fermentasyon organizmaları nadiren çoğalmaktadır. Fermentasyon, ayrışma ürünleri veya organik substratların elektron verici ve aynı zamanda elektron alıcı olarak görev yaptığı ve ATP'nin tekrar üretildiği metabolik bir prosestir. Bu prosesin avantajı fermentasyon organizmalarının, yalnızca solunum yollarını kullanan organizmaları desteklemeyen birçok ortamda gelişebilmeleridir. Fermentasyon organizmaları ayrıştırılmaya hazır monomerler içerisinde polimerik bileşikleri ayrıştırabilme yeteneği olduğu için doğada tüm mikrobiyal prosesler içerisinde önemli bir yere sahiptir. Ayrıca, fermentasyon enerji bakımından solunum sistemleri ile karşılaştırıldığında daha az verimlidir. Glikozun anaerobik ayrışması sırasında 26-38 mol ATP oluşurken glikozun fermentasyonu sırasında yalnızca 1-4 mol ATP oluşmaktadır.

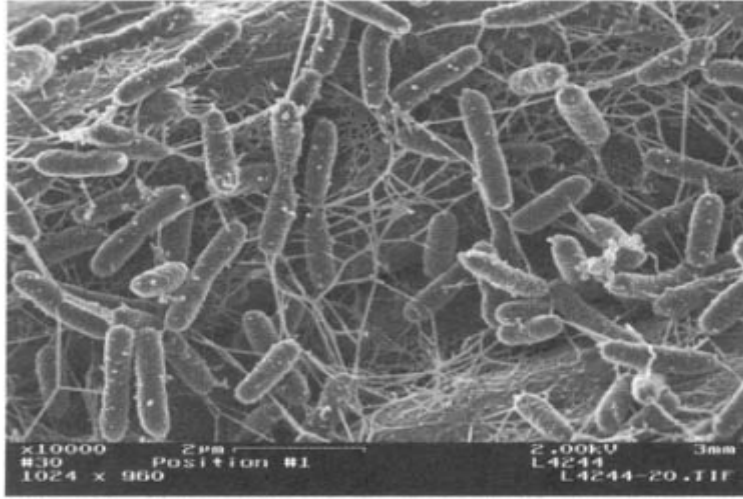
Anaerobikler yerkürenin oluşumundan itibaren metabolizmalarını devam ettirmek için bileşikleri indirgemek amacıyla çeşitli mekanizmalara sahiptirler. Bu mekanizmalar, oksijen gazı içermemektedir. Bu mekanizmalardaki mikroorganizmalar, mikrobiyal yakıt hücresi içerisinde hücre dışı elektronların transferini yapabilen bakteriler olduğu için önemlidirler. Ekzoelektrojenler, ekzoselüler için “ekzo” ve “elektrojenler” elektronları

elektron alıcısı olmadan bir kimyasala ve materyale transfer etme yeteneğine sahiptir. Elektrojenik bakteriler elektronları hücre dışına direkt transfer etme yeteneği bakımından anaerobik bakterilerden farklıdırlar. Bu özellikleri mikrobiyal yakıt hücresi içerisinde görev almasını sağlamaktadır.

Elektrokimyasallar olarak aktif biyofilmler, doğal ortamlarda büyük bir öneme sahiptir. Çoğunlukla metal oksidasyonunda, indirgenmesinde, mineral çözünmesinde, karbon döngüsünde, fosfor ve ağır metallerin kompleksleştirilmesinde ve sorpsiyonunda etkilidirler.

2.2.2 Nanoteller

Gorby ve diğ. (2005), *Geobacter* ve *Shewanella* adı verilen ve “nanoteller” olarak adlandırılan bakterilerin herhangi bir taşıyıcı kullanmadan elektron transferi yaptığını rapor etmişlerdir (Şekil 2.5). Bunların transferi, numunenin çok düz ve iletken bir grafit yüzey üzerine yüklenmesi ve (Pt-Ir) iletken uç ile sabit akım görüntüleme koşulları altında incelenmiştir. Benzer şekilde, Reguera ve diğ. (2007) *G. Sulfurreducens* türünün de elektron transferini sağladığını rapor etmişlerdir. *G. Sulfurreducens* günümüzdeki çalışmalarda seçilen organizmadır. Çünkü bu organizmanın tüm genom dizisi ve genetik sisteminin bu işlem için uygun olduğu bilinmektedir. Bu organizmanın Fe(III)’ü alıp stoplazma içerisinde indirgeyeceği veya elektronları hücre dışındaki Fe(III) minerallerine transfer edip etmeyeceği bilinmemektedir. Bakterilerin herhangi bir taşıyıcı kullanmadan elektron iletim mekanizması, elektron alıcısının noksan olduğu durumlarda katı Fe(III)’e elektron transferini kolaylaştırdığı rapor edilmiştir.



Şekil 2.5. *Shewanella oneidensis* MR-1 tarafından üretilen nanoteller (Gorby ve diğ., 2005)

2.2.3. Medyatörler

Mikrobiyal yakıt hücresi çalışmalarındaki elektrik üretimini arttıran mikroorganizma türlerini tespit etmek için birçok çalışma yapılmıştır. Birçok mikroorganizma organik maddeleri parçalayarak elektron üretme yeteneğine sahiptir. Deniz ortamı, toprak, atıksular, taze su sedimentleri ve aktif çamur bu mikroorganizmaların bol miktarda bulunduğu zengin kaynaklardır. MYH içerisinde bulunan mikroorganizmalar elektrot yüzeyinde biyofilm yapısında veya ortamda serbest halde bulunmaktadır. Anot bölmesinde organik maddelerin ayrıştırılması sonucu oluşan elektronlar elektrot yüzeyine transfer edilirler. Bu olay birkaç mekanizma ile gerçekleşir. Bu mekanizmalar;

- direkt elektron transferi,
- mikrobiyal nano-bağlantılarla elektron transferi,
- çözülmüş elektron taşıyıcılardır.

Bu mekanizmalardan hangisinin etkin olduğu mevcut olan mikroorganizma türü ve biyofilm kalınlığı gibi etkenlere bağlıdır. MYH'nin anot bölgesinde mevcut olan mikroorganizma türleri, aşılama yapılan ortama bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Yapılan çalışmalarda, *Geobacter*, *Shewanella*, *Escherichia coli*, *Clostridium*,

Desulfovibrio, *Desulfuricans* gibi mikroorganizma türlerinin anot bölmesinde bulunabildiği görülmüştür. Bazı mikroorganizma türlerinin, mikrobiyal hücreden elektrotlara direk olarak elektron transferi düşüktür ve elektron transferini arttırmak için ilave olarak elektron medyatörlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Önerilen redoks medyatörleri veya önceki MYH çalışmaları kapsamında kullanılan redoks medyatörler; thionine, resorufin veya metilen mavisidir. Bu bileşiklerin kolayca oksitlenen ve indirgen olması, böylece renk değişikliği indirgenme oranının görsel olarak gözlenmesi gibi avantajları vardır. Ancak birçok kimyasal, stabil ve yeniden elde edilebilir durumda değildir. Yeni araştırmalarda, siyanobakteriyel kültürler kullanılarak fotosentetik MYH'ler için 2,6-dimetil-1,4-bezokinon (DMBQ) veya 2-hidroksi-1,4-naftakinon (HNQ) gibi kinon medyatörleri veya organotrofik kültürler için antrakinin-2,6-disülfonat (AQDS) kullanılmıştır. Medyatörlerin katot bölgesindeki etkileri halen araştırılmaktadır.

2.2.4. Medyatörlerin yokluğunda elektrik üreten elektrojenler

İlk olarak Kim ve diğ. (1999), bir dışsal arabulucu olmadan *Gammaroteobacteria* ve *Shewanella sp* bakterileri tarafından elektrik üretildiğini göstermişlerdir. *Shewanella putrefaciens* ve IR-1 (*Gammaproteobacteria*) türlerinin kullanıldığı laktat beslemeli reaktörlerde düşük de olsa güç oluşumu ($0,01 \text{ mW/m}^2$) gözlenmiştir. Park ve Zeikus (2002), *Shewanella Putrefaciens* türü bakteriden yararlanarak ve bir Mn^{+4} –grafit elektrot ile substrat olarak laktat kullanarak maksimum güç yoğunluğunu $10,2 \text{ mW/m}^2$ (kolombik verimliliği %4) olarak bulmuşlardır. Substrat olarak pirüvat kullanıldığında $9,4 \text{ mW/m}^2$ 'lik güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Glikoz ve asetat kullanımında ise daha düşük güç üretimi gerçekleşmiştir (sırasıyla $1,9$ ve $1,6 \text{ mW/m}^2$). Bir başka çalışmada, *Shewanella Oneidensis* DSP10 kültürü, laktat beslemeli kültür şişesinde büyütüldükten sonra, hücre süspansiyonu küçük bir MYH reaktörüne ($1,2 \text{ cm}^3$) aşılanmıştır (Ringeisen ve diğ., 2006). Bu çalışmada, enerji üretimi oldukça yüksek olmuştur (3 w/m^2 , 500 w/m^3).

Literatürde yapılan çalışmalarda medyatörsüz MYH'lerde *Shewanella*, *Rhodoferrax* ve *Geobacter* gibi bakteri türlerinin medyatörlere ihtiyaç duymadığı belirlenmiştir.

2.2.5. Medyatör üreten elektrojenler

Son zamanlarda elektron transferi ile ilgili önemli avantajları nedeniyle *Shewanella oneidensis*, *S.putrefaciens* veya *Geobacter spp.*'nin saf kültürleri kullanılmıştır. *Geobacter spp.* doğrudan Fe(+3)'ü Fe(+2)'ye indirgeyen, elektron transferini kolaylaştıran, bağlı büyüeyebilen kültürlerdir. *Shewanella* elektron transferini kolaylaştıran dış elektron medyatörlerini ürettiğinden dolayı avantajlıdır. *S.putrefaciens* doğal ve atık suyun her ikisinde bulunabilir. Bundan başka, elektron alıcı bakımından sınırlı koşullar altında *Shewanella* ve diğer bakteriler elektriği ileten protein yapıları olan 'nanoteller'i üretirler. Nanoteller, ortam ve hücre arasında elektron taşınımını artırır.

2.3. MYH'lerinde Aktif Mikrobiyal Türler

MYH'deki elektrokimyasal aktif bakteriler ve bunların biyofilmdeki etkileşimleri tam olarak anlaşılamamıştır. *Geobacter* (Holmes ve diğ., 2004) ve *Shewanella* (Logan ve diğ., 2005) bakterilerinin MYH'de baskın türler olduğu çeşitli çalışmalarla açıklanmıştır. Bakteriler MYH biyofilminde art arda çoğaltılmış, böylelikle sistemin sürekliliği sağlanmıştır. Karışık kültür ile aşılana sistemler, birçok durumda saf kültürlerden daha yüksek enerji yoğunluğu sağlamıştır. Bugüne kadar MYH'de elektrik üretimi için çok sayıda bakteri belirlenmiştir. Bu bakteriler, *Alcaligenes faecalis*, *Brevibacillus agri*, *Enterococcus gallinarum*, *Geobacter sulfur-reducens*, *Geobacter metallireducens*, *Proteobacteria spp.*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *S.putrefaciens*'dir.

Elektrik üreten çeşitli bakterilerin saf kültürleri sadece belli substratları kullanabilmektedir. Örneğin, *Geobacter* türlerinin kullanılabildiği karbon kaynağı asetat gibi basit organik asitler ile sınırlıdır (Chaudhuri ve Lovley, 2003). Karbon kaynağı olarak glikoz ile beslenen *Pseudomonas* türleri, asetat gibi diğer fermentatif ürünleri elektrik üretimi için kullanamaz (Rabaey ve diğ., 2005; Rabaey ve diğ., 2004). *Shewanella* türleri ise laktat ve piruvat gibi sınırlı sayıdaki organik asitleri anaerobik koşullar altında asetata tam olmasa da okside eder ki bu durum elektrik üretim verimini düşürmektedir (Rabaey ve diğ., 2005; Rabaey ve diğ., 2004).

Deniz tortusu, toprak, atık su, temiz su ve aktif çamur MYH’de karşılaşılan mikroorganizmaların bolca bulunduğu zengin kaynaklardır (Niessen ve diğ., 2006; Zhong ve diğ., 2006). Anodik bölmedeki elektron transfer mekanizması MYH sisteminin anahtar konusu olmuştur. Elektron transfer kabiliyetleri yüksek olan *Geobacter*’ler, ilk olarak 1987’de Washington yakınlarındaki bir nehirden alınan örneklerin incelenmesi sonucu bulunmuştur. Massachusetts Üniversitesi’nden Lovley ve diğ., (2006) yer altı sularındaki uranyum kalıntılarının temizlenmesinde kullanılabilecek bakterileri ararken, kaza eseri başka bir amaçla kullanılabilecek bir bakteri keşfettiler. Söz konusu çalışmada, bakteri örnekleri demir içeren ortamda bırakılarak, hangilerinin yaşayıp çoğalabildikleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu deneyler esnasında K.Finneran, *Rhodoferrax ferrireducens* adı verilen bir bakterinin diğerlerinden farklı olduğu gözlenmiş ve bakteriyi yakından tanımak amacıyla Chaudhri deneyler yapmıştır. Bu deneyler sonucunda *R. Ferrireducens* türü bakterinin *Geobacter*’ler gibi elektron transferi yapabildikleri bulunmuştur. Bu bakteriler bulundukları ortama iletken bir elektrot konulduğunda, bu elektrot üzerine tutunarak çoğalmaktadırlar.

Millikan bakterilerin 24 saat boyunca kesintisiz elektrik üretebildiklerini ve bunun küçük elektrikli cihazlara güç sağlayabilecek düzeyde olduğunu açıklamıştır. Bakterilerin daha önce de basit şekerler ya da organik atıkları tüketerek elektrik üretebildikleri bilinmekteydi. Daha önce elektrik üretme yeteneği bilinmeyen *Desulfotobacterium* ailesinden olan bakteriler, kimyasal çözücüler ve PCB gibi en sorunlu atıkları bile parçalayıp zehirsiz hale getiriyorlar. Araştırmacılar bu özellikleri nedeniyle bu bakterilerin bir yandan kirlenmiş geniş alanları temizlerken, bir yandan da elektrik üretebileceklerini belirtmişlerdir.

Tablo 2.1 MYH çalışmalarında yararlanılan mikroorganizma türleri

Mikroplar	Substrat	Uygulamalar
<i>Actinobacillus succinogenes</i>	Glikoz	Elektron alıcısı olarak nötral kırmızı ve thionin kullanımı (Park ve Zieikus, 2000; Park ve Zeikus, 1999; Park ve diğ, 1999)
<i>Aeromonas hydrophila</i>	Asetat	Medyatörsüz MYH (Pham ve diğ., 2003)

<i>Alcaligenes faecalis</i> , <i>Enterococcus gallinarum</i>	Glikoz	MHY ortamından izole edilmiş kültür tarafından üretilen maksimum değer 4.31 W m ⁻² 'dir. (Rabaey, 2004)
<i>Clostridium beijerinckii</i>	Nişasta, glikoz, laktat	Fermentative bacterium (Niessen ve diğ., 2004)
<i>Clostridium butyricum</i>	Nişasta, glikoz, laktat,	Fermentative bacterium (Niessen ve diğ., 2004; Park ve diğ., 2001)
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	Sükroz	Sülfat/sülfid medyatörleri kullanımı (Icropoulos ve diğ., 2005 ; Park ve diğ., 1997)
<i>Erwinia dissolven</i>	Glikoz	Demir şelat bileşikleri kullanımı (Vega ve Fernandez, 1987)
<i>Escherichia coli</i>	Glikoz, sükroz	Metilen mavisi (Schroder ve diğ., 2003, Feropoulos ve diğ., 2005; Grzebyk ve Pozniak, 2005)
<i>Geobacter metallireducens</i>	Asetat	Medyatörsüz MYH Min et al. (2005)
<i>Geobacter sulfurreducens</i>	Asetat	Medyatörsüz MYH (Bond ve Lovley.2003; Bond ve diğ., 2002)
<i>Gluconobacter oxydans</i>	Glikoz	Medyatör (HNQ, thionin) (Lee ve diğ., 2002)
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Glikoz	Elektron alıcı manganez ve mediyatör ise HNQ'dir (Rhoads ve diğ., 2005; Menicucci ve diğ., 2006)
<i>Lactobacillus plantarum</i>	Glikoz	Demir şelat bileşikleri kullanımı (Vega ve fernandez, 1987)
<i>Proteus mirabilis</i>	Glikoz	Thionin kullanımı(Choi ve diğ., 2003; Thurston ve diğ., 1985)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Glikoz	Pyocyanin ve phenazine-I-carboxamide medyatörleri (Rabaey ve diğ., 2006)
<i>Rhodoferrax</i>	Glikoz, sükroz,	Medyatörsüz MYH (Chaudrhuri ve Lovley, 2003;

<i>ferrireducens</i>	maltoz	Liu ve diğ., 2006)
<i>Shewanella oneidensis</i>	Laktat	Anthraquinone-2.6-disülfonat (AQDS) (Ringeisen ve diğ., 2006)
<i>Shewanella putrefaciens</i>	Laktat, pürivat, asetat, glikoz	Medyatörsüz MYH (Kim ve diğ., 1999, Park ve Zeikus, 2002)
<i>Streptococcus lactis</i>	Glikoz	Demir şelat bileşikleri kullanımı (Vega ve fernandez, 1987)

2.4. Mikrobiyal Yakıt Hücre Dizayn Şartları

Bazı araştırmacılar, hava-katotları kullanmayı tercih etmiştir. İlk hava-katot sistemi Sell ve diğ., (1989) tarafından rapor edilmiştir. Diğer araştırmacılar, ferrisiyanit veya permanganat gibi kimyasallarla kimyasal indirgenmeye dayalı katot bölmesinde uygun bakteri türleriyle maksimum güç elde etmişlerdir. Mikrobiyal yakıt hücreleri tasarlanırken yüksek güç ve kolombik verimlilik hedeflenmektedir.

2.4.1 Katot Bölmesinde Hava Kullanımı

Mikrobiyal yakıt hücrelerinde güç üretimini etkileyen faktörler için faydalı, basit ve tek bölmeli hava-katot mikrobiyal yakıt sistemi geliştirilmiştir (Liu ve Logan, 2004). Şekil 2.6’da görülen bu reaktör, çeşitli güç üretimi faktörlerinin denenmesinde yararlı olmuştur. 3 cm çap, 28 mL’lik hacme sahip bu küp reaktörün üst kısmındaki iki açıklık reaktörün kolayca boşaltıp doldurulması için bırakılmıştır. Bunlar oksijen girişini önlemek için kalın tıpalarla kapatılmıştır. Daha sonra başka malzemeler kullanılmasına rağmen ilk testlerde anot karbon kağıdından yapılmıştır. Katot, Pt katalizörünün cm^2 ’si başına 0,5 mg karbon kağıdından tasarlanmıştır. Sistemde, Nafion 117 katyon değişim membranı kullanılmıştır. Katyon değişim membranı, 3 dakika 1780 kPa ve 140 °C’de ısıtılarak katot bölmesine yapııştırılmış ve devre 500-1000 Ω ’luk bir dış dirençle tamamlanmıştır.



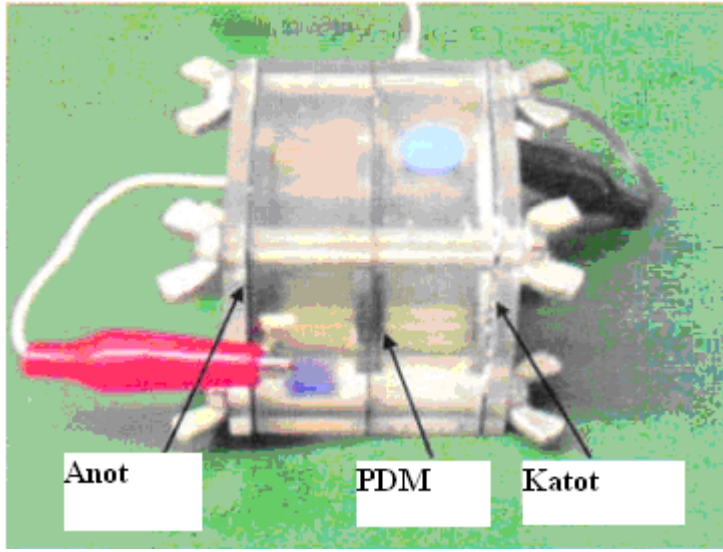
(a)



(b)

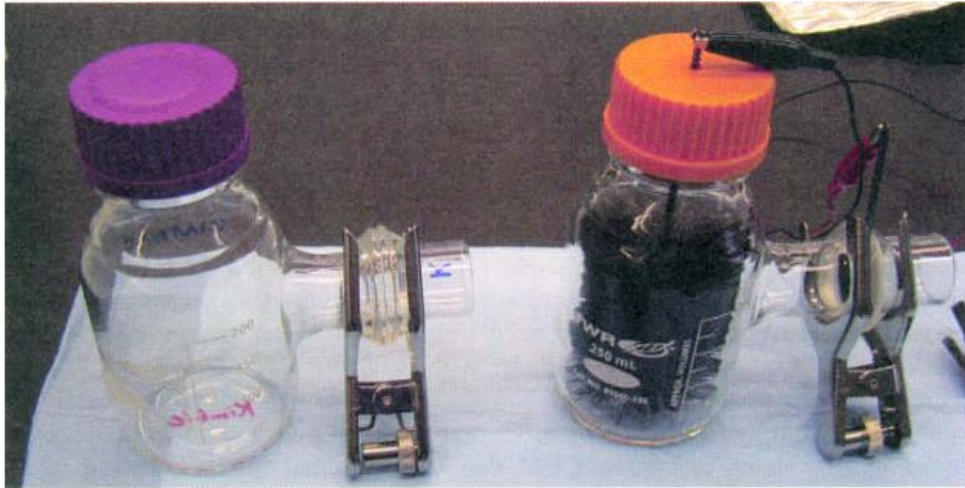
Şekil 2.6. Tek bölmeli hava-katot küp MYH sistemi, (a) Monte edilmiş (b) Monte edilmemiş (Liu ve Logan, 2004)

Kim ve diğ. (2007), Şekil 2.7’de görülen iki bölmeli hava-katot MYH’lerinde farklı membranların etkisini araştırmıştır. Membran eşit iki bölme oluşturacak şekilde reaktörün ortasına yerleştirilmiş, birinci bölmeye substrat ve bakteri topluluğu, ikinci bölmeye sadece tampon çözelti konmuştur. Bu deneyde farklı membran türleri denenmiştir. Anyon değişim membranı (AEM) ile en yüksek güç üretimi gerçekleşmiştir (610 mW/m^2 , $C_E = \% 72$). Nafion membran ile ise 514 mW/m^2 ’lik güç üretilmiştir. Gözenekli karbon kağıt ile kolombik etkinliğin $\% 40$ olduğu durumda, 50 saat içerisinde 8 mW/m^2 güç üretilmiştir. Demir oksit kaplı elektrot kullanıldığı zaman güç ve kolombik etkinlik 30 mW/m^2 ve $\% 80$ olarak gerçekleşmiştir. Elektrot üzerine elektrik üreten biyofilm aşılması yapılarak 40 mW/m^2 ’lik maksimum güç üretilmiştir.



Şekil 2.7. İki bölmeli hava-katot küp MYH reaktörü (Kim ve diğ., 2007)

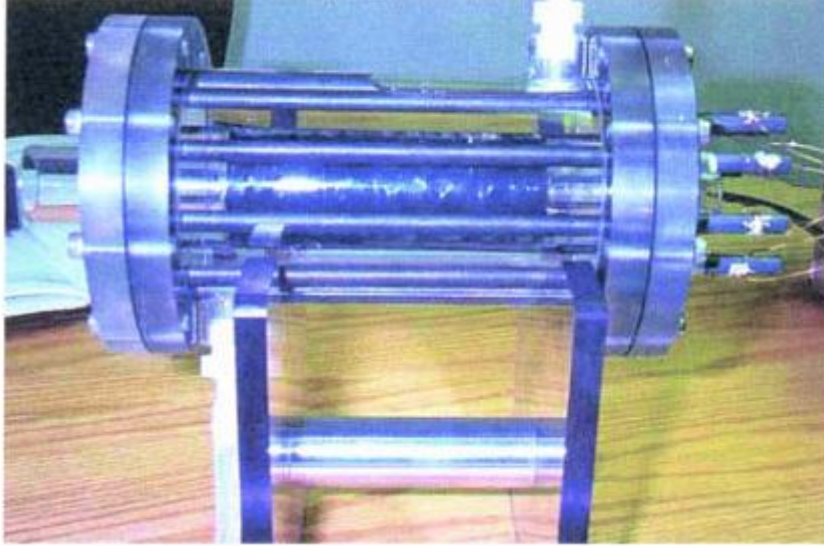
Logan ve diğ. (2007), Şekil 2.8’de görülen tek bölmeli hava-katot şişe tipi reaktör geliştirmiş ve hem saf hem de karışık kültürler için denemişlerdir. Katota oksijen transferini artırmak amacıyla atmosfere açık kolun büyük çapta olmasına dikkat edilmiştir. Bu kısım iç direnci azaltmak amacıyla kısa tutulmuştur.



Şekil 2.8. Tek bölmeli hava-katot şişe reaktörler (Logan ve diğ., 2007).

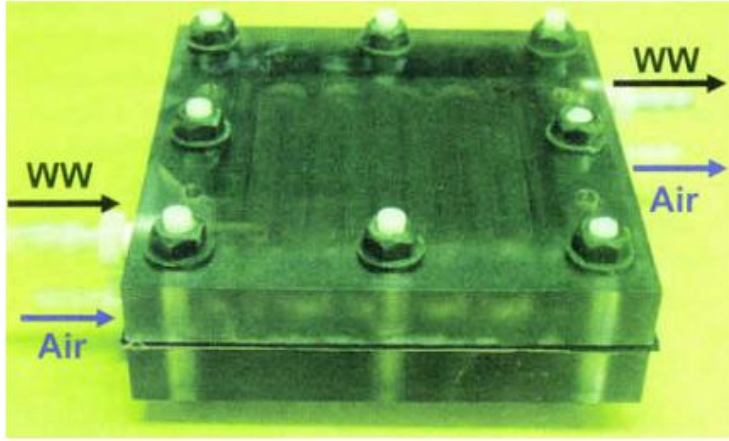
Liu ve diğ. (2004), Şekil 2.9’da görülen boru tipli tek bölmeli hava-katot MYH’yi geliştirmişlerdir. Bu reaktörde, bir akrilik tüpün merkezine katot bölme yerleştirilmiş ve katotun etrafı eşit aralıklı sekiz grafit çubuk ile düzenlenmiştir. Katot bölmede Nafion ısıtılarak karbon kumaşa bastırılmıştır. Sekiz grafit çubuk tek bir tel ile katota bağlanmıştır.

Reaktör % 80 KOİ giderimi ve 26 mW/m^2 ($C_E < \% 12$)'lik güç üretimi sağlamıştır. Güç miktarı hidrolik alıkonma süresi (HRT) ile orantılı olarak üçer saat aralıklarla incelenmiş, besleme miktarı 50 mg/L 'den 220 mg/L 'ye kadar düzenli periyotlarla artırılmış ve küp reaktör ile maksimum güce (28 mW/m^2) ulaşılmıştır.

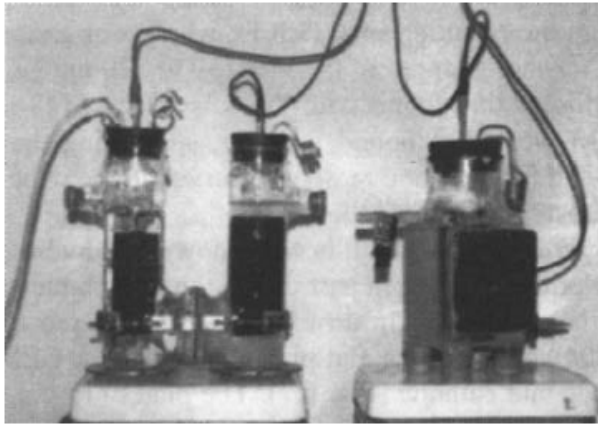


Şekil 2.9. Sekiz grafit anot ve eşmerkezli bir katot tüpüyle tek bölmeli hava-katot MYH (Liu ve diğ., 2004).

Min ve Logan (2004), Şekil 2.10'da görülen MYH'den daha fazla güç üretebilmek amacıyla anot ve katot arasına katyon seçici membran (Nafion) sıkıştırılmış düz levha bir reaktör dizayn etmişlerdir. $0,7 \text{ cm}$ genişlik, $0,4 \text{ cm}$ derinlik, 55 cm^2 toplam yüzey alanı, 22 ml hacimli bu reaktörde KOİ'si 246 mg/l 'lik evsel atıksu kullanılarak 63 mW/m^2 maksimum güç üretilmiştir. Söz konusu MYH'de asetattan 286 mW/m^2 , nişastadan 242 mW/m^2 ve bütirattan 220 mW/m^2 seviyelerinde maksimum güç elde edilmiştir. Glikoz ve nişastanın kolombik etkinliği (% 14 ve % 21) ise asetattan daha düşük olmuştur (% 65).



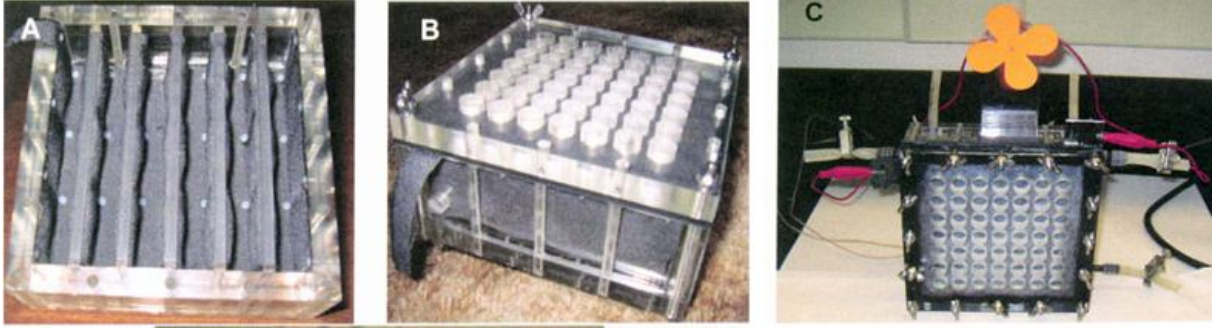
Şekil 2.10. Atıksu ve hava akışına izin veren düz levha MYH reaktörü (Min ve Logan, 2004).



Şekil 2.11. Fe^{+3} grafit katodu (sağda) ve membran yerine gözenekli seramik bir disk (solda) içeren tek bölmeli MYH reaktörü (Park ve Zeikuz, 2003)

Park ve Zeikuz (2003), Şekil 2.11’de görülen Fe^{+3} grafit katodu ile tek bölmeli reaktörde güç üretimini incelemiştir. Mn^{+4} grafiti ve bir arabulucu (nötral kırmızı) ile en yüksek güç üretimi gerçekleştirilmiştir (788 mW/m^2 , 34 W/m^3).

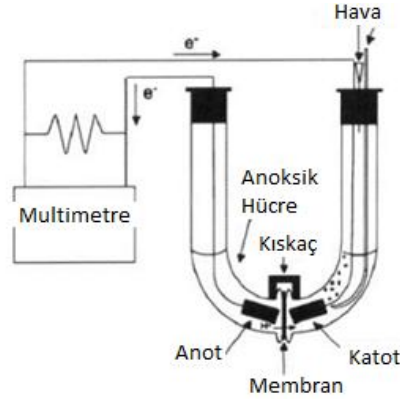
Liu ve diğ. (2007), Şekil 2.12’da görülen diğerlerine oranla daha büyük olan (520 ml) hava-katot MYH’lerde güç üretimini denemiştir. Pt katalizörü ve asetat kullanılarak yapılan bu çalışmada, en yüksek güç üretimi 695 mW/m^2 (22 mW/m^3) olarak rapor edilmiştir.



Şekil 2.12. Daha büyük ölçekli reaktörler (Liu ve diğ., 2007).

2.4.2 Katotta Çözünmüş Oksijen Kullanımı

En basit mikrobiyal yakıt hücresi tasarımı, bir katyon değişim membranı ile ayrılmış iki bölmeden oluşur. Birçok araştırmacı, güç üretimini artırmak için bu sistemi kullanmıştır (Bergel ve diğ., 2005; Bond ve diğ., 2002; Min ve diğ., 2005; Oh ve Logan 2005; Oh ve diğ., 2004). Bu sistemlerde katot bölmesi su ile doludur ve hava ile oksijen kazandırılmıştır. Bundan dolayı, çözünmüş oksijen konsantrasyonu sistemin performansını etkileyebilmektedir (Oh ve diğ., 2004). Anot kısmına gaz verilmesi durumunda (örneğin, oksijen giderimi için azot kullanımı), birçok bakteri bu durumdan olumsuz etkilenebilir. Reaktörde homojenliği sağlamak amacıyla bölmeler bir karıştırıcıyla karıştırılabilir. İki bölmeli reaktörlerde katyon değişim membranı kullanılmayabilir. Örneğin, Min ve diğ. (2005), Şekil 2.13a'da görüldüğü gibi, katyon seçici membran kullanmadan, ağar, tuz, gözenekli kapaklar ve *G.metallireducens* kullanarak yaptıkları çalışmada yüksek iç direnç (19920Ω) nedeniyle üretilen güç miktarı çok az olmuştur (2.2 mW/m^2). Anot ve katot bölmeleri birleştirmek için hortuma da ihtiyaç duyulmayabilir. Örneğin, Şekil 2.13b'de görüldüğü gibi, iki bölme katyon değişim membranı ile ayrılıp birbirlerine doğru bastırılabilir. Millikan ve May (2007), *Desulfitobacterium hatniense* saf kültürü yardımıyla 400 mW/m^2 'lik güç üretmişlerdir.

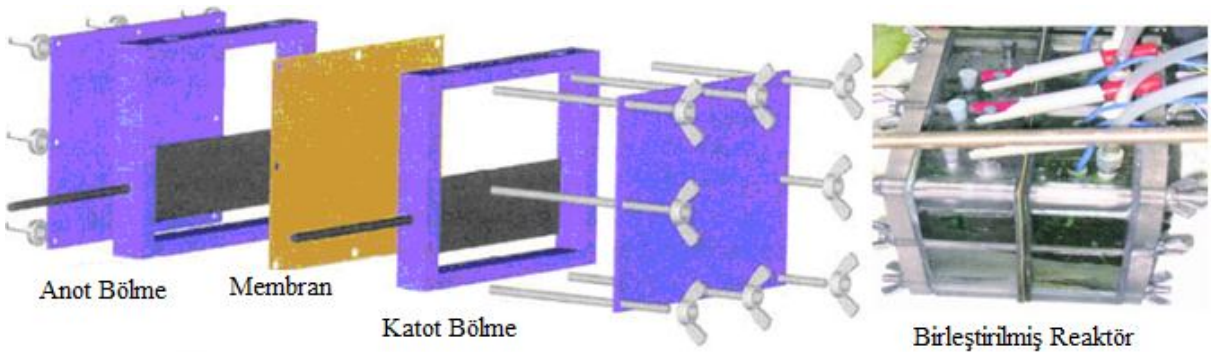


Şekil 2.13. (a) Tuzlu köprü-tip MYH (Min ve diğ., 2005), (b) U şeklinde iki-bölmeli MYH dizaynı (Milliken ve May, 2007).

Böylelikle enerji üretiminin elektrot boyutu, elektrot aralığı, substrat konsantrasyonu, bakteri türü ve daha birçok faktöre bağlı olarak değişebileceği yapılan deneyler sonucunda anlaşılmıştır.

2.4.3 Katotta Çözünür Katolitlerin Kullanımı

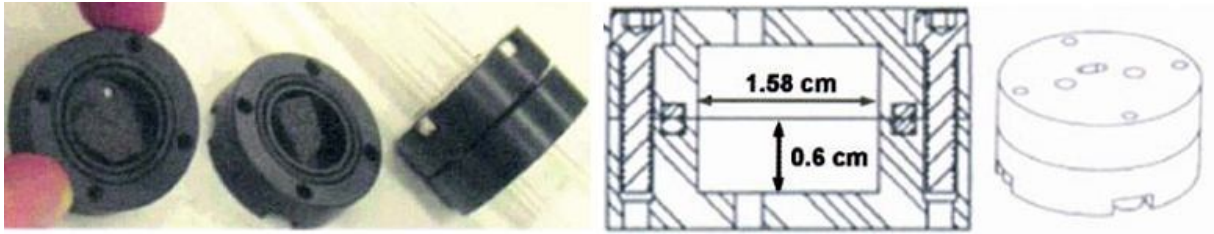
Rabaey ve diğ. (2003), Şekil 2.14’da görülen reaktörü geliştirmişlerdir. Katot bölgesinde katolit olarak ferrosiyanit ve anotta substrat olarak glikoz kullanarak 3600 mW/m^2 (216 W/m^3) güç üretmişlerdir. Elektron transfer verimini arttırmak amacıyla katotta ferrosiyanit kullanılmış ve yüksek güç çıktısı elde etmek için sistemin iç direnci düşük tutulmuştur. Grafit çubuklar, grafit kaplama elektrotlara yerleştirilmiş ve bu materyal, bakteri ve arabulucuların elektron verimini arttırmak için iyi bir seçim olmuştur.



Şekil 2.14. (a) Şematik görünümü (b) Reaktörün çekilmiş fotoğrafı (Rabaey ve diğ., 2003).

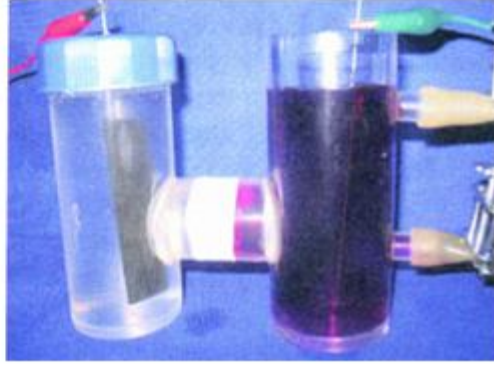
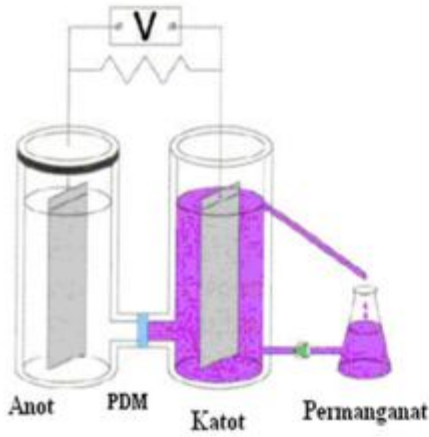
Kullanılan ferrisiyanit çözeltisi ile maksimum güç % 50-80 oranında artmış fakat güç çıktısının (43 mW/m^2) hala düşük olduğu belirlenmiştir (Oh ve diğ., 2004). Zhang ve diğ. (2006), iki bölmeli MYH'lerde katolit olarak ferrisiyanit kullandıklarında, glikoz ile 50 mW/m^2 ve asetat ile 70 mW/m^2 'lik güç elde etmişlerdir.

Ringeisen ve diğ. (2006), Şekil 2.15'de görülen anot ve katot bölmenin her biri 1.2 cm^3 olan küçük bir reaktör dizayn etmişlerdir. *Shewanella oneidensis* DSP10'dan yararlanılmış ve bu süspansiyon 100 mL 'lik erlende laktat ile beslenmiştir. Hücre süspansiyonu MYH reaktörüne pompalanmış ve 10 mW/m^2 'lik güç üretimi gerçekleşmiştir. Dış medyatörlerin ilavesi, güç üretimini % 30-100 oranında arttırmıştır.



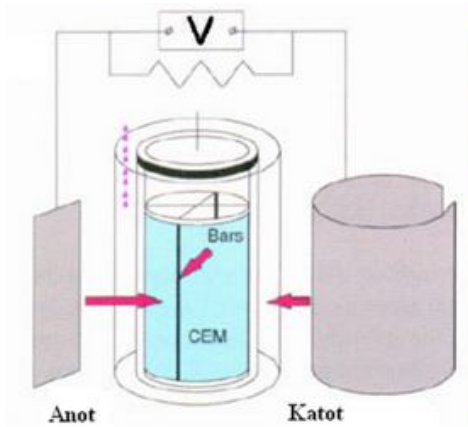
Şekil 2.15. Mini Mikrobiyal Yakıt Hücresi (Ringeisen ve diğ. 2006).

You ve diğ (2006), Şekil 2.16'da görülen iki plastik şişe ile küçük H-tipi reaktör dizayn etmişlerdir. Bu reaktörde elektron alıcısı olarak permanganat kullanmışlardır. Anotta karbon kağıt, katotta karbon kumaş kullanılmıştır. Bu sistem ile 116 mW/m^2 'lik güç üretilmiştir. Bu değer ferrisiyanit ve çözünmüş oksijen kullanılan sistemlerden daha yüksektir. Permanganatın 1.70 V 'lik standart potansiyeli 0.361 V 'lik ferrisiyanit ile kıyaslanmış ve permanganat kullanılan sistemlerdeki yüksek güç çıkışının yüksek katot potansiyelinin bir sonucu olduğu kanaatine varılmıştır.



Şekil 2.16. Katotta elektron alıcısı olarak permanganat kullanılan H-tip MYH (You ve diğ., 2006).

You ve diğ. (2006), diğer bir reaktör sisteminde de permanganat kullanmışlardır (Şekil 2.17). 3.5 cm çapında ve 10 cm yüksekliğinde plastik şişeden oluşan bu reaktörde katyon seçici membran, çubuklar üzerine sıcak bir şekilde bastırılmış ve katot bölme silindirik şekilde şişenin iç tarafına yerleştirilmiştir. Anotta karbon kağıt kullanılmıştır. Bu reaktör permanganat kullanımı ile 3990 mW/m^2 , ferrisiyanit kullanımı ile 1230 mW/m^2 'lik güç üretmiştir. Ayrıca iç direnç ferrisiyanide kıyasla (73Ω) daha az olmuştur (51Ω). Bu çalışmada çözünmüş oksijen kullanılmamıştır. Böylece permanganat, ferrisiyanit ve diğer kimyasal katolitlerin MYH'lerde güç üretimini arttırmak için kullanılabilir olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 2.17. İki Bölmeli Tek Tip MYH reaktörü (You ve diğ., 2006).

2.5. Mikrobiyal Yakıt Hücresinde Kullanılan Malzemeler

Mikrobiyal yakıt hücresi ilk olarak güç üretimi ve kolombik etkinliği maksimize olacak şekilde tasarlanmıştır. Ferrisiyanid ve permanganat gibi yüksek enerjili katotitler, dayanıklı malzemeler ve uygun mikrobiyal topluluk kullanımı, sürdürülebilir ve daha az maliyetli bir sistem için yararlı olacaktır. Gelecekte daha büyük ölçekli reaktörler tasarlamak için kullanılan substratlar, farklı mikroorganizma türleri, iç direnç ve etkileri, elektrot gibi faktörler daha kuvvetli ve pratik malzemeler kullanma açısından yardımcı olmuştur.

MYH'nin temel üç bileşeni: anot, katot ve mevcutsa membrandır. Anot bölmede elektrik üretimi grafit fiber elektrotların kullanımıyla en üst düzeye ulaşmıştır. Membran, anot ve katot bölmeyi birbirinden ayırmak için kullanılır ve anottan farklı olarak katotta katalizöre ihtiyaç olabilir. Ancak son araştırmalar, bu pahalı katalizörler yerine ucuz metal bileşiklerin kullanılması açısından umut vericidir. MYH'lerde bakteriler için hava akışı gerekmez ancak katot havaya ihtiyaç duyar. Farklı materyal kullanımı sistem için avantaj olabileceği gibi dezavantaj da olabilir. Bu nedenle, MYH reaktörü tasarlanırken güç üretimini maksimize eden dayanıklı ve pratik malzemelerin belirlenmesi ilk amaç olmalıdır.

2.5.1 Anot Malzemeleri

Bir mikrobiyal yakıt hücresinde üretilen akım, bakterilerin substratı parçalama yeteneği ve bunun sonucunda meydana gelen elektronları anot elektroduna transfer etme yeteneği ile ilişkilidir. MYH'de kullanılan elektrot tipi, bir MYH'nin verimini doğrudan etkiler. Kullanılan elektrodun birim alanı başına üretilen güç yoğunluğu artmaktadır. Genellikle, MYH'de üretilen güç, kullanılan elektrotun birim alanı başına üretilen miktar şeklinde ifade edilir. Literatürde MYH'de üretilen akım, anot yüzeyinde, birim alanda üretilen akım (mA/cm^2) şeklinde ifade edilir. Mikrobiyal yakıt hücresinde kullanılan başlıca elektrot tipleri grafit, platin, karbon, Cu-Au, titanyum ve paslanmaz çeliktir.

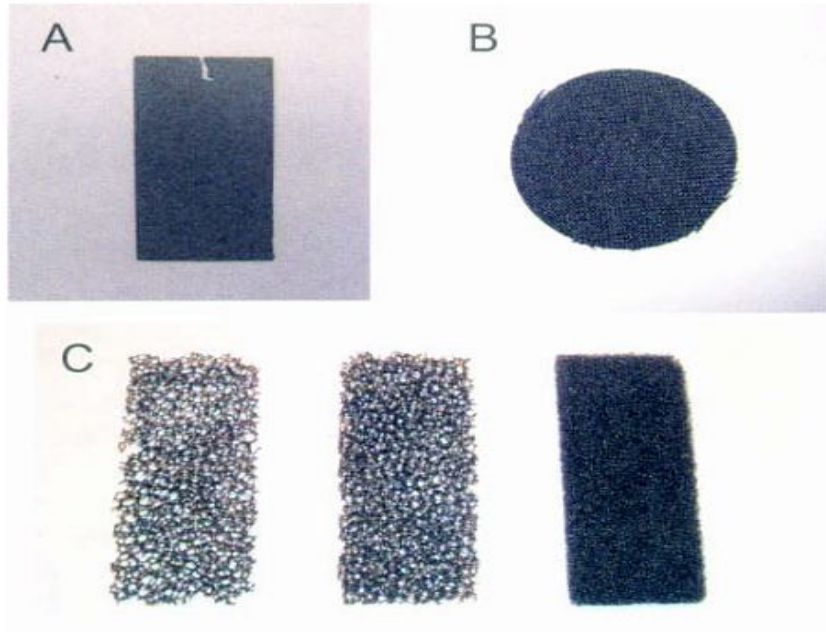
Kullanılan elektrotun şekli, üzerinde biyofilm oluşturabilme özelliği açısından önemlidir. Ayrıca, kütle transferi ve reaksiyon kinetiklerinin elektrot şeklinden etkilendiği belirlenmiştir.

Anot bölmede yüksek derecede iletken, aşındırıcı olmayan, kirlenmeyen (bakteri ile doldurulmadan önce), yüksek spesifik yüzey alanına sahip, ucuz ve pratik malzemeler kullanılmalıdır. Diğer biyofilm reaktörlerinden farklı olarak burada kullanılan malzemenin elektriksel iletkenliği çok önemlidir. Malzeme direncini ölçerek (bir voltmetreyle) basit bir testten geçirme, ilk değerlendirme için yeterli olacaktır. (Örneğin, bakır 0.1 ohm/cm, karbon kağıt 0.8, grafit lifi 1.6, karbon kumaş 2.2). İç direncin yüksek olması bakteriler tarafından üretilen elektronların üretim noktasından toplama noktasına akışı için sorun olabilir. Bu nedenle, yüksek ölçüde elektrik gücüyle iletken ve korozyon malzemeler kullanılmalıdır. Ayrıca bakteri, elektriksel bağlantıyı iyi sağlayabilmeli ve malzemeye bağlanabilmelidir. Bu gibi gereksinimleri karşılamak açısından paslanmaz çelik gibi bazı malzemelerin kullanımı ideal gibi görünürken yüksek enerji üretimi için aynı durumdan söz edilemez. Bu nedenle malzemeler seçilirken iyi bir iletken olmasının yanı sıra elektron transferi ve bakterilerin yeteneğine etkileri açısından da değerlendirilmelidir.

MYH tasarımlarında denenmiş substratlar; glikoz, asetat, laktat, diğer hazırlanmış besiyerleri ve çeşitli atıksuları içerir. Anot malzemesi elektriği ileten, biyo uyumlu ve kimyasal olarak stabil olmalıdır. Katı grafit çubuk veya levhalar, karbon kağıdı ve karbon kumaş; yüksek elektrik iletkenliği, düşük maliyetli olması ve kolay bulunması nedeniyle sıklıkla kullanılır. Grafit, mikrop ve anot arasında elektron transferinin verimliliğini artırmak için platin veya mangan gibi çeşitli bileşikler ile gömülü olabilir. Grafit keçe ve ağ şeklinde camlaşmış karbonun kullanımı mikrobiyal büyüme ve elektron transferi için yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle, yüksek enerji üretimi de sağlayabilir. Yüksek gözeneklilik ve biyofilm büyümesi yanında tıkanmanın azaltılması esastır.

Normalde bir MYH'den enerji üretimi, tipik olarak katı anot veya karbon kağıdı kullanılan tasarımlar için anot yüzey alanı (m^2) esastır. Ezilmiş grafit veya grafit fırça tasarımları için, net anot hacmi veya toplam anot bölmesi hacmi, toplam anot hacmine bağlı olarak enerji yoğunluğu hesaplanabildiğinden anot bölmesinin hacmi önemli olabilir.

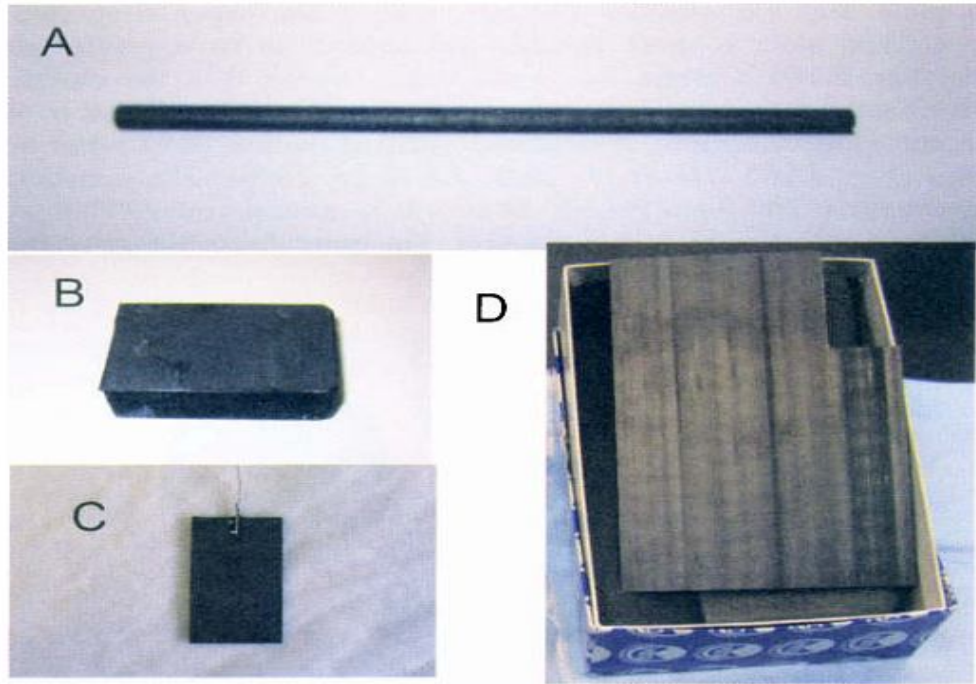
MYH anotta, kağıt, bez ve sünger formunda karbon temelli elektrotların kullanımı çok yaygındır. Bu malzemelerin yüksek iletkenlik ve iyi bir bakteriyel büyüme için uygun olduğu görülmektedir. Karbon kağıt sert ve hafif kırılındır fakat kolayca bir tele bağlanabilir. Bunun için bakır tek kullanılır ancak tel, aşındırıcı bir çözelti içerisinde bırakılmamalıdır (Bu durum bakteriler için toksik olabilir). Paslanmaz çelik veya titanyum telleri de MYH'lerde kullanılabilir. Anotta su geçirmeyen düz karbon kağıdının yaygın uygulamaları mevcuttur. Karbon bez daha esnektir ve karbon kağıdından daha büyük gözeneklere sahiptir. Karbon süngerler, bezlerden daha kalındır ve bu durum daha çok bakteri büyümesi için olanak sağlar. Ancak, MYH çalışmalarında kağıt ve bez kadar yaygın kullanılmamıştır. Camlaştırılabilen ağsı karbonlar (RVC), birkaç çalışmada kullanılmıştır (He ve diğ., 2005; He ve diğ., 2006). Malzemenin iletkenliği 200 S/cm'dir. Oldukça gözenekli olan bu malzemenin en büyük dezavantajı oldukça kırılğan olmasıdır.



Şekil 2.18. MYH anotları için kullanılan karbon malzemeler (a) Karbon kağıdı, (b) Karbon kumaş, (c) Farklı gözenek boyutlarıyla üç farklı tip ağsı camısı karbon (RVC)

Yüzey alanı, düzenleme ve fiyat açısından çok çeşitli grafit malzemeleri mevcuttur. Grafit çubuklar, yüksek derecede iletken olduğu için elektrokimyasal çalışmalarda yoğun bir şekilde kullanılır (Bond ve diğ., 2002; Chaudhri ve Lovley, 2003; Liu ve diğ., 2004; Reimers ve diğ., 2006). Yüksek performansa sahip grafitler, kullanılmadan önce genellikle

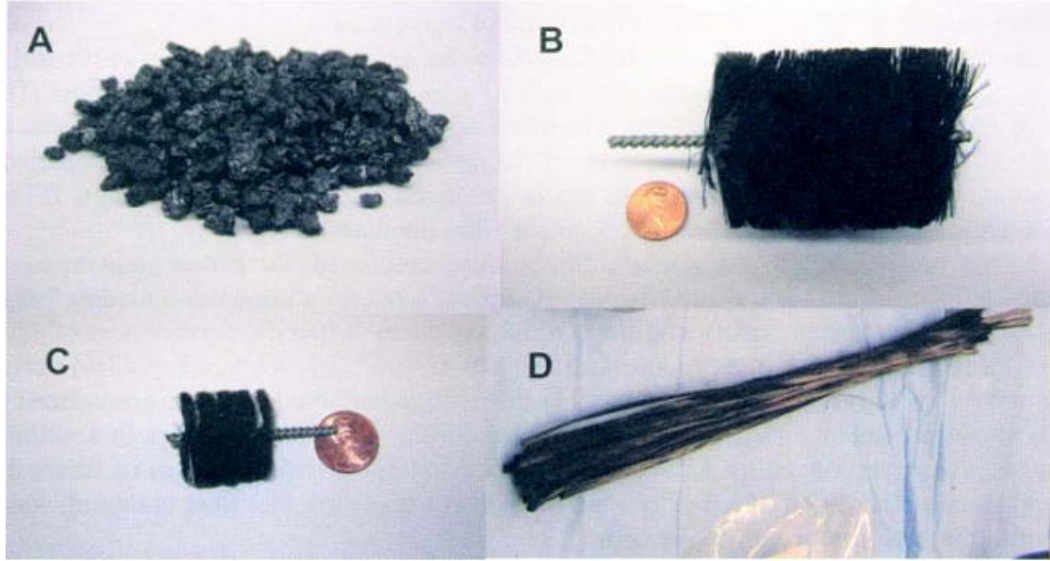
uygun bakteriyel büyüme için zımparalanır. Chaudhri ve Lovley (2003), *Rhodoferrax ferrireducens* bakterilerini kullanarak iki bölmeli MYH için grafit malzemeleri kıyaslamıştır. Yapılan çalışmada, grafit keçenin ($A_{An}= 20 \times 10^{-3} \text{ m}^2$), grafit çubuktan daha fazla akım sağlamıştır ($A_{An}= 6.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$). Fakat bu farklılık, malzemelerden değil yüzey alanından kaynaklanmaktaydı. Yüzey alanı ve hücre kütlesi eşitlendiğinde iki malzeme de eşit akım yoğunluğu oluşturmuştur (28-32 mA/m²).



Şekil 2.19. MYH anotları için kullanılan grafit malzemeler (a) Grafit çubuk, (b) Kalın grafit tabaka, (c) Daha ince grafit tabaka (d) Dörtgen şeklinde kesilmiş grafit elektrot

Farklı kaynaklardan temin edilebilen ve görünümü kalem ucuna benzeyen grafit parçalar, ilk kez Rabaey ve diğ. (2005) tarafından anot malzemesi olarak kullanılmıştır. Şimdiye kadar kullanılan malzemelerin tanecik boyutları $d= 1.5 - 5 \text{ mm}$ çapındadır. Spesifik yüzey alanı $820 - 2700 \text{ m}^2/\text{m}^3$, porozitesi 0.53'tür. Şekil 2.19 (a)'da görülen granül malzemeler iyi bir iletkenidir (0.5 – 1 ohm/granül) ancak granüllerin birbirleriyle elektriksel teması iyi sağlanmalıdır. Tanecik ve yatak gözenekliliğinden yüksek

olmasından dolayı, toplam yüzey alanının küçük bir bölümünde bağlanabilirler (Aelterman ve diğ., 2006; Heilmann ve Logan, 2006; Rabaey ve diğ., 2006).



Şekil 2.20. MYH anotları için kullanılan grafit malzemeler (a) 1.5-5 mm çapında grafit granüller (b) 5 cm çap ve 7 cm uzunluğundaki büyük grafit fırçalar (c) 2.5 cm çap ve 2.5 cm uzunluğundaki daha küçük grafit fırçalar (d) grafit fiber kesitleri

Anotta yüksek spesifik yüzey alanı ve porozite, grafit fırça elektrotlar ile elde edilebilir (Logan ve diğ., 2007). Bu fırçalar, farklı üreticiler tarafından (Örneğin, ZOLTEK) geleneksel fırça makineleri kullanarak karbon liflerinden yapılmış olabilir (Şekil 2.20). Büyük fırçalar, 5 cm çapında, 7 cm uzunluğunda ve % 98 poroziteye sahiptir. Küçük fırçalar 0.22 m² veya 18 m²/m³ yüzey alanına ve % 95 poroziteye sahiptir. Kullanılan malzemenin hacim başına yüzey alanı, reaktörün hacmine göre değişir. Fiberler, 10 µ çap ve 0.020 m² yüzey alanına sahiptir. Tek bölmeli MYH'lerde farklı yüklemelere rağmen büyük grafit fırçalar ve diğer elektrotlar kıyaslanmıştır. Fırçalar ile 4200 m²/m³'lük yüzey alanında 1430 mW/m² (2.3 W/m³, C_E= % 20), karbon kağıt ile 600 mW/m²'lik güç üretimi gerçekleşmiştir (Logan ve diğ., 2007). Küçük fırça elektrotlar ile küp reaktörde yapılan çalışmalarda 2400 mW/m² güç ve 0.82 mA/cm² akım üretilmiştir (C_E= % 40–60) (Logan ve diğ., 2007).

2.5.2. Membran ve Karıştırıcılar

Katyon seçici membranlar MYH'nin en önemli elemanlarından biridir. Membranlar sadece anot ve katot bölmesini ayırmamakta, aynı zamanda elektrik akımı oluşturmak için katot bölmesine doğru sadece protonların geçişine izin vermektedir. İyon değiştiren membranları diğer membranlardan ayıran karakteristik özellikleri, polimer yapısının içinde iyon veya yüklü grupları bulundurmalarıdır. MYH'de anot ve katot bölmelerini birbirinden ayıran katyon geçirgen membran, genellikle nafion ya da ultrex gibi katyon değişim zarından meydana gelmektedir. Katyon seçici membran sistemi bir MYH'nin iç direncini, konsantrasyon polarizasyon kaybını ve MYH'deki güç üretimini etkilemektedir. Nafion membranları proton seçicilik özeliğinin yüksek olması nedeniyle en çok kullanılan membran türleridir. Katyon seçici membranlarda anot bölmesine oksijen kaçıışı ve biyotıkanıklılık gibi problemler oluşabilmektedir. MYH'de anot bölmesine oksijen kaçıışı, anaerobik şartların bozulmasına ve anaerobik mikroorganizmaların inhibe olmasına sebep olacaktır. Katyon seçici membrandan oksijen kaçışını engellemek amacıyla Bond ve Lovley (2004), katot bölmesinde minimum havalandırma yapılmasını önermişlerdir.

Proton seçici membranın esas işlevi oksijenin katotdan anoda geçişini engellerken protonların anottan katoda geçişine izin vermesidir. Membrandan oksijen akışına izin verilmesi anot bölmesinde oksijeni elektron alıcı olarak kullanarak substratın oksitlenmesine sebep olur ve bu olay güç üretim potansiyelinin düşmesine sebep olur. Liu ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda atıksuyun 220 mg/L KOI değerine seyreltildiği çalışmalarda, proton değişim membranlı olarak işletilen tek bölmeli sürekli beslemeli, oksijen geçişinin ihmal edildiği bir MYH'de KOI giderimi 3 saatlik hidrolik bekleme zamanında % 9 dan, 33 saatlik hidrolik bekleme zamanında % 99'a ulaşmıştır. Liu ve Logan (2004), tek bölmeli bir MYH'yi katyon seçici membranlı ve membransız olarak karşılaştırmış ve tek bölmeli bir MYH'de katottan anoda oksijen difüzyon hızını membran kullanılmadığı zamankinden daha yüksek bulmuşlardır (0.187 mg O₂/st membransız vs. 0.05 mg O₂/st membranlı). Ancak, membransız anot içinde difüzyon artışı, güç yoğunluğunu azaltmayabilir. Tek bölmeli bir MYH'den membran çıkarıldığı zaman en yüksek güç yoğunluğu artışı gözlenmiştir. Lui ve Logan (2004), atıksuyu (200 ila 300 mg/L KOI) kullanarak tek bölmeli membransız bir MYH için en yüksek güç yoğunluğunu 28 mW/m²'lik membranlı sisteme kıyasla 146 mW/m² olarak bulmuşlardır. Glikoz ortam

(600 mg/L) kullanıldığında en yüksek güç yoğunluğu membransız 381 mW/m² ve membranlı 173 mW/m²'dir. Ancak, membranlı sistemde çok uzun bir zaman periyodunda (örneğin, glikoz kullanımı için membranlı 95 saat, membransız 10 saat), membransız sistemde ise (membranlı yüzde 40 ila 55, membransız yüzde 10) çok daha düşük kolombik verimde istikrarlı bir gerilim elde edilmiştir. Tasarımcılar membransız MYH için, katot yüzeyinin iç kısmında biyofilm tabakası gelişmiş olduğunu kaydetmiştir. Bu biyofilm anot içine herhangi bir oksijen difüzyonunu tüketir, böylece büyük olasılıkla anot yüzeyinde anaerobik koşullar devam eder. Membransız MYH'de anot içine oksijenin difüzyonu nedeniyle, besin gideriminde artış sağlanmıştır (atıksu örnekleri için membranlı da % 55 KOI, membransız da ise % 75 KOI giderildi). Kolombik verim sonuçları tasarımcıların elinde olmasına rağmen, artan KOI giderimi ve azalan maliyet, atıksu arıtımında kullanılan membransız tek bölmeli MYH işletim sistemleri için daha avantajlıdır. Ancak, membransız güç yoğunluğu artışı anlaşılamamıştır.

Tek bölmeli tasarımlar için karıştırma, güç yoğunluğu üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir. Havalı katotta gerekli hava akımının pasif olması ve anot çözeltisinin karıştırılması ile maksimum güç eldesinin düştüğü bulunmuştur (karıştırılan ve karıştırılmayan için 118 mW/m², 128 mW/m²). Bu etki, anot potansiyelinde artış sonucunda, havalı katotta artan hava akış hızı veya anodun karıştırılmasının artması ile anot içerisinde artan oksijen transferi nedeniyle olabilir. Karıştırma ile kolombik verim düşerken, bu teori gerekli hava akımı için pasif hava akımından daha fazla ve karıştırılan anot bölmesi için karıştırılmayandan daha fazla KOI uzaklaştırıldığı sonucu ile desteklenmektedir.

Proton seçici membran yakıt hücreleri hareketli parça içermemektedir ve bu sebeple aşınmazlar, oldukça sessiz çalışmakta ve herhangi atık ortaya çıkarmamaktadır. Verimlilikleri oldukça yüksektir ve hassas çalışma koşullarında da (90°C'ye ve 600 kPa'a kadar) çalışırlar. Proton seçici membran yakıt hücreleri düşük güç seviyelerinde maksimum verimliliğe ulaşabilmektedirler ve verimlilik gücün arttırılmasıyla lineer olarak azalmaktadır.

Proton değişim membran yakıt hücrelerinin en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimerik membrandır. Yakıt hücreleriyle ilgili yapılan çalışmaların

başında polimerik membranların geliştirilmesi ile ilgili olan çalışmalar yer almaktadır. Günümüzde ticari olarak kullanılan membranların çeşitliliğinin az ve fiyatlarının yüksek olmasından dolayı alternatif membranların geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar oldukça hızlanmıştır. Proton değişim membran yakıt hücrelerinde kullanılan membranların;

- Proton geçirgen olmalı,
- Su, oksijen ve havadaki diğer gazları geçirmemesi,
- Mekanik dayanımının yüksek olması,
- Uzun süreli kullanımda yüksek ısı ve kimyasal dirence sahip olması,
- Teknolojik olarak yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için emniyetli ve ucuz olması gerekmektedir.

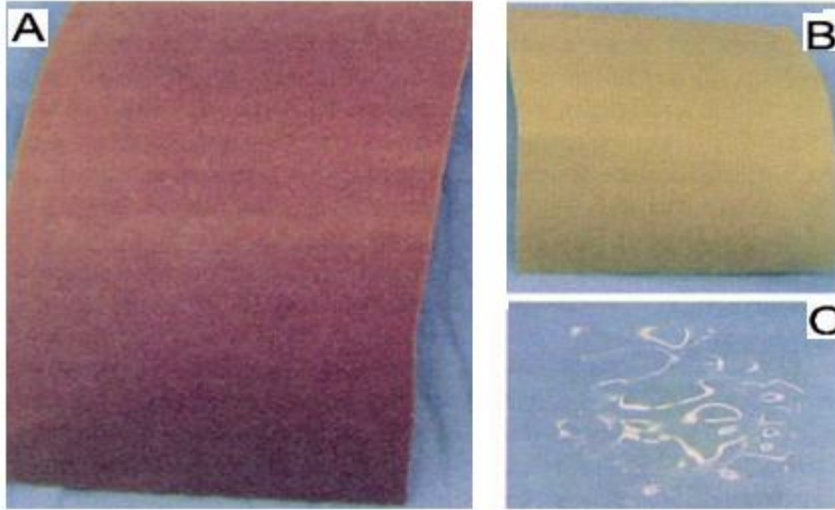
Proton değişim membranlarının yakıt hücrelerinde yüksek verimle çalışabilmeleri için su ile tamamen doyurulmuş olmaları gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda membranın tam doygun olduğu zaman yüksek iyonik iletkenliğe ulaştığı görülmektedir. Ayrıca membran, sisteme verilen diğer kimyasallara karşı dayanıklı olmalı ve onlarla kimyasal tepkimeye girmemelidir. Membran uzun süreli ve sürekli çalışmaya, sistemdeki yüksek sıcaklık ve basınç gibi çalışma koşullarına, mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. Membran sentezinin parasal boyutu göz önünde bulundurulursa; membran için seçilen ve yapıyı oluşturan maddeler ucuz ve kolay sağlanabilir olmalıdır.

Proton değişim membranı yakıt hücrelerinde su transferinin önemi; göç eden iyonların, suyu membranın bir ucundan diğerine taşımasından kaynaklanmaktadır. Bu durum suyun az olduğu bölgelerde daha yüksek dirence sebep olmaktadır. Proton iletkenliğini sağlayan aktif grupların membran bünyesindeki yüksek konsantrasyonu, membranda mekanik zayıflık yaratmaktadır.

Membranın erken bozulması (<1000 saat) genellikle, mekanik gerilmelerin yanı sıra yetersiz veya aşırı nem, oluşan reaktant basıncı ve yüksek sıcaklıktan kaynaklanan membranların yapısal hasarına neden olan çatlama, yırtılma ve delinmeden kaynaklanmaktadır. Ayrıca yaygın olarak kullanılan Nafion membranın yüksek sıcaklıklardaki performansının iyi olmaması alternatif polimer elektrolit membran çalışmalarını hızlandırmıştır.

MYH membranlarının en büyük dezavantajı yüksek maliyeti ve sistem performansını düşürmesidir. Basit bir katyon değişim membranı 80 \$/m² (CMI – 7000) iken, Nafion 400 \$/m²'dir. Bu durum, büyük ölçekli MYH uygulamalarında Nafion kullanımını engelleyecektir. Performansta membranın olumsuz etkisi, genellikle artırılan iç direncin bir sonucudur.

Genellikle MYH'de ölçülen güç yoğunlukları ve $R_{iç}$ değerleri birbiriyle uyumludur. Büyük aralıklı elektrotların test edildiği şişe reaktörlerde $R_{iç}$ değeri yüksektir. Ancak elektrotların daha yakın aralıklı olduğu iki bölmeli küp reaktörlerde iç direnç düşüktür ve güç ile $R_{iç}$ arasındaki ilişki daha net görülebilir.



Şekil 2.21. MYH'lerde kullanılan farklı tür membranlar (a) Katyon seçici membran (CMI-7000), (b) Anyon seçici membran (AMI-7001), (c) Nafion 117

En çok kullanılan katyon seçici membran Nafion'dur. Nafion temelinde (H^+) protonlarını transfer etmek için tasarlanmıştır, fakat çözeltide yüksek konsantrasyona sahip pozitif yüklü türleri de (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) iletebilir (Rozendal ve diğ., 2006). Substratın indirgenmesiyle anotta üretilen protonlar katotta tüketilir. Protonlar anottan katotta yeterli oranda iletilemezse anotta pH azalacak, diğer katyonların geçişi ile katotta yükselecektir. Anottaki pH düşüşü, bakteriyel solunum ve güç üretimini etkiler. İki bölmeli MYH'de pH değişikliği iyi bir tampon çözelti ile telafi edilebilir. Fakat bu durumun enerji üretimi ve biyofilm yapısını ne derece etkileyeceği net değildir.

Membrane International Inc., NJ tarafından üretilen katyon değişim membranı (CMI-7000), genellikle katolit olarak ferrisiyanid kullanarak birçok MYH çalışmasında kullanılmıştır (He ve diğ., 2005; Rabaey ve diğ., 2005, 2006). Bu membran Nafion 117'den (0.046 cm) daha kalın ve serttir. Ayrıca yapısal olarak daha dayanıklıdır. Nafion'un yakıt hücreleri uygulamalarında iyi kimyasal ve fiziksel özellikleri olmasına rağmen onu sınırlayan üç teknik sınırlama vardır:

- Yüksek maliyete sahip olması
- Düşük nem ya da yüksek sıcaklıkta iletkenliğinin düşük olması
- Hücre verimini azaltan yüksek metanol geçirgenliği

Kim ve diğ. (2007), anyon seçici membran kullanarak iki farklı katyon seçici membrandan (Nafion ve CMI-7000) daha fazla güç üretmişlerdir. Membranın her iki tarafındaki bölmelerde fosfat konsantrasyonu izlenmiş ve fosfat anyonlarının membranın diğer tarafına taşındığını rapor etmişlerdir. Yine de pH, katot bölgesinde Nafion kullanımı ile daha fazla artmıştır. Bu gelişmeler MYH performansını artırmak için membran kalitesinin önemini bir kez daha göstermiştir.

İki kutuplu membran, bir anyon ve katyonun seri birleştirilmesinden meydana gelir. Ter Heijne ve diğ. (2006), Fe^{+3} demirin katolit olarak kullanıldığı MYH'lerde katot bölgesinde Fe^{+3} tutabilmek için pH değerini düşük seviyelerde tutmuşlardır. Fakat bu şartlar altında membran kirlenmiştir. Böylece iki kutuplu membran kullanarak, katot bölgesinde düşük, anot bölgesinde ise yaklaşık olarak nötr pH'ı sağlamayı başarmışlardır. % 100 seçici iki kutuplu membran için bir mol asit ve baz çözeltileri ile 0.83 V'un gerekli olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca iki bölme arasındaki pH farklılıklarının -0.21 V'luk düşüşe neden olduğu hesaplanmıştır (ter Heijne ve diğ., 2006).

Proton seçici membran (PDM) yakıt hücreleri düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim elde edilmesi ve saf suyun dışında herhangi bir atık ortaya çıkarmamasından dolayı en çok ilgi çeken yakıt hücresi türüdür. Yüksek güç yoğunluğuna sahip olmaları ve düşük sıcaklıklarda çalışıp, hızlı bir şekilde bu sıcaklık değerine ulaşmaları PDM yakıt hücrelerini cazip hale getirmektedir (Einsla, 2005). MYH'de kullanılan polimer elektrolitin elektriksel olarak yalıtkan olması ve reaktant gazları geçirmemesi gerekmesine rağmen, bazı elektronlar dış devre üzerinden değil de direk membran üzerinden geçebilmektedir.

Bu durum özellikle düşük akım yoğunluklarında çalışırken hücre potansiyeli üzerinde önemli etkiler yapabilmektedir. Hidrojenin katot tarafına difüzenmesi, membran geçirgenliği, membran kalınlığı ve hidrojenin kısmi basıncına bağlıdır (Magnet ve Berger, 1968; Babir ve Gomez, 1996).

1970’li yıllarda Dupont “Nafion” adı verilen ve 10^4 - 10^5 saatlik çalışma ömrüne sahip membranı geliştirmişlerdir. Daha sonraki yıllarda pek çok firma, Nafion’a yakın özelliklerde ticari proton seçici membran üretmeye başlamışlardır. Diğer membran tipleri ile karşılaştırıldığında Nafion’un oldukça yüksek mekanik dayanıklılığı olduğu görülmektedir (Davies, 1997 ; Savaogo, 1998; Walsh, 1993). Bu özelliklerinden dolayı ticari olarak kullanılan membranlar içerisinde en başarılı membrandır (Povrcelly ve Gavach, 1992; Heitner- Wirguim, 1996). Nemli ortamlarda şişme gösteren Nafion’un hidrolik yapısı taramalı elektron mikroskobu ile görülebilmektedir (Yu, 2005).

Kim ve çalışma arkadaşları (2007), iki farklı tip iki bölmeli MYH’de güç üretimi için ultrafiltrasyon membrana karşı üç farklı membranı (Amicon Corp.) test etmişlerdir. Membranın iç direncinin yüksek olduğunu ve diğer membranlara oranla daha az güç ürettiğini bulmuşlardır. İki bölmeli şişe reaktördeki güç üretimi yalnızca 5 mW/m² olmuştur.

Genellikle membranın oksijeni difüze edebildiği bilinir ancak birçok substratın da membranı geçebildiği bir gerçektir. Membran ile kimyasal akı arasındaki kütle transferi, kütle transfer katsayısı kullanarak (k_m) hesaplanabilir:

$$J_m = k_m (c_{An} - c_{Kat}) \dots\dots\dots (2.1)$$

Burada c substrat konsantrasyonudur. Anot (c_{AN}) ve katot (c_{KAT}) ile ifade edilir. Zar içindeki kimyasal difüzyon, D_m , zar kalınlığından (δ_m) hesaplanabilir:

$$D_m = k_m \delta_m \dots\dots\dots (2.2)$$

Farklı kimyasallar için kütle transfer katsayıları, iki bölmeli sistemlerde aynı hacim ve membran kullanılarak deneysel olarak elde edilebilir.

Oksijen gibi bir kimyasal için konsantrasyonu sabit olan bölmelerde kütle denge verimi:

$$V \frac{dc_{An}}{dt} = J_m A_m = k_{Cm} A_m (c_{An} - c_{Kat}) \dots\dots\dots (2.3)$$

V bölmenin sıvı hacmi, A_m membran kesit alanıdır (Kim ve diğ., 2007). Başlangıçta ($t=0$) anot bölgesinde kimyasal olmadığı ve katotta konsantrasyonun her zaman sabit olduğu farz edilir. Bu sınır koşulları katot bölgesindeki kimyasal konsantrasyon fonksiyonu ile bütünleştirilir ve çözüme ulaşılır, veya

$$k_{Cm} = -\frac{v}{A_m t} \ln \left[\frac{(C_{Kat} - c_{An}(t))}{C_{Kat}} \right] \dots\dots\dots (2.4)$$

t 'ye karşı $-\ln c^*$ değerlerini grafiğe geçirerek, kütle transfer katsayısı hesaplanabilir:

$$-\ln c^* = -\frac{k_{Cm} A_m t}{v} \dots\dots\dots (2.5)$$

$$\text{Burada } c^* = [c_{Kat} - (t)c_{an}] / c_{Kat} \dots\dots\dots (2.6)$$

k_{cm} , v ve A_m 'nin bilinen değerleriyle çizilen hattın eğiminden elde edilebilir. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu kütle dengesini etkileyeceğinden ÇO probu kullanılması önemlidir. Bölmelerin birinde sabit konsantrasyon muhafaza edilemezse, hesaplama biraz farklı olacaktır. Örneğin, asetat $c_{Kat,0}$ başlangıç konsantrasyonunda katot bölgesine konulursa, kütle transfer katsayısı:

$$k_{Cm} = -\frac{v}{A_m t} \ln \left[\frac{(c_{Kat,0} - 2c_{An}(t))}{c_{Kat,0}} \right] \dots\dots\dots (2.7)$$

Kim ve diğ. (2007), yukarıdaki kütle denge denklemlerini kullanarak oksijen (k_{om}) ve asetat (k_{am}) için kütle transfer katsayılarını hesaplamışlardır.

Tablo 2.2. MYH testlerinde katyon, anyon ve ultrafiltrasyon membran kullanarak oksijen ve asetat için ölçülen kütle transfer katsayıları ve difüsiteleri

Membran türü	Katyon seçici membran (Nafion)	Katyon seçici membran (CMI)	Anyon seçici membran (AMI)	UF-0.5K	UF-1K	UF-3K
Kalınlık (cm)	0,019	0,046	0,046	0,0265	0.0265	0.0265
$k_{om}(x10^{-4} \text{ cm/s})$	1,3	0,94	0,94	0,19	0.41	0.42
$D_{om}(x10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s})$	2,4	4,3	4,3	0,51	1.1	1.1
$k_{Am}(x10^{-6} \text{ cm/s})$	4,3	1,4	5,5	0,89	16	27
$D_{Am}(x10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s})$	0,82	0,66	2,6	0,24	4.2	7.2

Tablo 2.2’den Nafion’un oksijen geçirgenliğinin en yüksek, diğer üç UF membranının ise çok daha az oksijen geçirgenliğine sahip olduğu görülmektedir. Buna karşılık, UF membranlarının diğer zarlara oranla asetat için oldukça geçirgen olduğu anlaşılmıştır.

2.5.3. Katot Materyalleri

Katot bölme, verimli ve ölçekli bir MYH için belki de en büyük sorundur. Katalizör iletken bir yüzey üzerinde olmalı, hem su hem de elektronlar aynı noktaya ulaşabilmelidir. Oksijen su içinde çözünebilir ve oksijen çözünürlüğü (mol fraksiyon bazında) havadaki 0.21’e kıyasla 4.6×10^{-6} (25 °C)’dir. Nafion gibi proton çözünürlüğü olan membranlarda, düşük pH’da yüksek verim sağlanabilir.

Anot bölmesinde kullanılan malzemeler katotta da kullanılmıştır. Bunlar, karbon kağıdı, bez, grafit, grafit granüller ve fırçalar vb’dir. Katı faz ve sıvı katalizörler, kimyasalların ve malzemelerin kullanılabilirliğini artırarak güç üretimine katkıda bulunurlar.

2.5.3.1 Karbon-temelli katotlar

Genellikle katot bölme için karbon kağıdı öncesinde Pt katalizörü kullanılmıştır (E-Tek, USA, 0.35 mg-Pt/cm²). Tecrübe ve aynı Pt yüklemesi ile ticari olarak imal edilen elektrotlardan daha iyi performans gösteren elektrotlar yapılabilir. Pt katalizörü yapmak için ticari Pt (10 % wt, Pt/C, E-Tek) alınarak kimyasal bağlayıcılar ile karıştırılmalıdır (örneğin, % 5'lik Nafion sıvı solüsyonu) (Cheng ve diğ., 2006). Düzenli bir şekilde elektrota eşit miktarda hamur uygulanır ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında kurumaya bırakılır (Nafion). Cheng ve diğ. (2006) 0.1-2 mg/cm² arası Pt içeriğinin hava-katot MYH'lerde güç yoğunlukları üzerinde etkili olmadığını bulmuşlardır.

Karbona uygulandığı zaman proton, elektron ve oksijen transferine izin verecek katalizörler kullanılmalıdır. Bu nedenle yüksek proton iletkenliği ve oksijen geçirgenliği ile Nafion en çok kullanılan malzemedir. Politetrafloroetilen süspansiyonu (PTFE) gibi malzemeler de kullanılabilir.

Cheng ve diğ. (2006), Nafion yerine %2'lik PTFE çözeltisi kullanarak, 0.5 mg/cm² Pt yüklemesi ile katotları hazırlamış ve 0.5 saat boyunca 350 °C'de kurutmuşlardır. PTFE kullanılan testlerde, olumlu sonuçlar alınmıştır (360 ± 10 mW/m²). Hava-katot MYH'lerde PTFE'ye kıyasla Nafion ile daha fazla güç üretilmiştir (480 ± 20 mW/m²). Yapılan testler, Nafion bağlayıcısı ile yapılan Pt yüklemelerinin (0.1 – 0.5 mg/cm²) sistemde % 19'luk güç düşüşüne neden olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Kasyon seçici membran içermeyen hava-katot MYH'lerde, katot üzerinden yüksek oksijen akışı nedeniyle kolombik verimlilik azalabilir. Bu durum kolombik verimliliğin yanı sıra güç üretimini de etkiler. Cheng ve çalışma arkadaşları, su kaybı ve düşük C_E gibi sorunları önlemek için katotun havayla temas eden kenarına hidrofobik bir kaplama eklemişlerdir.

Katota farklı yüklemeler uygulayarak ek difüzyon tabakası için gerekli malzeme miktarı araştırılmıştır. İlk olarak karbon bazlı katman, karbon tozu (Vulcan XC-72) ve 30 wt % PTFE çözeltisi (mg karbon tozu başına 20 µL) karbon bezin bir kenarına uygulandı. Bu üst tabaka (2.5 mg/cm²) 2 saat oda sıcaklığında, daha sonra 0.5 saat 370 °C’de ısıtıldı. Bu prosedürü takiben, katotun diğer kenarına Pt katalizörü eklendi (0.5 mg/cm²).

Yapılan MYH testlerinde, güç üretiminin 4 DL_S ilavesi ile maksimum seviyeye ulaştığı bulunmuştur (766 mW/m²). Difüzyon tabakası (DL) kullanılmadan yapılan testlerde, muhtemelen yetersiz oksijen transferinin sonucu olarak güç üretimi 536 ± 6 mW/m² olmuştur. Kaplama uygulanmayan katot için oksijen kütle transfer katsayısı 3.3 ×10⁻³ iken, kaplama uygulanan katotta 3.9 ×10⁻³ olarak hesaplanmıştır. Anot odasına düşük oksijen difüzyonu sonucu C_E maksimum % 32’ye kadar çıkmıştır.

İlk olarak Park ve Zeikus (2002), düşük değerli metaller ile karbon-temelli hava-katot MYH’leri denemiştir. Araştırmacılar, demir sülfat (3 % w/w), iyi bir grafit (% 60), kaolin (36 %, demir bağlayıcı olarak) ve nikel klorür (%1)’den oluşan Fe⁺³ katodunu, N₂ gazı altında 12 saat 1100 °C’de pişirmişlerdir. Bu demir katotlar, düz grafit katota kıyasla 3.8 kat daha fazla güç üretmiştir (Park ve Zeikus, 2003).

Zhao ve diğ. (2005), iki farklı geçiş metal katalizörü, demir (II) ftalosiyanın (FePc) veya kobalt tetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP) ile Pt-temelli katotlardan (0.2 mg/cm²) daha fazla güç üretmeyi başarmışlardır. Yüksek akım yoğunluklarının CoTMPP’nin performansı FePc’den daha iyi olmuştur. Her iki malzeme de düşük pH aralığında iyi sonuç vermiştir. E.Coli ile maksimum hacimsel güç yoğunluğu 14 W/m³ olmuştur.

Cheng ve diğ. (2006), CoTMPP katalizörünü kullanarak hava-katot MYH’lerde bir takım testler yapmıştır. Maksimum güç yoğunluğu CoTMPP ile 369 ± 8 mW/m² bulunmuştur. Ancak, benzer şartlarda 0.1 mg-Pt/cm² kullanılan araştırmalarda güç çıkışı daha büyük olmuştur (340 ± 20 mW/m²). Ce değeri % 7.9-16.3 ile Pt katalizörüne benzerdir, güç yoğunlukları ise, katalizör yokluğunda elde edilenlerden 93 ± 13 mW/m² daha büyüktür.

Genellikle bir katalizörün verimliliği aynı yüzey alanına sahip düz karbon elektrotlar için akım veya güç yoğunlukları kıyaslanarak değerlendirilir. Reimers ve diğ. (2006), 1-m uzunluğunda karbon fırça katotlarına sahip olan MYH'lerde deniz tortusu kullanılmıştır. Kaliforniya Monterey kanyonundaki derin bir denizden alınan örnek ile 34 mW/m² güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Karbon fırça katotlar ve magnezyum karışımı anotlar ilk olarak Hasvold ve diğ. (1997) tarafından test edilmiştir. Bu sistem ile 650 kWh (Hasvold ve diğ., 1997) ve 600 W'luk (30 V'de) ilk yüksek düzey güç üretimini gerçekleştirmişlerdir.

MYH'lerde yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik önemli bir husustur. Atıksu arıtmada yeni bir yaklaşım da, ultrafiltrasyon membran kullanarak yüksek yüzey alanı sağlamak olmuştur (180-6800 m²/m³). Zuo ve diğ. (2007), 14.4 mm iç çap (B0125, X-FLOW) ve 0.6 mm et kalınlığı olan ultrafiltrasyon membranlı, iletken grafit boya malzemesi kaplanmış hidrofilik borulu katotu geliştirmişlerdir. Tüpler iletken olması için özel bir grafit boya (ELC E34, Yarı Kolloidal) ile kaplanmıştır. Cheng ve diğ. (2006) ise CoTMPP katalizörünü kullanmıştır. Bu katotlar, 3 cm uzunluğunda kesilmiş tüpler ile küp-MYH'lerde test edilmiştir. Grafit fırça anotlar ($A_{an} = 7700 \text{ m}^2/\text{m}^3$) içine iki tüplü katot reaktör yerleştirilmiş ($A_{kat} = 93 \text{ m}^2/\text{m}^3$) ve 18 W/m³ güç üretimi sağlanmıştır ($C_E = \% 70 - 74$). Bu performans karbon kağıt anot ($A_{an} = 25 \text{ m}^2/\text{m}^3$) ve karbon kağıt katot (Pt katalizörü ile) kullanılan sistemlerden daha yüksektir (8.8 – 9.9 W/ m³). Sürekli akış modundaki iki-katot tüp reaktör ile maksimum 18 W/m³ güç üretilmiş ve % 38 KOI giderimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan testler ile, güç yoğunluğu ve elektriksel iletkenliği artırmada umut verici sonuçlara ulaşılmıştır.

2.5.3.2. Diğer Katotlar ve Katolitler

Katotta oksijen kullanılmadığı takdirde, katalizöre ihtiyaç duyulmaz ve bu nedenle düz karbon katotları kullanılabilir. Birçok farklı sulu katolit kullanılmış, fakat en çok tercih edileni ferrisiyanid olmuştur. Ferrisiyanid gibi katolitlerin en büyük dezavantajı, kimyasal olarak rejenere olmasıdır. 100 mM konsantrasyona sahip potasyum ferrisiyanid anot için kullanılan en yaygın çözeltidir (Park ve Zeikus, 2002; Rabaey ve diğ., 2003). Oh ve çalışma arkadaşları (2002), iki-bölmeli MYH'lerde çözünmüş oksijen karşı ferrisiyanid kullanarak 1.5-1.8 kat daha fazla güç üretmişlerdir. Ancak bu reaktörlerin iç direnci

yüksekti, ayrıca sistem elektrot aralığı ve küçük boyutlu bir katyon seçici membran ile sınırlıydı.

Pt elektrotlar sistem performansını artırmada yararlı fakat büyük ölçekli uygulamalarda yüksek maliyeti nedeniyle pratik değildir. Zamanla Pt elektrotların yüzeyinde oluşan oksit tabakası (PtO) elektrot aktivitesi azaltabilir.

MYH'lerde farklı metallerden yapılan katotlar da test edilmiştir. Metal anot (Mg) kullanılan bir sistemde *Klebsiella pneumoniae* kültürü ve medyatör (2- hidroksi-1, HNQ)'den yararlanılmış ve sistem glikoz ile beslenmiştir (Rhoads ve diğ., 2005). Katot, katı MnO₂'den yapılmıştır. *Leptothrix discophora* SP-6 kültürünün sisteme ilavsi ile Mn⁺², MnO₂'ye okside olmuştur. Bakteriler tarafından Mn oksidasyonunu sağlamak ve yeterli çözünmüş oksijen konsantrasyonu için katot odası havalandırılmıştır. Glikoz kullanılan sistemde maksimum güç 127 mW/m² olmuştur.

Diğer bir uygulama, katotta katalizör olarak bakteri kullanımıdır. Anotta bakteri kullanılarak yapılan testlerde, nitratın *Geobacter metallireducens* tarafından nitrite indirgendiği belirlenmiştir (ter Heijne ve diğ., 2006). Diğer elektrokimyasal testler, bakterilerin bileşikleri indirgediğini fakat bu durumun fazladan bir dış güç gerektirdiğini ortaya koymuştur.

Biyokatotlar için ilk önemli atılım, Clauwaert ve diğ (2007) nitratın katolit olarak kullanılabileceğini göstermesiyle gerçekleşmiştir. Anotta oksitlenen azot ve azot gazına tamamen dönüşen nitrat ile, maksimum 4 W/m³ güç (katot bölme hacmi), 0.214 V hücre voltajı ve 35 A/m³ akım yoğunluğu üretmişlerdir. Reaktör, grafit granüller ile dolu ve bir katyon seçici membran ile ayrılmış iki bölmeli bir boru şeklinde (anot içine katot) dizayn edilmiştir.

Elektrot malzemeleri ve membranların uzun süreli kararlılığı, özel olarak bu yüzeylerde biyofilm oluşumu nedeniyle iyi anlaşılamamıştır. Bu sistemlerin performansı ve güç üretimi, işletim problemleri (besleme, sıcaklık, pH değişimleri) nedeniyle değişebilir. Aelterman ve diğ (2006), iç direnci 6.5'ten 3.9'a azaltarak gücü 3.8 kat artırmışlardır. Yapılan çalışmalarda Pt katalizörü ile iki farklı bağlayıcı malzeme olarak

Nafion veya politetrafloroetilen (PTFE) kullanılmıştır (Cheng ve diğ., 2006). 31 gün süren ve 35 çevrim ile gerçekleşen testlerde, substrat olarak glikoz kullanılmıştır. Maksimum güç yoğunluğu $480 \pm 20 \text{ mW/m}^2$ 'den (ilk üç çevrim) $400 \pm 10 \text{ mW/m}^2$ 'ye (son üç çevrim) azalırken, benzer peryotlarda C_E % 8.9 ± 0.4 'den % 18.6 ± 0.5 olmuştur. Bu durum proton iletiminin ve oksijen difüzyonunun zaman içinde bozulmuş olduğunu göstermiştir. Katotta bir biyofilm gelişimi, anottan katota protonların etkin difüzyonunu azaltabilir.

Membran içeren MYH sistemlerinde membran kirlenmesi kimyasal difüzyonu sınırlayabilir. Bu durum, proton taşıma ve yük transferini veya bölmeler arası substrat ve oksijen difüzyonunu azaltabilir (ter Heijne ve diğ., 2006). Bu sorun katyon seçici membran yerine iki kutuplu bir membran kullanarak çözülmüştür. Diğer laboratuvar çalışmalarında Nafion üzerinde siyah birikimler ve sülfid kokuları belirlenmiştir. Daha büyük ölçekli sistemler için membran kirlenmesinin uzun vadeli etkileri araştırılmalıdır.

2.6. Gerilim Üretimi

Gerilim (elektrik potansiyel farkı, voltaj) elektronları maruz kaldıkları elektrostatik alan kuvvetine karşı hareket ettiren kuvvettir. Bir elektrik alanı içindeki iki nokta arasındaki potansiyel fark olarak da tarif edilir. Doğru akım üreteçleri (piller, aküler ve bunların grupları) genellikle 1.5- 110 V gerilime sahiptirler. Türkiye'de en yüksek gerilime sahip iletim hatları ve transformatörler 380 000 V= 380 kV olup en uzun mesafeli ve en güçlü hatlardır.

Yakıt hücreleri ve piller seri bağlandığında üretilen gerilim artar. Hidrojen yakıt hücreleri daha yüksek voltaj üretmek için ~0.7 V gerilimli tek bir hücrede çalışırlar. Mikrobiyal yakıt hücreleri genel olarak maksimum 0.3-0.7 V çalışma gerilimine ulaşırlar. Dış direnç ($R_{dış}$) ve akım (I), voltajın bir fonksiyonu olarak iki farklı değişkendir. Bu iki değişken arasında kurulacak denklem ile gerilim değeri hesaplanabilir:

$$V=I.R_{dış} \dots\dots\dots (2.8)$$

Bir MYH tarafından oluşturulan gerilim ile kimyasal yakıt hücresini anlamak ya da tahmin etmek çok daha karışıktır. MYH'de karışık kültürlerdeki farklı bakteriler, farklı

potansiyel değerlerde büyüyebilirler. Ayrıca, saf bir kültür için de potansiyel tahmini söz konusu değildir.

2.6.1. Termodinamik değişkenlere dayalı maksimum gerilim

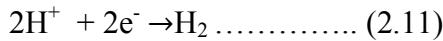
Maksimum elektro motor kuvveti V_{emk} , batarya veya yakıtın herhangi bir tipinde geliştirilerek hesaplanır;

$$V_{emk} = V^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\Pi) \dots \dots \dots (2.9)$$

Burada V^0 , standart hücre elektromotor kuvvetidir. $R=8.31447$ J/mol-K gaz sabiti, T mutlak sıcaklık (K), n elektron transfer sayısı ve $F=96.485$ C/mol Faraday sabitidir. Stokiyometrik katsayı;

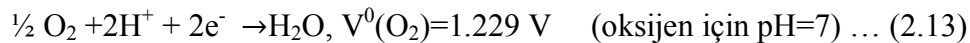
$$\Pi = \frac{[ürünler]^p}{[reaktanlar]^r} \dots \dots \dots (2.10)$$

Hücrelerin stoplazması çoğunlukla pH=7 olduğundan biyolojik sistemlerin potansiyelleri de genellikle nötr pH'a göre ayarlanır. Hidrojen için, (298 K'de)



$$V^{0/} = V^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{H_2}{[H^+]^2} = 0 - \frac{(8.31 \text{ J/mol K}) (298.15 \text{ K})}{(2) (9.65 \times 10^4 \text{ C/mol})} \ln \frac{[1 \text{ bar}]}{[10^{-7} \text{ M}]^2} = - 0.414 \text{ V} \dots (2.12)$$

Hidrojen (H^+/H_2) indirgeyen kimyasallar daha negatif potansiyellere sahipken H^+ ile potansiyelleri artar. Örneğin, H_2 oksijen tarafından oksitlenir. Oksijen için yarı reaksiyon



$$V^{0/} = V^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[O_2]^{1/2}[H^+]^2} = 1.229 - \frac{(8.31 \text{ J/mol K}) (298.15 \text{ K})}{(2) (9.65 \times 10^4 \text{ C/mol})} \ln \frac{[1]}{[0.2]^{1/2}[10^{-7} \text{ M}]^2} = 0.805 \text{ V} \dots (2.14)$$

Tablo 2.3. Farklı anodik ve katodik reaksiyonlar için anot ve katot potansiyeller (298⁰K’de)

Elektrot	Reaksiyon	V ⁰	Koşullar	V ^{0/}
<u>Anot</u>				-0.414
A-1	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.000	pH=7	-0.300
A-2	$2HCO_3^- + 9H^+ + 8e^- \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O$	0.187	$HCO_3^- = 5mM$, $CH_3COO^- = 16.9 mM$, pH=7	-0.296
A-3 (Logan ve diğ., 2006)			$HCO_3^- = 5 mM$, $CH_3COO^- = 5mM$, pH=7	-0.284
A-4 (Ritmann ve McCarty 2001)	$CO_2 + HCO_3^- + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_3COO^- + 3H_2O$	0.130		
A-5 (Rittmana ve McCarty, 2001)	$6CO_2 + 24H^+ + 24e^- \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O$	0.014	pH=7	-0.428
<u>Katot</u>				
C-1 (Logan ve diğ., 2006)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.229	$pO_2 = 0.2$, pH=7	0.805
C-2 (Logan ve diğ., 2006)			$PO_2 = 0.2$, pH=10	0.627
C-3 (Logan ve diğ., 2006)	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.695	$pO_2 = 0.2$, $H_2O_2 = 5mM$, pH=7	0.328
C-4			$pO_2 = 0.2$, $H_2O_2 = 0.22 mM$, pH=7	0.370
C-5 (Logan ve diğ., 2006)	$Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0.361	$Fe(CN)_6^{3-}$ $Fe(CN)_6^{4-}$	0.361
C-6 (Logan ve diğ., 2006)	$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.229	$Mn^{2+} = 5mM$, pH=7	0.470
C-7 (You ve diğ., 2006)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.70	$MnO_4^- 10mM$, pH=3.5	1.385
C-8 (ter Heijne ve diğ., 2006)	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ (düşük pH)	0.77	$Fe^{3+} = Fe^{2+}$, T=303 K (düşük pH) T=303 K (nötr pH)	0.78
C-9 (Madigan ve Martinko 2006)				0.20

Sistemde saf sıvı veya katının faaliyeti sabittir ve burada suyun faaliyeti ile uyum içindedir. Çünkü $V^{0/}(\text{O}_2) > V^{0/}(\text{H}_2)$ 'dir. Voltaj pozitif olduğundan, reaksiyon ekzotermiktir. Bu değişimler Gibbs serbest enerjisi ile ifade edilebilir, ΔG_r^0 ;

$$V^0 = - \frac{\Delta G_r^0}{nF} \dots (2.15)$$

Burada ΔG_r^0 negatif olduğunda reaksiyon ekzotermiktir.

Herhangi bir yakıt hücresi tarafından üretilebilen toplam potansiyel üretilebilen toplam potansiyel, anot ve katot potansiyelleri arasındaki farktır, veya

$$V_{\text{env}} = V_{\text{kat}} - V_{\text{an}}, \text{ pH}=7 \text{ olduğu standart koşullarda; } \dots (2.16)$$

$$V^{0/} = V^{0/}_{\text{kat}} - V^{0/}_{\text{an}} \dots (2.17)$$

Örneğin, oksijenin katotta kullanıldığını ve anotta hidrojen bulunduğunu farz edelim. Koşullar 298 K, 1 bar, pH=7 iken $V^{0/}_{\text{env}} = 0.805 \text{ V} - (-0.414 \text{ V}) = 1.219 \text{ V}$. bir hidrojen yakıt hücresinde, oksijen ve hidrojen için 2 bar, 80 °C civarında $E_{\text{env}} = 1.24 \text{ V}$ gibi daha yüksek potansiyele sahip olacaktır. Normal hidrojen elektrotlar (NHE) tüm potansiyelleri ifade etmede yararlı olurken, deneylerin çoğu Ag/AgCl veya kalomel (değerli bir civa klorür) gibi referans elektrotlar kullanarak gerçekleştirilmiştir.

Anot bölgesinde asetat için,



$V^0 = 0.187 \text{ V}$, 1g/L (16.9 mM) konsantrasyon ve pH=7 civarında, bikarbonat konsantrasyonu

$\text{HCO}_3^- = 5 \text{ mM}$ için;

$$V_{\text{an}} = V^0_{\text{an}} - \frac{RT}{8F} \ln \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^9} \dots (2.19)$$

$$V_{an} = 0.187 - \frac{(8.31 \text{ J/molK})(298.15 \text{ K})}{(8)(9.65 \times 10^4 \text{ C/mol})} \ln \frac{[0.0169]}{(0.005)^2 (10^{-7} \text{ M})^9} = -0.300 \text{ V} \dots\dots(2.20)$$

Katot bölmesinde, oksijen kullanıldığında, katot maksimum potansiyeli $V^{0/} = 0.805 \text{ V}$ 'dur. 1 g/L asetat (16.9 mM) kullanılan ($\text{HCO}^- = 5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 7$) hava-katot MYH'lerde maksimum hücre potansiyeli $V'_{\text{hücre}} = 0.805 \text{ V} - (-0.300 \text{ V}) = 1.105 \text{ V}$. Katota membran'ın (NafionTM) sıcak preslenmesi ile katot potansiyeli azalmaktadır (0.226 V).

Araştırmalar ferrisiyanid kullanılan testlerde oksijene göre daha fazla güç üretildiğini göstermiştir (ter Heijne ve diğ., 2006; You ve diğ., 2006). Oh ve Logan (2006) iki-bölmeli sistemlerde üretilen güç yoğunluğunun yüksek iç direnç nedeniyle düşük olmasına rağmen, ferrisiyanid kullanılan sulu katotlarda 1.5-1.8 kat gücü artırdığını bulmuşlardır. Rabaey ve çalışma arkadaşları (2004) katolit olarak ferrisiyanid kullanarak en yüksek güç yoğunluğuna ulaşmışlardır (4.1 W/m^2 , anot yüzey alanı).

2.6.2. Anot ve enzim potansiyelleri

NADH düzeyleri farklı bakterilerin kullanılması ile değişebilir. Leonard ve çalışma arkadaşları (1996), aerobik şartlar altında glikoz kullanarak ve E.Coli'den yararlanarak NADH/NAD^+ oranını 0.094, anaerobik koşullarda 0.22 olarak bulmuştur. Clostridium kluyveri kullanılan sabit koşullarda bu oran 0.27 olmuştur. C.acetobutylicum kullanılan beş farklı çalışmada bu oran 0.1-0.79 arasında değişmiştir.

2.6.3. Fermentatif bakteriler tarafından voltaj üretimi

Clostridia gibi bakteriler, hidrojene, ferrodoksin ve enzimler gibi NADH 'tan daha negatif redoks potansiyele sahip bileşikler kullanabilirler. Bu koşullar altında, enzim/hidrojen çifti, standart koşulların, veya $V_{emk} = -0.421 \text{ V} - (-0.480 \text{ V}) = 0.059 \text{ V}$ 'un altında olsa bile kullanışlı olabilmektedir. Açıkçası, partikül ferrodoksinin okside ve azalan formlarının nisbi konsantrasyonunu ayarlamak, termodinamik olarak elverişsiz hale gelmesinden önce hidrojenin farklı düzeylerde birikmesine imkan verecektir. Hidrojenin üretiminin yanında, yüksek kısmi basınçlarda birikebildiği bulunmuş, fakat hidrojen birikiminin hidrojen üretimini yavaşlattığı da gözlenmiştir. Sürekli olarak serbest hidrojen

basıncı veya vakum ve gaz kıvılcımı yoluyla kısmi hidrojen azaltılması hidrojen üretimini de arttırır (Logan ve diğ., 2002). NADH'tan 10^{-2} seviyesinde düşük konsantrasyonda H_2 elde etmek için elektrik potansiyeli $V_{emk} = -0.296 \text{ V} - (-0.320 \text{ V}) = 0.024 \text{ V}$ 'dir.

Elektronlar direkt olarak NADH'tan, ve bir ferrodoksenden veya gidip gelen elektronlardan transfer olduğunda, sistemde hidrojen gazı birikimi gerçekleşemeyecektir. Böylelikle H_2 birikimiyle fermentatif organizmaların metabolizmalarının inhibisyonunu tamamen önlemek mümkün olurdu. Dahası, metan oluşturmak için CO_2 'i indirgeyen, metanojen gibi mikroorganizmaların yüksek potansiyelden elektron transferi ayrıca bu mikroorganizmaya direkt olarak enerji sağlama avantajını verecektir. Böylelikle, bu iki mikroorganizma arasında avantajlı bir işbirliği olabilirdi. Benzer tarzda iyi bilinen türler arası hidrojen transferi gibi, şimdiye kadar fermentatif bakterilerin türler arası elektron transferine gerçekleştirmesi için çeşitli deneyler yapılmıştır. *Pelotomaculum thermopropionicum* ve *Methanothermobacter thermoautotrophicus* arasında gözlenen iletken uzantılar yapılan ilk gözlemlerdir (Gorby ve diğ., 2006), fakat elektron transferinin sadece elektron transfer potansiyeli için meydana geldiği kesin bir bilgi değildir. *P. Thermopropionicum* tarafından gerçekleştirilen hidrojen üretimi esnasında ortaya konulan konsantrasyon eğiminin avantajını elde etmek için iki mikrobu yeterince yakın tutma vasıtasıyla bu gibi uzantıların neden faydalı olabileceğine dair bu karışık bakteri kültürü hakkında bir bilgi sunmuştur. Türler arası elektron transferinin potansiyeli içbir MFC'de elektrik üretimi sağlayabilen *Clostridium butyricum* ile yakın ilişkiye sahip EG3'leri izole edebildiği gözlenmiştir (Park ve diğ., 2001). Bu sonuç fermentatif bakterilerin demir azaltıcı olabileceği ve MYH'de elektrik üretebileceği konusunda umut vericidir. Bu tür bakteriler muhtemelen türler arası elektron transferini de sağlayabilirler.

Tablo 2.4. Farklı bakteriler tarafından kullanılan birkaç ferrodoksinin özellikleri (T = 303 K, pH = 7) (Gottschalk 1986)

Mikroorganizma	Moleküler ağırlık ($\times 10^{-3}$)	V_0'
Clostridium pasteurianum	6	– 0.390
C.acidiurici	6	– 0.430
Chromatium vinosum	10	– 0.480
Desulfo vibrio gigas	18	– 0.455
Escherichia coli	12	– 0.380
Azotobacter vinelandii	21	– 0.225

2.7 Güç Üretimi

Laboratuar ölçekli çalışmalarda MYH'ler ile elde edilen güç üretimi henüz çok düşük değerlerdedir ($0.3-0.7 \text{ W/m}^2$). MYH'ler için pratik kullanım alanları ve mevcut gücü artırmaya yönelik çalışmalar devam etmektedir.

2.7.1 Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde Elde Edilen Güç Üretiminin Hesabı

Dış rezistansa karşı olan direnç veya MYH içerisindeki yük multimetre ile ölçülebilir. Voltaj ölçümleri ohm kanunları kullanılarak akım değerlerine dönüştürülür:

$$V=I.R \dots\dots\dots (2.21)$$

Burada V = Voltaj, V

I = Akım, A

R = Direnç, Ω

Bir MYH'den elde edilen güç aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$P = IV \dots\dots\dots (2.22)$$

Burada $P = \text{Güç, W}$

Güç yoğunluğu, kullanılan MYH'deki anot yüzey alanı ve anot bölmesinin hacmi ile bağlantılıdır. Güç yoğunluğu anot yüzey alanı kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$P_{DA} = IV/A_A \dots\dots (2.23)$$

Burada P_{DA} = Alan tabanlı güç yoğunluğudur, W/m^2 ; ve A_A = Anot yüzey alanı, m^2 .

Güç yoğunluğu toplam veya net anot bölmesinin hacmi kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$P_{DV} = IV/V \dots\dots\dots (2.24)$$

Burada, P_{DV} = Hacme bağlı olarak güç yoğunluğu, W/m^3 ve V = anot bölmesinin hacmi, L veya m^3 .

Bir MFC'nin verimi genellikle kolombik etkinlik olarak ifade edilir. Kolombik etkinlik (E_c) iki yöntemle hesaplanır. Birincisi, E_c eğer tüm substrat oksitleniyorsa üretilecek olan teorik maksimum kolombların anota transfer edilen kolomblara oranıdır. Kesikli reaktörler için anoda transfer edilen ve üretilen enerjinin kolombları (C_p) zamana karşı eğimin altındaki alanın integrali ile hesaplanabilir. Genellikle, bu basit bir şekilde aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$C_p = I.t \dots\dots\dots(2.25)$$

Burada;

t = dengeli voltaj çıkışının olduğu zaman, olarak ifade edilir.

Sürekli olarak çalıştırılan reaktörler için, kararlı halde üretilen C_p aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$C_p = I \cdot \tau \dots\dots\dots(2.26)$$

Burada;

τ = Anot bölmesindeki hidrolik bekleme zamanı, s.

Özel bir substrattan transfer edilecek teorik maksimum kolomblar (C_{max}) aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$C_{max} = FbMV = FbDV / MW \dots\dots\dots(2.27)$$

Burada;

F = Faraday sabiti, 96,485 C/ elektronların molü.

b = Giderilen her bir mol substrat için kullanılabilir elektronların molü.

M = Substrat konsantrasyonu, mol/L

S = Substrat konsantrasyonu, g/L

MW = Substratın moleküler ağırlığı.

Kolombik etkinlik (E_c) aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$E_c = C_p / C_{Max} \cdot 100\% \dots\dots\dots(2.28)$$

Örneğin, MYH içerisinde kullanılan substrat 5 g/L glikoz içeriyorsa, $b_{gli} = 24$ mol elektron/ mol glikoz, $MW_{gli} = 180$ g/mol, ve $S_{gli} = 5$ g/L. 0,1 L'lik bir anot bölmesi için, teorik maksimum kolomb 6566 C üretilebilir. Eğer besin endüstrisi veya kentsel atıksu gibi tanımlanmayan bir substrat kullanılıyorsa, substrat konsantrasyonu KOI olarak ifade edilir, ve substratın ve her molü için transfer edilen elektronların oranı ve substrat içerisindeki bileşiğin moleküler ağırlığı genellikle bilinmez. Elektron dengesi ile, transfer edilen elektronların bir molü 8 g KOI'ye eşdeğerdir. Bu nedenle, basitleştirilmiş formül organik substrat konsantrasyonlarını tanımlamak için KOI'nin kullanıldığı tanımlanabilen veya tanımlanamayan substratların tümü için C_{max} 'ı hesaplamak için basitleştirilmiş formül kullanılabilir:

$$C_{max} = Ff S_{COD} V \dots\dots\dots(2.29)$$

Burada;

$F = 1$ mol elektronun faktörü/ 8 g KOI; ve

S_{COD} = Substrat konsantrasyonu, g KOI /L.

E_c 'yi hesaplamak için ikinci yol, kolombik etkinlik üretilen kolombların, sistemden uzaklaştırılan substratın miktarına bağlı olarak geri kazanılabilir kolomblara oranı olarak tanımlanabilir. Bu durumda C_{max} :

$$C_{max} = Fb\Delta S_{COD}/MW \quad (\text{tanımlanmış substrat için})$$

$$C_{max} = Fb\Delta S_{COD}/MW \quad (\text{tanımlanmamış substrat için})$$

MYH'nin performansını değerlendirmek için önemli bir faktör, enerji geri kazanımıdır. Tüm enerji verimi, ϵ_c , ilave edilen zaman aralığındaki organik substratın yanması ile ortaya çıkan ısıнын o zaman aralığında (t) üretilen güce oranıdır, aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\epsilon_c = \int_0^1 \frac{VI dt}{\Delta H m_{ilave}} \dots\dots\dots(2.30)$$

Burada;

ΔH = Yanma ısısı, J/mol; ve m_{ilave} = ilave edilen substratın molü.

Ayrıca, ΔH atıksu gibi karışık kültürler için bilinmemektedir. Saf kültürlerin kullanıldığı MYH'ler için ifade edilen enerji verimleri, diğer enerji prosesleri ile karşılaştırıldıklarında daha uygundur (Metanın ısısal dönüşümü için $\epsilon_c < 40$ yüzde olarak daha azdır).

Liu ve Logan kesikli olarak işletilen, anot yüzey alanı $7.065 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, anot bölmesinin hacmi 0.028L, 1000 Ω dirence sahip olan, katyon seçici membranlı ve membransız, 0.6g/L glikoz içeren ortamda hava-katot olarak dizayn edilen tek bölmeli MFC'nin performansını değerlendirmişlerdir. Membran kullanılan deneylerde voltaj üretimi hızlı bir şekilde 0.35 V'a kadar yükselmiştir ve 95 saat boyunca yavaş yavaş 0.25 V'a kadar düşmüştür ve ortalama 0.30 V olmuştur. Membran kullanılmayan testlerde,

maksimum voltaj aniden 0.52 V'a çıkmış ve sonra 15 saatten sonra hızlı bir şekilde <0.04 V olmuştur. Membranlı ve membransız, glikoz deneyleri için basit güç hesaplamaları ve membranlı oksijen difüzyon hızı aşağıdaki gibidir:

2.7.2. Membran kullanılan MYH İçin Pik Güç Yoğunluğunun Hesabı

$$I = V/R_{Pik} \quad I = 0.35 \text{ V}/1000\Omega = 0.35 \times 10^{-3} \text{ A} \dots\dots\dots (2.31)$$

$$P_{DA} = IV/A_A = 0.35 \times 10^{-3} \text{ A} \times 0.35 \text{ V}/7.065 \times 10^{-4} \text{ m}^2 = 173 \text{ mW/m}^2 \dots\dots\dots (2.32)$$

$$P_{DV} = IV/V = 0.35 \times 10^{-3} \text{ A} \times 0.35 \text{ V}/0.028 \text{ L} = 4.38 \text{ mW/L} \dots\dots\dots (2.33)$$

2.7.3. Membran kullanılan MYH İçin Kolombik Etkinliğin Hesabı

95 saat boyunca 0.30 V ortalama voltaj çıkışı kullanılarak;

$$C_p = I \times t = 0.30 \times 10^{-3} \text{ A} \times 95 \text{ hr} \times 3600 \text{ s/hr} = 102.6 \text{ C} \dots\dots\dots (2.34)$$

$$C_{max} = FbS/MW = 96,485 \text{ C/mol}^- \times 24 \text{ mol}^-/\text{mol glikoz} \times 0.6 \text{ g/L}$$

$$\text{glikoz } 0.028 \text{ L}/180 \text{ g glikoz /mol} = 216.1 \text{ C}$$

$$\text{Ortalama kolombik etkinlik} = 102.6 \text{ C}/216.1 \text{ C} = 47\%$$

2.7.4. Membran kullanılmayan MYH İçin Pik Güç Yoğunluğunun Hesabı

$$I = V/R_{Pik} \quad I = 0.52 \text{ V}/1000\Omega = 0.52 \times 10^{-3} \text{ A} \dots\dots\dots (2.35)$$

$$P_{DA} = IV/A_A = 0.52 \times 10^{-3} \text{ A} \times 0.52 \text{ V}/7.065 \times 10^{-4} \text{ m}^2 = 382 \text{ mW/m}^2$$

$$P_{DV} = IV/V = 0.52 \times 10^{-3} \text{ A} \times 0.52 \text{ V}/0.028 \text{ L} = 9.66 \text{ mW/L}$$

2.7.5. Membran kullanılmayan MYH İçin Kolombik Etkinliğin Hesabı

15 saat boyunca 0.28 V güç eldesinin ortalama değerini kullanarak;

$$C_p = I \times t = 0.28 \times 10^{-3} \text{ A} \times 15 \text{ hr} \times 3600 \text{ s/hr} = 15.1 \text{ C} \dots\dots\dots(2.36)$$

$$C_{\max} = FbSV/MW = 216.1 \text{ C}$$

$$\text{Ortalama kolombik etkinlik} = 15.1 \text{ C} / 216.1 \text{ C} = 7\%$$

KOI bazlı hesaplamaların kullanımını göstermek için, KOI birimlerini kullanarak katyon seçici membranlı MYH için güç yoğunluğu ve kolombik etkinlik hesaplanır. 1 g/ L glikoz= 1.07 g/ L KOI ilişkileri kullanılarak, ilk substrat konsantrasyonu (0.6 g/L glikoz) 0.64 g/ L KOI'ye eşittir.

2.7.6. KOI Esaslı katyon seçici membran kullanılan MYH için Kolombik Etkinliğin Hesaplanması

0.30 V ortalama voltaj çıkışı kullanılarak;

$$C_p = I \times t = 0.30 \times 10^{-3} \text{ A} \times 95 \text{ hr} \times 3600 \text{ s/hr} = 102.6 \text{ C} \dots\dots\dots(2.37)$$

$$C_{\max} = FfS_{\text{COD}}V = 96,485 \text{ C/mol e}^- \times 1 \text{ mol e}^- / 8 \text{ g COD} \times 0.64 \text{ g/L}$$

$$\text{COD} \times 0.028 \text{ L} = 216.1 \text{ C}$$

$$\text{Ortalama kolombik etkinlik} = 102.6 \text{ C} / 216.1 \text{ C} = 47\%$$

2.7.7. Proton Seçici Membranda Oksijen Difüzyon Hızının Hesabı

0.019 cm² kalınlığında membran kullanılarak, membranın katot yüzeyinde oksijen doygunluk konsantrasyonu ~2.6 x10⁷ mol/ cm³ ve anot bölmesinde sıfır olduğu kabul edilirse;

$$D_{AB} = 4.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}^{14}$$

$$N_{O_2} = D_{AB} A \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

$$= 4.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \times 7.065 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \times 10,000 \text{ cm}^2/\text{m}^2 \times \frac{(2.6 \times 10^{-7} - 0) \text{ mol O}_2/\text{cm}^2}{0.019 \text{ cm}}$$

$$= 42 \times 10^{-10} \text{ mol O}_2/\text{s} = 0.05 \text{ mg/hr}$$

2.8. MYH Performansı

Bir MYH'den üretilen güç, substrat konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Monod (Michelis- Menton) eşitliği kullanılarak modellenenabilir:

$$P = P_{\max} \cdot S / (K_s + S) \dots\dots\dots(2.38)$$

Burada;

$$P = \text{Güç yoğunluğu, mW/ m}^2$$

$$P_{\max} = \text{üretilen maksimum güç, mW/m}^2$$

$$S = \text{Substrat konsantrasyonu, mg/L}$$

$$K_s = \text{Substrat için yarı doygunluk sabiti, mg/L}$$

Genellikle, maksimum güç yoğunluğu değerleri zor ayrışabilir substratlar için düşüktür ve yarı doygun değerler için daha büyüktür. Tek bölmeli bir MYH için, $P_{\max}$ ve K_s değerleri 661 mW/m² ve 141 mg/L, asetat için $P_{\max}$ ve K_s değerleri 225 mW/m² ve 1510 mg/L olmuştur.

Liu ve Logan (2006), anot yüzeyinde tek katmanlı bakteri büyümesini ve yüksek bakteri büyüme (0.35 h⁻¹) oranı içeren bir MYH'ye ilave edilen tüm substratın tamamen oksitlendiğini kabul ederek mediyatörsüz bir MYH için 1000- 2000 mW/m² güç üretmeyi başarmışlardır. Daha yüksek güç yoğunlukları katot bölmesine ferrosiyanid ilave edilerek, iki bölmeli MYH sistemine redoks medyatörü ilave edilerek 3600 den 4310W/ m² e kadar arttırılabilir.

Daha yüksek güç yoğunluğu değerleri bir geliştirilmiş anot (elektrokatalitik iletken polimer kullanılan platin karbon anot) ve elektron alıcı olarak ferrosiyanid'in kullanıldığı katot bölmesini içeren MYH ile elde edilmiştir. Maksimum güç yoğunluğu ilavelerle daha yüksek değerlere ulaşabilir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. MYH Sistemi

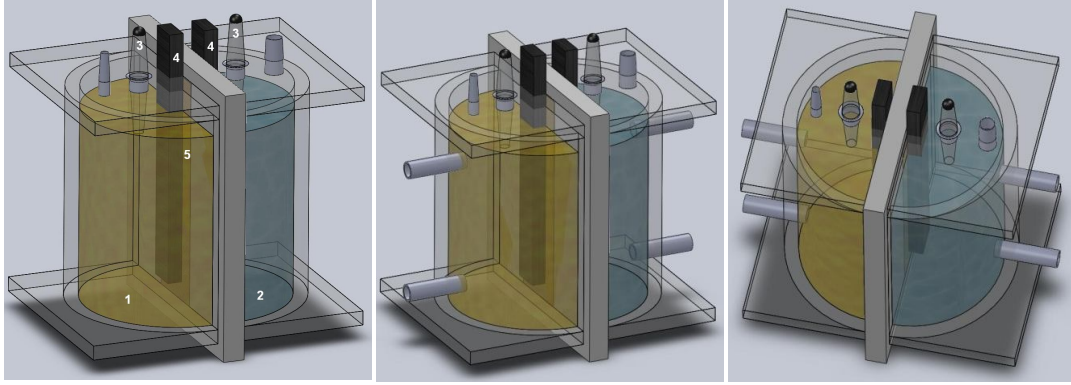
Çalışmada kullanılan MYH, pleksiglas malzemeden iki bölmeli ve farklı sıcaklıklarda çalışabilmek için su ceketlidir. Her iki bölmenin yüksekliği 12 cm, çapı 6,4 cm'dir. Efektif çalışma hacmi 300 mL'dir. MYH'nin anot ve katot bölmeleri proton değiştirici membran ile birbirinden ayrılmaktadır. Proje çalışmasında kullanılan membran Ultrex firmasından temin edilen CMI-7000 proton değiştirici membrandır. Membranın teknik özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. CMI-7000 membranına ait teknik özellikler

Özellik	Değer
Polimer yapısı	Jel polisitren
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 direnç ($\Omega \text{ cm}^2$) 0.5M NaCl	<30

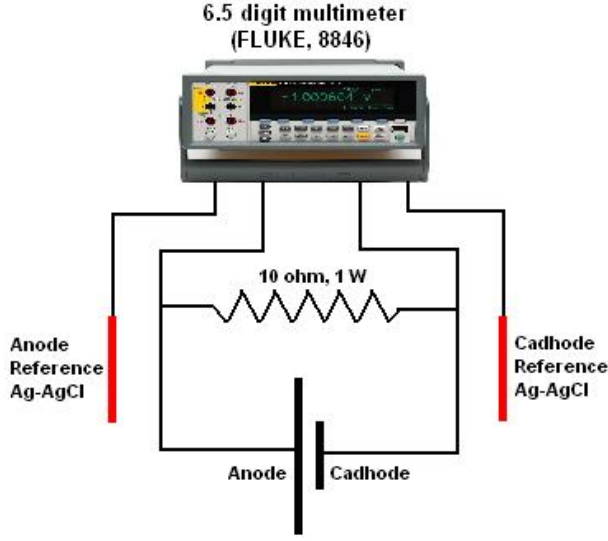
MYH'nin anot hücresindeki karışım manyetik karıştırıcı ile sağlanmaktadır. Katot bölmesi ise havalandırma pompası ile sürekli olarak hava verilerek aerobik şartlarda işletilmektedir. Proje çalışmalarının başlangıcında, MYH'nin anot ve katot bölmelerinde karma metal oksit kaplamalı Ti-TiO₂ elektrod ve grafit elektrotlar kullanılarak güç yoğunlukları elde edilmiştir. MYH için Ti-TiO₂ elektrodun performansının daha yüksek olduğu belirlenerek Ti-TiO₂ elektrodla çalışmalara devam edilmiştir. Bu elektrot halihazırda çelik borularda katodik koruma amaçlı kullanılmaktadır. Ti-TiO₂ elektrotlar MYH çalışmalarında literatürde ilk kez bu projede kullanılmıştır. Proje çalışmasındaki MYH sistemi, iki elektrot arasına sıkıştırılan membran ile teşkil edilmiştir. Elektrotlar arasına membran sıkıştırılarak sistem Şekil 3.1'deki gibi monte edilmiştir. Literatürde

sandviç modeli olarak belirtilen bu MYH yapısı ile elektrotlar arasındaki mesafe minimum düzeye indirilmekte ve sistemde daha fazla elektrik üretmek mümkün olabilmektedir.



Şekil 3.1. MYH sistemi (1: Anot bölgesi, 2: Katot bölgesi, 3: Referans elektrot, 4: Anot ve katot elektrotlar, 5: Membran)

Şekil 3.1’de verilen MYH sisteminde anot ve katot elektrotlar ve referans elektrotlar direnci sabitlemek için 10 ohm’luk direnç bağlanarak bilgisayara aktarılabilen ve bir yazılım aracılığıyla voltaj, akım, güç, enerji yoğunluğu, referans elektrotlardaki potansiyeller on-line olarak izlenebilmektedir. Ölçüm sistemine ait detaylar Şekil 3.2’de verilmiştir. Elektrotların üst uçları MYH’den 2 cm yukarıda olacak şekilde monte edilmiş ve 6 dijital multimetreye (Fluke-8846) bağlanarak kapalı elektrik devresi tamamlanmıştır. MYH’de üretilen akım ve voltaj dijital multimetre aracılığıyla ölçülmektedir. Sürekli çalışmada verileri bilgisayara istenilen zaman aralığında kayıt yapabilme özelliğine sahip olan multimetrenin teknik özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir. MYH deneme çalışması sırasında multimetre verileri 2,5 dk aralıklarla bilgisayara kaydedilmiştir.



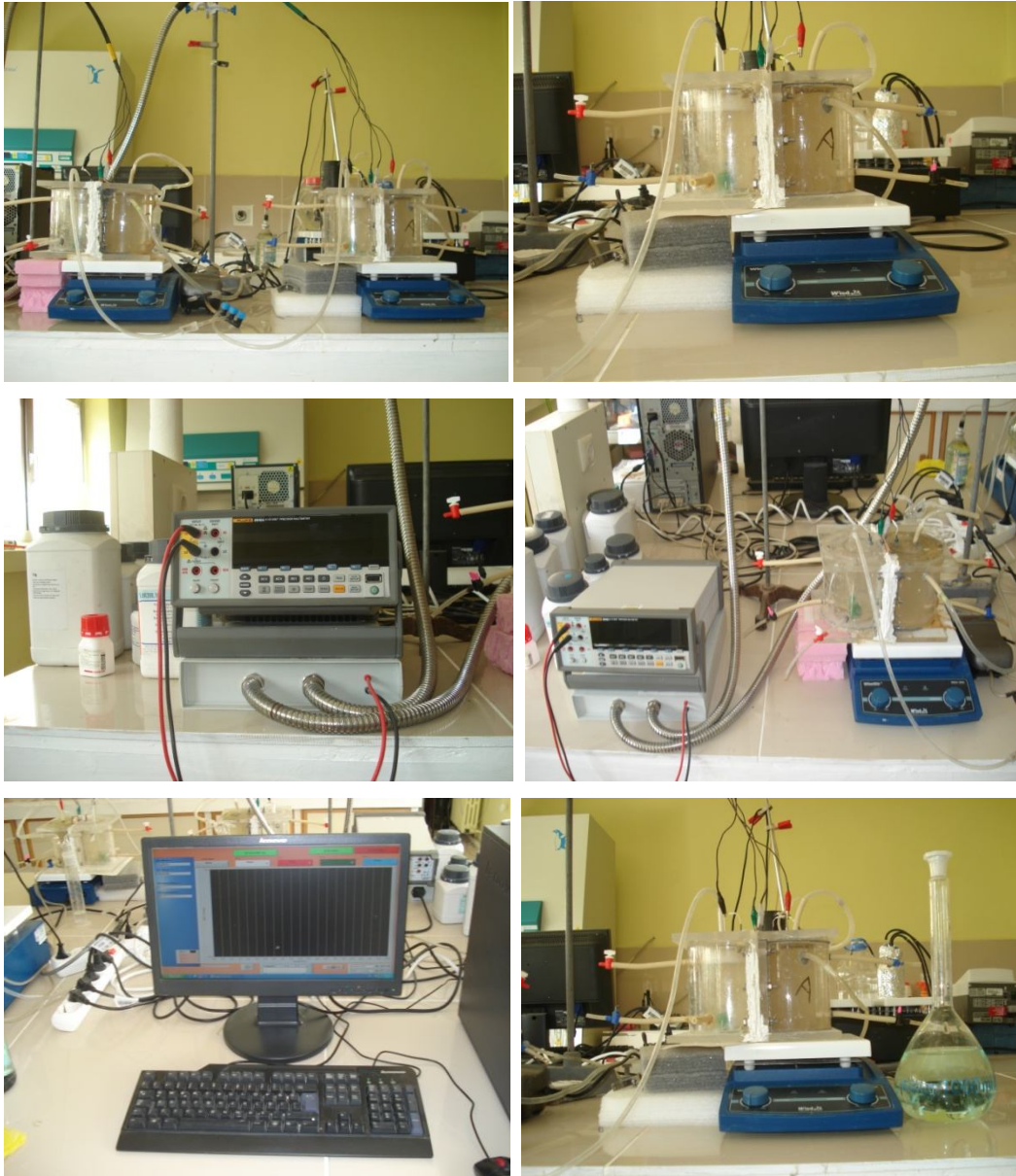
Şekil 3.2 MYH akım ölçüm sistemi

Tablo 3.2. Fluke-8846 Dijital Multimetrenin teknik özellikleri

Özellik	Değer
Hassasiyet	6.5 Dijit
Voltaj (DC)	Aralıklar: 100 mV -1000 V
	Hassasiyet: 0.0024 + 0.0005
Voltaj (AC)	Aralıklar: 100 mV -1000 V
	Max. Çözünürlük: 100 nV
	Hassasiyet: 0.06 + 0.03
	Frekans: 3 Hz -100 KHz
Rezistans	Aralıklar: 10 Ω - 1 G Ω
	Max. Çözünürlük: 100 $\mu\Omega$
	10 $\mu\Omega$
	Hassasiyet: 0.010 + 0.001
Amper (DC)	Aralıklar: 100 μ A - 10 A
	Hassasiyet: 0.050 + 0.005
Amper (AC)	Aralıklar: 100 mA to 10 A
	Hassasiyet: 0.10 + 0.04
	Frekans: 3 Hz to 10 kHz
Frekans	Aralıklar: 3 Hz -1 MHz

/Periyod	Hassasiyet:	0.01 %
Sıcaklık	Tip:	Platin
	Aralıklar:	-200 °C - +600
	Hassasiyet:	0.06

MYH sisteminde gerçekleştirilecek çalışmalar için kurulum gerçekleştirilmiştir. Kurulan MYH sistemine ait görüntüler Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3. MYH sistemine ait görüntüler

3.2.Elektrot özellikleri

Proje çalışmasının başlangıcında iki farklı elektrot (grafit ve Ti-TiO₂) test edilerek en iyi performansı veren Ti-TiO₂ elektrotla çalışmalara devam edilmiştir. Ti-TiO₂ elektrot titanyum üzerine elektro-aktif kaplama yapılarak elde edilen ve çelik borularda katodik koruma amaçlı kullanılan bir elektrot türüdür. MYH’de bu proje çalışmasında literatürde kullanılan ilk elektrot türüdür. Karma Metal Oksit Kaplı Titanyum elektrotlar oldukça dayanıklıdır. Karma metal oksit kaplı titanyum elektrotlar, toprakta, tatlı suda, deniz suyunda ve hatta pH değeri çok düşük olan ortamlarda dahi çalıştığında çok yüksek kimyasal kararlılık gösterirler. Elektro katalitik kaplama tekniği ile titanyum üzerine püskürtülmüş Titanyum oksit, Niobiyum oksit, Rutenyum oksit, Mangan oksit gibi soy metal oksitler (grup 8) metal tuzlarının ısıtılarak ayrışması ile yapılır. Ti-TiO₂ elektrot şerit şeklinde (1 cm genişlik, 2 mm kalınlık) etrafı karbon dolgu ile çevrelenmiş özel bir elektrot türüdür. Hâlihazırda katodik koruma için kullanılan bu elektrot MYH uygulamasında ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır.

Bu çalışmada MYH’de test edilen bir başka elektrot türü ise grafit elektrot türüdür. Grafit elektrodun boyutları da Ti-TiO₂ elektrodun boyutları ile aynı seçilmiş ve güç üretim performansları aynı boyutta paralel çalışan iki adet MYH’nde karşılaştırılmıştır.

3.3. Besleme Suyu Bileşenleri

Çalışmada kullanılacak sentetik atıksu glikoz ve asetat içerikli olarak planlanmıştır. Bu amaçla iki adet MYH reaktörü kullanılmıştır. Her bir sentetik atıksu 12 saatlik beslemeler ile reaktörlere verilecek ve üretilen elektrik enerjisi bilgisayar otomasyonlu sisteme kaydedilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılacak sentetik atıksu içerikleri Tablo 3.3’de verilmiştir. Organik bileşikler ise 5, 10, 25, 50 mM/l konsantrasyonunda olacak şekilde ayarlanmıştır.

Tablo 3.3. Sentetik Atıksu İçerikleri

Bileşik	Miktar (g/L)
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (Fosfat tamponu 1)	7,2
Na_2HPO_4 (Fosfat tamponu 2)	2,49
NH_4Cl (Mineral çözelti)	0,6
KH_2PO_4 (Mineral çözelti)	0,125
$\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (Mineral çözelti)	0,11
$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Mineral çözelti)	0,1
NaHCO_3 (Bikarbonat tamponu)	3,04

3.4.İşletime Alma Süreci

İşletime alma sürecinde ilk olarak verilmesi gereken kararlardan biri, başlangıç kültürü ya da bakteriyel topluluğun nerden ve nasıl elde edeceğidir. Bunun için mühendisliğin bakteriyel çiftliği olarak tabir edilen bir atıksu arıtım reaktörü gözlemlenebilir. Ayrıca akıntı, nehir ve göl tortuları mükemmel bakteri kaynaklarıdır ve ekseriyetle MYH’de anaerobik çamur yapımı için idealdir. Örnek alındığında (hava boşluksuz) kap tamamen doldurulmalı ve olabildiğince iyi muhafaza edilmelidir. Örnekten kaynaklanan gaz üretiminin cam şişelerde baskı oluşturmaması için plastik kaplar kullanılmalıdır. Ekzoelektrojenik bakterinin ortamda iyi dağılmış olduğu gözlemlendiğinde, diğer bakteri kültürleri ile iyice karıştırılmalıdır. Ayrıca birçok farklı kaynaktan elde edilen örnekler de hesaba katılabilir, hangisinin daha iyi çalıştığı karşılaştırılabilir. Atıkları hayvan yemi olarak kullanılan tipik gıda endüstrileri, çim veya bahçe toprakları bu tür çalışmalar için idealdir. Ayrıca nehir ve göl sularında mililitre başına 10^5 - 10^6 civarı gibi oldukça yüksek miktarda bakteri bulunmaktadır. Araştırmalar, başlangıç aşılmasında çokça bakteri ilavesinin sadece sistemin daha hızlı çalışmasını sağladığını ortaya koymuştur.

Sonrasında su kaynağı dikkate alınmalıdır. Musluk suyu genellikle klor gibi dezenfektan kalıntıları içerir, bu yüzden kloru havalandırma suretiyle uzaklaştırmak gerekir. Ayrıca su sert olabilir (çokca kalsiyum ve magnezyum içeriyorsa) ve ihtiyaç duyulan metalleri çökeltebilir. Bu damıtık suyla gerçekleşmeyecektir, fakat bakterilerin

sıkça ihtiyaç duyduğu iz metaller suda oldukça düşük konsantrasyonlara geçecektir, bu sebeple optimal derecede iyi olmayabilir.

Bunları takiben ortamın bileşenleri seçilmelidir. Araştırmacı, kültürünün büyümesi ve gelişmesi için gerekenden çok daha fazla farklı bileşikler kullanabilir. Tanımlanmış bir substrat için neler kullanılacağına karar verilmelidir. Çoğu testlerde demir azaltıcı bakteriler için geliştirilen orijinal modifiyeli araçları kullanılmıştır. Birçok iz mineral ve vitaminlerden oluşan bir kültür kullanılmakta fakat tüm bunlar yine de gerektiği kadar bilinmemektedir. Örneğin, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI) testlerine dayalı iki bölmeli güç üretim sistemi kullanılmıştır (Logan ve diğ., 2005). Bu mineral tuzu ortamı (MSM) (mg/L damıtık suda) :NaCl,8800 ; MgCl₂.7H₂O,330 ; CaCl₂,275 ; KH₂PO₄,14 ; K₂HPO₄,21 ; Na₂HPO₄.7H₂O,56 ; FeSO₄.7H₂O,10 ; MnSO₄.H₂O,5 ; NH₄Cl,3.1 ; KCl,2 ; CoCl₂.6H₂O,1 ; ZnCl₂,1 ; CuSO₄.5H₂O,0.1 ; H₃BO₃,0.1 ; Na₂MoO₄,0.25 , ; NiCl₂.6H₂O,0.24 ; EDTA,1. Ayrıca MSM 3g/L NaHCO₃ içermekte, ancak çok daha az miktarı (0.1g/L) kullanılmaktadır, bunlar ortamdaki çok fazla bikarbonat metanojenlerin gelişimini canlandıracak (yüksek konsantrasyonlarda karbondioksit ihtiyacı duyarlar) ve kolombik verimi düşüreceklerdir. Başlangıçta çözeltinin pH'ı 7'dir. Başlangıç ve deney boyunca, kullanılan substrat ile pH'ın 1 birimden fazla değişmemesine dikkat edilmelidir. MSM, 10 ila 50 katı güçlendirilmiş ve seyreltilmiş su ile substratsız hazırlanabilir ve sonrasında reaktöre eklenebilir. MYH, buzdolabında saklanabilir ve steril tutulmak zorunda değildir, fakat bazı metaller bir çökelti formu oluşturmadan önce iyice karıştırılmalıdır.

Ortamın iyonik direnci (IS) çözeltinin iletkenliğini etkileyecektir ve IS güç üretimini etkilemek için gösterilir (Liu ve diğ. 2005). Yukarıda hazırlanan çözeltinin kaydedilen iyonik direnci 164 mM'dir, fakat iyonik direnç çözeltiye fosfat tamponu veya NaCl ilavesiyle arttırılabilir. Çok yüksek derecedeki iyonik direnç bakterileri öldürebilir, fakat düşük iyonik direnç de güç üretimini kısıtlamaktadır. İyonik direncin ve toplam çözünmüş katıların deneysel bağıntısı (ölçülebilen veya su sağlayıcınızdan alınabilen) IS (M)=2.5x10⁻⁵ TDS (mg/L)'dir (Snoeyink ve Jenkins 1980). İletkenlik birimi genellikle Siemens/cm (S/cm) olarak verilir (S=1/Ω ise).

Düşük bir bakteri konsantrasyonu mevcutsa, çözünmemiş oksijeni tüketmesi sonucu çözeltinin anoksik olması amacıyla sistein (L-cysteine HCl) eklenebilir. Sistein bir amino asittir ve bakteri büyüme için tasarlanan substrat yerine yegane substrat olarak bunu

kullanabilir. Örneğin, elektrik üretiminin 385 mg/L’lik bir sistein konsantrasyonuna sahip bölmeli bir MYH’de desteklendiği bulunmuştur (0.5 g/L olarak L-sistein HCl). Yukarıdaki denklemi kullanarak, ne kadar sisteinin çözeltideki çözünmemiş oksijeni (7-9 mg/L) tüketmek için kullanılabileceğini saptayabilirsiniz, fakat oksijenin bölmeler arası membranlar boyunca yayılacağı unutulmamalıdır. Deney başlangıcında, 50 mg/L eklemek abes olmayacağı gibi, hemen güç üretiminin iyi bir seviyede ve sürekli olduğunu göstermek gerekli değildir.

Proje kapsamında, sızıntı suyundan ve kolay parçalanabilen bir organik maddeden elektrik enerjisi üretim potansiyelini belirlemek amacıyla şematik olarak verilen MYH kullanılmıştır. Kullanılacak olan MFC iki bölmeden oluşmaktadır. İlk bölme anot bölmesi olup anaerobik koşullar hâkimdir. Katot bölgesinde ise elektron alıcı olarak O_2 kullanılmıştır. Üretilen elektrik enerjisi sisteme bağlanacak bir multimetre ve veri kaydedicisi ile ölçülmüştür.

Kullanılacak olan MFC’de anot bölgesinde mikrobiyal aktivite gerçekleşecek olup, sisteme işletmeye alınma sürecinde dışarıdan bakteri ilavesi yapılmıştır. Bu amaçla, anaerobik arıtma ünitesinden alınacak çamurun kullanılması düşünülmüştür.

Uygun anaerobik bakteri kültürünün seçiminin yapıldığı şişe deneyleri ve ön MYH deneyleri sentetik besiyeri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentetik besiyerinde ana besin maddesi olarak glikoz kullanılmıştır. Besiyerine fosfat tampon çözeltilerine ilave olarak anaerobik bakterilerin ihtiyacı olan mineral, vitamin ve mikronütrientler de eklenmiştir. Besiyerinin bileşimi Tablo 3.4’de verilmiştir. Tablodaki değerlere ilaveten mikronütrient olarak $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, H_3BO_3 , $ZnCl_2$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $AlCl_3$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ’den oluşmaktadır. Ayrıca besiyerine Pyridoxamine ($C_8H_{12}N_2O_2 \cdot 2H_2O$), Nikotinamid ($C_6H_5N_2O$), DL-panthothenic acid, Nikotinik asit ($C_6H_5NO_2$), Vitamin B12, p-aminobenzoik asit, Pyridoxine.HCl, D Biotin, Thiocetic asit, Folik asit, Riboflavin, Thiamin.HCl vitamin çözeltileri eklenmiştir. Besiyerine son olarak maya özütü (2 g/L) ve besiyerinde olabilecek oksijeni bağlayarak anaerobik koşulları sağlayan sistein HCl ilave edilmiştir.

Tablo 3.4. Sentetik besiyerinde kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları

Kimyasal	Konsantrasyon(g/L)
Glikoz	9,0
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	9,3
Na ₂ HPO ₄	3,20
NH ₄ Cl	0,6
KH ₂ PO ₄	0,13
CaCl ₂ x2H ₂ O	0,11
MgCl ₂ x6H ₂ O	0,1
NaHCO ₃	3,92

Ön çalışmalar sırasında farklı kaynaklardan elde edilen bakteri kültürlerinin zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Bakteri kültürleri Haliç dip çamuru ve Denizli Karahayıt Kaplıcası'ndan sulu çamur ve İstanbul Kemerburgaz Kompost ve Geri Kazanım Tesisi'nden kompost temin edilmiştir.

Bakteri kültür zenginleştirme işlemi 250 ml'lik şişelerde 100 ml'lik sentetik besiyerine 2 gr bakteri kültürü ilavesiyle yapılmıştır. İçerisindeki havayı uzaklaştırmak ve anaerobik şartları sağlamak için şişe 2 dakika süreyle azot gazı ile havalandırılmıştır. Daha sonra şişelerin ağzı kauçuk tıkaçlarla hava almayacak şekilde kapatılmıştır.

Çalışma iki farklı sıcaklık değerinde yapılmış olup, 37°C'de yapılan çalışmalar sıcaklık ayarlı çalkalayıcıda, oda sıcaklığında yapılan çalışmalar ise manyetik karıştırıcı kullanılarak sürdürülmüştür. Zenginleştirme işlemi üç gün süreyle devam ettirilmiş ve 24 saatte bir biyogaz miktarı şırınga kullanılarak ölçülmüştür. Birinci zenginleştirmeyi takiben aynı yöntemle 5 ml zenginleştirilmiş bakteri kültürü kullanılarak ikinci zenginleştirme yapılmıştır.

Tablo 3.5. Glikoz kullanarak yapılan zenginleştirme çalışmaları

Zenginleştirme 1			
	<u>Kültür kaynağı</u>	<u>Sıcaklık (°C)</u>	<u>Biyogaz miktarları (mL)</u>
	Haliç dip çamuru	37	275
	Haliç dip çamuru	Oda sıc. (24±4)	355
	Denizli kaplıcaları	37	265
	Kompost	37	460
Zenginleştirme 2			
	<u>Kültür kaynağı</u>	<u>Sıcaklık (°C)</u>	<u>Biyogaz miktarları (mL)</u>
	Haliç dip çamuru	37	225
	Haliç dip çamuru	Oda sıc. (24±4)	190
	Denizli kaplıcaları	37	190
	Kompost	37	190

Zenginleştirme sırasında bütün şişelerde kullanılan besiyeri konsantrasyonu aynı olduğundan oluşan toplam biyogaz miktarı biyolojik aktivitenin yoğunluğunu karşılaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca çok sayıda bakteri kültürünün karşılaştırmalarını yapmak için deneyler MYH'nin anot bölmesinde değilde aynı anaerobik koşulların sağlandığı şişelerde gerçekleştirilmiştir. En fazla biyogaz miktarı birinci zenginleştirmede 460 ml ile kompost (37 °C) numunesinde ve ikinci zenginleştirmede ise 225 ml ile Haliç dip (37 °C) numunesinde elde edilmiştir. Her iki zenginleştirme sonrasındaki toplamda ise en yüksek biyogaz oluşumu 650 ml kompost (37 °C)

numunesinde gözlenmiştir. Haliç numunesinin oda sıcaklığının toplam biyogaz miktarı 545 ml ile 37 °C'den daha fazla olmuştur. 37 °C ve oda sıcaklığında yapılan deneylerdeki toplam biyogaz miktarının birbirine yakın olması ve ısıtma için ek enerji gereksinimi olmaması nedeniyle diğerlerine kıyasla Haliç numunesi ön plana çıkmaktadır. Hem biyolojik aktivitenin fazla olması hem de biyoelektrik üretme potansiyeline sahip mikroorganizma türü içermesi nedeniyle bundan sonraki MYH reaktör çalışmaları Haliç numunesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

MYH çalıştırılmadan önce saf su kullanılarak önce sızdırmazlık testi yapılmıştır. Daha sonra MYH'nin anot bölmesi 250 ml sentetik atıksu ve 50 ml bakteri kültürü ile doldurulduktan sonra 5 dk süreyle azot gazı ile havalandırılmıştır. MYH'de kullanılan sentetik besiyeri bakteri kültür zenginleştirme aşamasında kullanılan besiyeri ile aynı konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Katot bölmesi ile saf su doldurulmuş ve sürekli olarak havalandırılmıştır. Anot bölmesi kesikli modda çalıştırılmış ve manyetik karıştırıcı ile tam karışımı sağlanmıştır. Her gün anot bölmesinin numune alma deliğinden 30 mL numune alınıp 30 ml besiyeri ile beslenmiştir. İlave edilen besiyerindeki kimyasalların konsantrasyonu on kat yoğun konsantrasyonda hazırlanarak her besleme sonrası 30/300 oranındaki seyrelme ile birlikte reaktördeki besin konsantrasyonun sabit kalması sağlanmıştır.

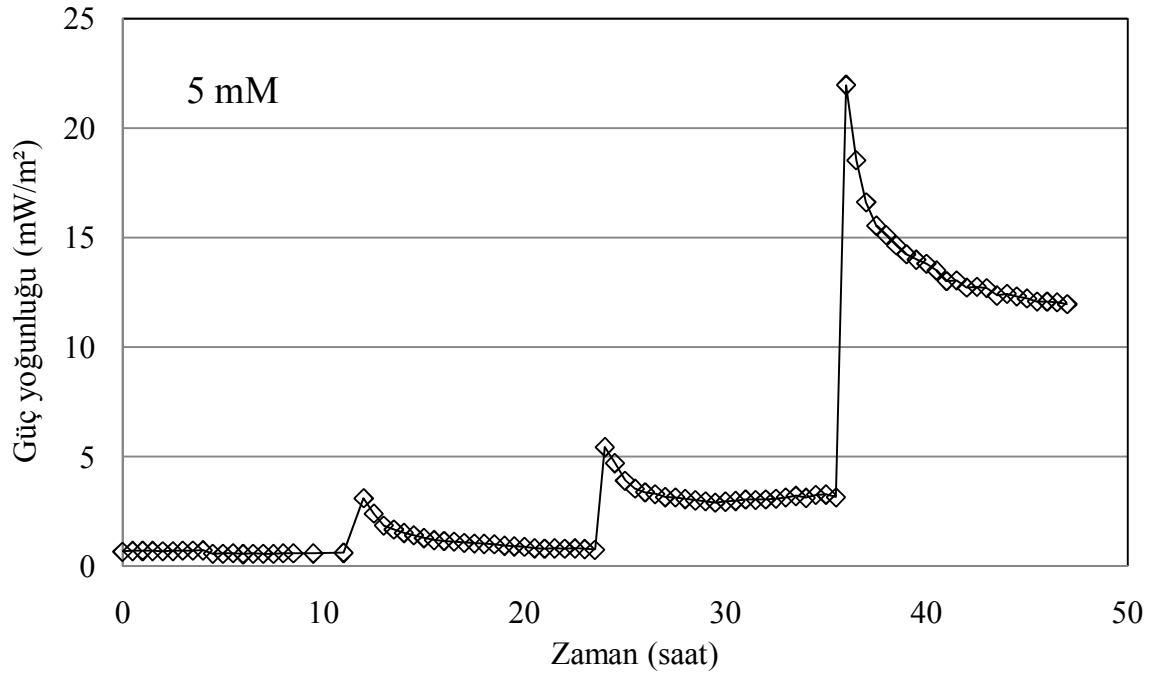
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.Glikoz içeren Sentetik Atıksu İle Yapılan Kesikli Çalışmalar

4.1.1. Güç Yoğunluğu

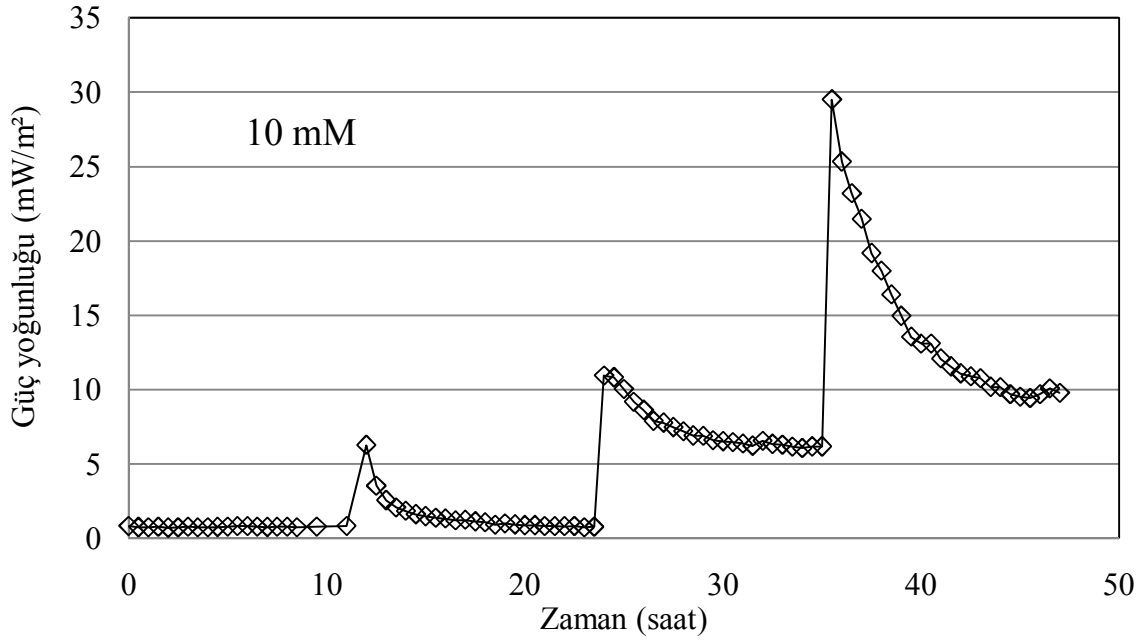
Tez çalışmasında, karbon kaynağı olarak glikozun kullanıldığı yakıt hücresi (MYH-1) tarafından üretilen güç değerleri grafikler halinde sunulmuştur. Reaktör için sıcaklık değeri 28 ± 4 °C arası iken, pH=7'dir. Sistem kesikli olarak işletilmiştir. Kesikli denemelerde akım yoğunluğu hesaplanırken kullanılan m^2 değerleri anot elektrot alanını, m^3 değerleri ise anot bölmesinin hacmini ifade etmektedir.

Şekil 4.1, 5 mM glikoz konsantrasyonu ile kesikli olarak beslenen mikrobiyal yakıt hücresinden elde edilen güç yoğunluğunu göstermektedir. 12 saat aralıklarla besleme yapılan MYH-1 reaktöründe mikroorganizmaların ortama uyum sağlaması sonucu oluşan uygun çevre koşulları ile üretilen güç yoğunluğu giderek artmıştır. Glikoz gibi basit substratlar kolaylıkla parçalanıp elektrik üretimi gerçekleştirirler. Kesikli işletilen reaktörde 12'inci saatte 3.11 mW/m^2 , 24'üncü saatte 5.44 mW/m^2 ve 36'ncı saatte 21.96 mW/m^2 'lik güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Karbon kaynağı olarak glikoz kullanılan MYH-1 reaktörü medyatörsüz olarak işletilmiş ve ilk kez denenilen Ti-TiO₂ elektrotuyla maksimum güç üretimi 21.96 mW/m^2 olmuştur.



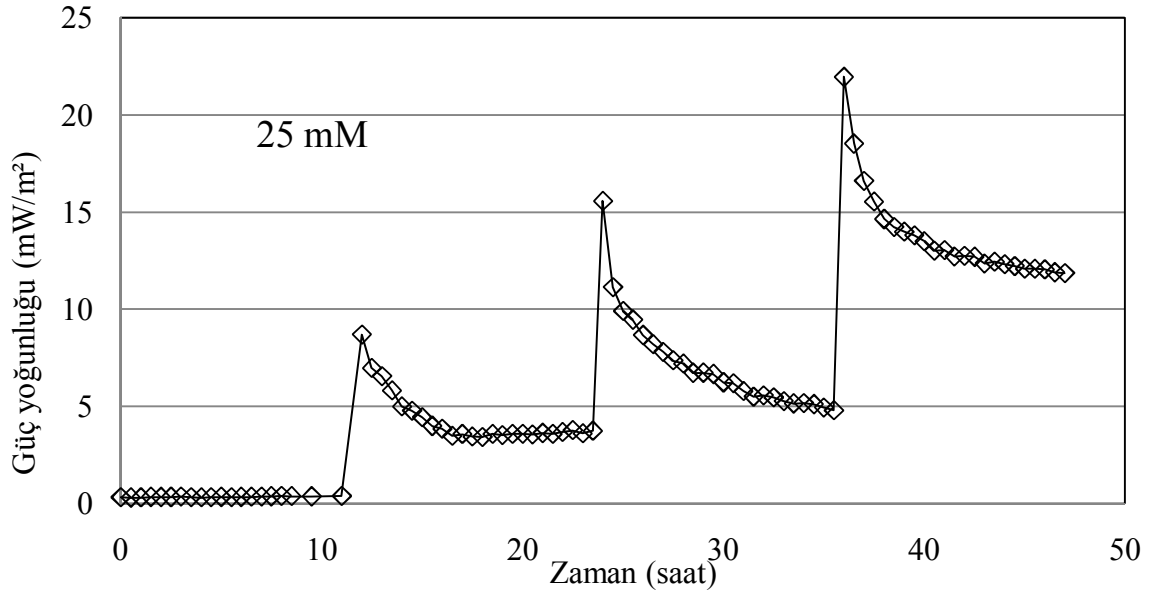
Şekil 4.1. 5 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu

Şekil 4.2, 10 mM glikoz konsantrasyonu ile kesikli olarak beslenen mikrobiyal yakıt hücresinden elde edilen güç yoğunluğunu göstermektedir. MYH-1 reaktöründe 10 mM glikoz beslemesi yapıldığında ve 29.51 mW/m^2 maksimum güç üretimi gerçekleşmiştir. 12 saat aralıklarla yapılan beslemeler sonucunda giderek artan bir güç yoğunluğu gözlenmiştir. 10 mM'lık besleme ile üretilen maksimum güç 5, 25 ve 50 mM'lık beslemelerle yapılan çalışmalar sonunda elde edilen maksimum değerlerden daha yüksektir. Bu durum glikoz kullanan mikroorganizmalar için uygun substrat miktarının 10 mM olduğunu göstermiştir.



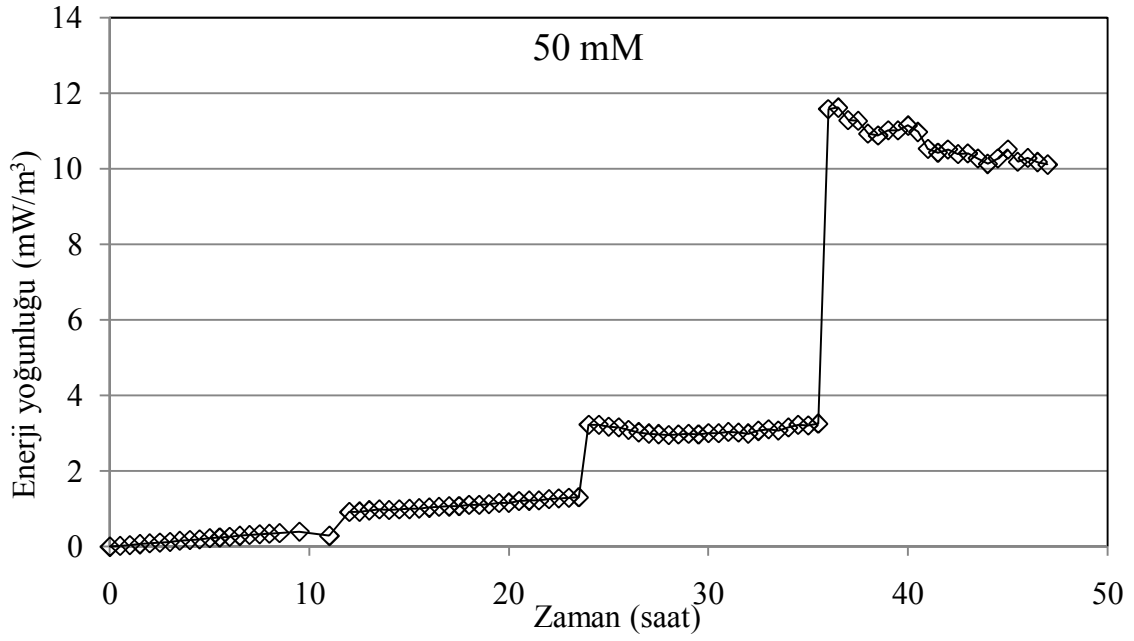
Şekil 4.2. 10 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu

Şekil 4.3, 25 mM glikoz konsantrasyonu ile kesikli olarak beslenen mikrobiyal yakıt hücresinden elde edilen güç yoğunluğunu göstermektedir. Üçüncü seride 25 mM glikoz ile ortam beslenmiştir. Beslemeler diğer serilerde olduğu gibi 12 saatlik aralıklarla yapılmış ve ilk 12'inci saat sonunda 8.69 mW/m^2 güç üretimi gerçekleşmiştir. Güç üretimi uygun çevre koşulları ve mikroorganizma faaliyetleri ile düzenli ve kararlı olarak artış göstermiştir. Güç üretimi 24'üncü saat 15.58 mW/m^2 ve 36'ncı saat sonunda maksimum 21.96 mW/m^2 olmuştur.



Şekil 4.3. 25 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu

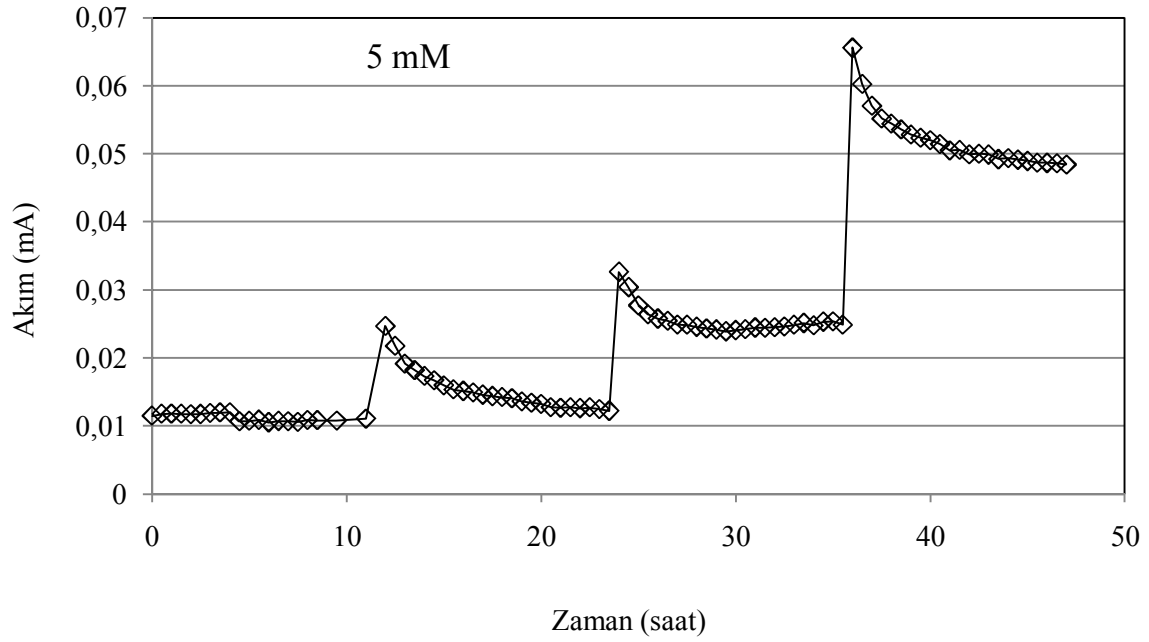
Şekil 4.4, 50 mM glikoz konsantrasyonu ile kesikli olarak beslenen mikrobiyal yakıt hücresinden elde edilen güç yoğunluğunu göstermektedir. Son seride 50 mM konsantrasyonuna sahip karbon kaynağı (glikoz), 30 mL besleme suyu ile beraber oksijeni giderildikten sonra reaktöre (anot kısma) enjekte edilmiş ve güç artışı incelenmiştir. İlk 24 saat boyunca aşırı yükleme nedeniyle mikroorganizmaların substratı parçalayıp elektrik üretme yeteneğinde fazla bir artış gözlenmemiştir, fakat alışma evresinden sonra 27.79 mW/m²'lık maksimum güç üretimi gerçekleşmiştir.



Şekil 4.4. 50 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu

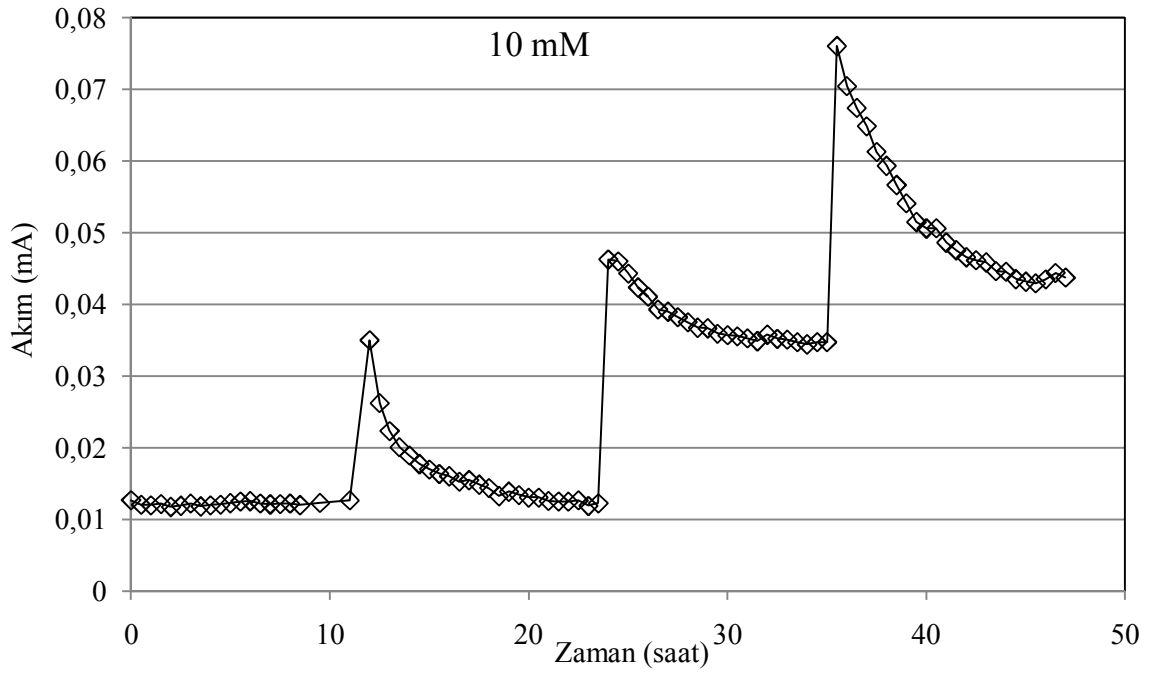
4.1.2. Akım Değişimi

Şekil 4.5, ilk deney serisi olan 5 mM'lık glikoz beslemesinde zamana karşılık elde edilen akım değişimini göstermektedir. Kesikli glikoz ile beslenen mikrobiyal yakıt hücresinde mikroorganizmaların ortama adapte olması ile akım değerinin giderek arttığı tespit edilmiştir. 5 mM'lık glikoz beslemesi ile 36 saatlik işletme sonrasında maksimum 0.065 mA akım üretilmiştir. 12 saat aralıklarla besleme yapılan MYH-1 reaktöründe 12.saat 0.025 mA, 24.saat 0.033 mA akım üretimi gerçekleşmiştir.



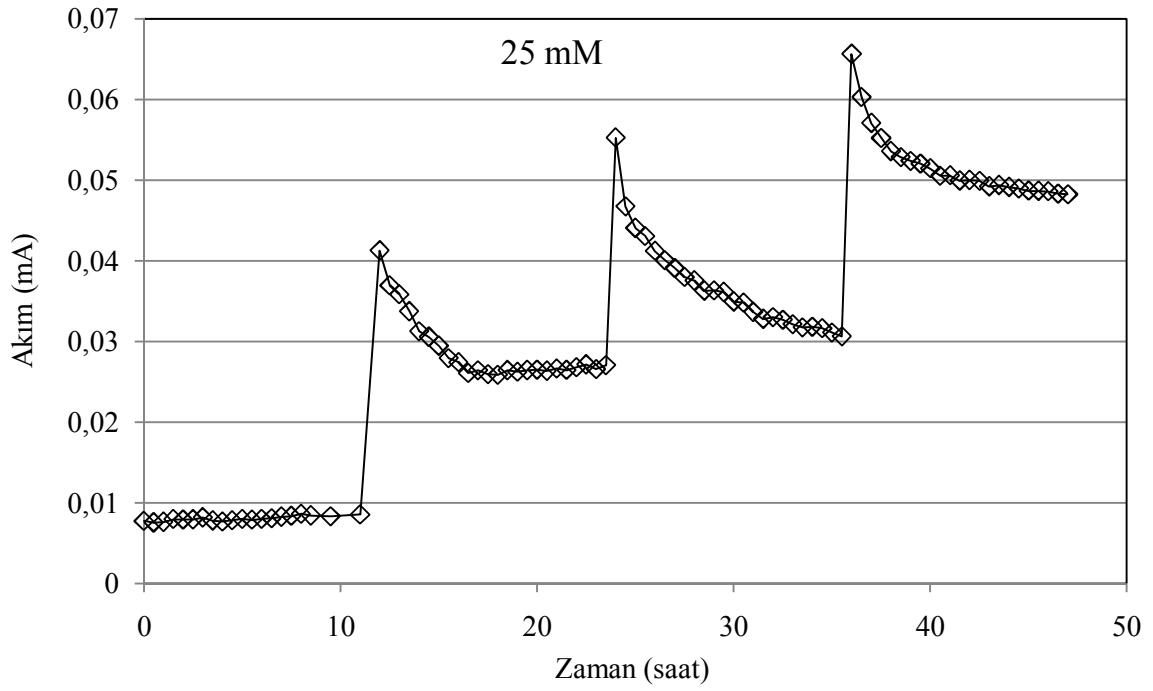
Şekil 4.5. 5 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım miktarı

Şekil 4.6, ikinci deney serisi olan 10 mM'lük glikoz beslemesinde zamana karşılık elde edilen akım değişimini göstermektedir. 10 mM'lık glikoz beslemesi ile 36 saatlik işletim sonunda maksimum 0.076 mA akım üretilmiştir. 28 ± 4 °C sıcaklık ve pH 7 civarında 10 mM glikoz 30 mL besleme suyuna ilave edilmiş ve N₂ gazı ile oksijeni giderildikten sonra sisteme ilave edilerek üretilen akım miktarı gözlenmiştir. Akım miktarı işletimin ilk 12 saatlik zamanı sonrasında yapılan 10 mM glikoz ile yaklaşık 0.035 mA akım üretilmiştir. 12 saatlik süreler sonucunda yapılan beslemeler ile akım değişimi kademeli olarak artmıştır.



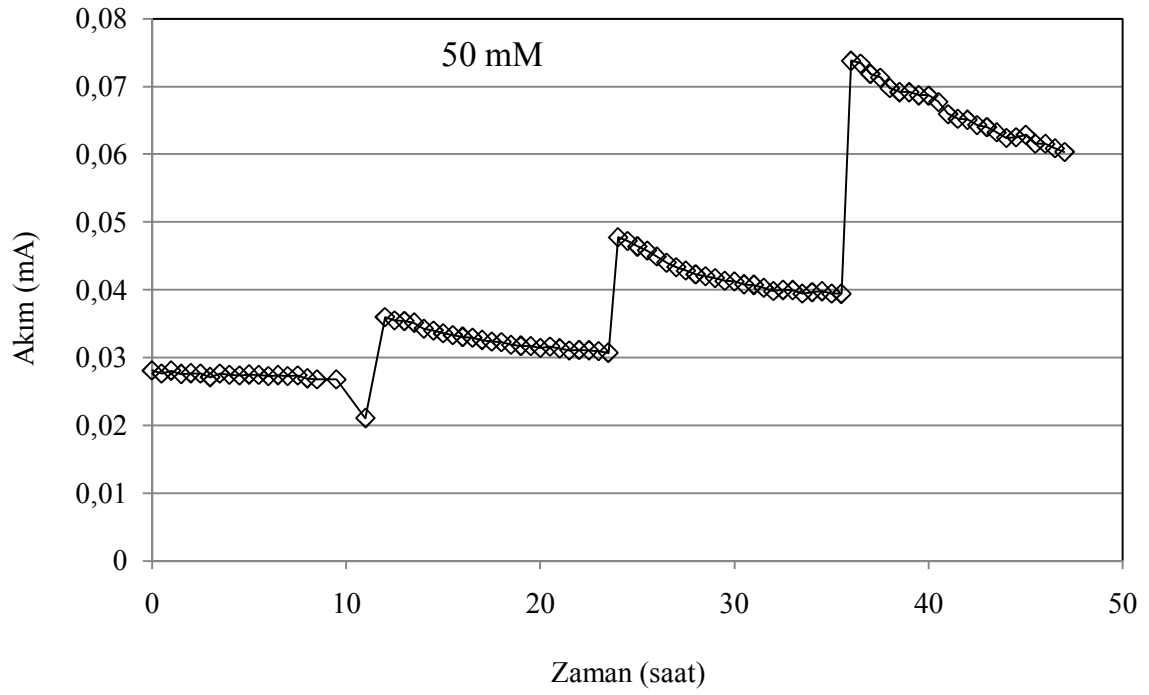
Şekil 4.6. 10 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım miktarı

Şekil 4.7, üçüncü deney serisi olan 25 mM'lük glikoz beslemesinde zamana karşılık elde edilen akım değişimini göstermektedir. 25 mM'lük glikoz beslemesi ile 36 saatlik işletim sonunda maksimum 0.065 mA akım üretilmiştir. Bu değer 10 mM'lük glikoz ile yapılan değerden daha düşüktür. Akım miktarı işletimin ilk 12 saatlik zamanı sonrasında yapılan 25 mM glikoz ile yaklaşık 0.041 mA akım üretilmiştir. 12 saatlik süreler sonucunda yapılan beslemeler ile akım değişimi kademeli olarak artarak 24'üncü saatte 0.055 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.7. 25 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım miktarı

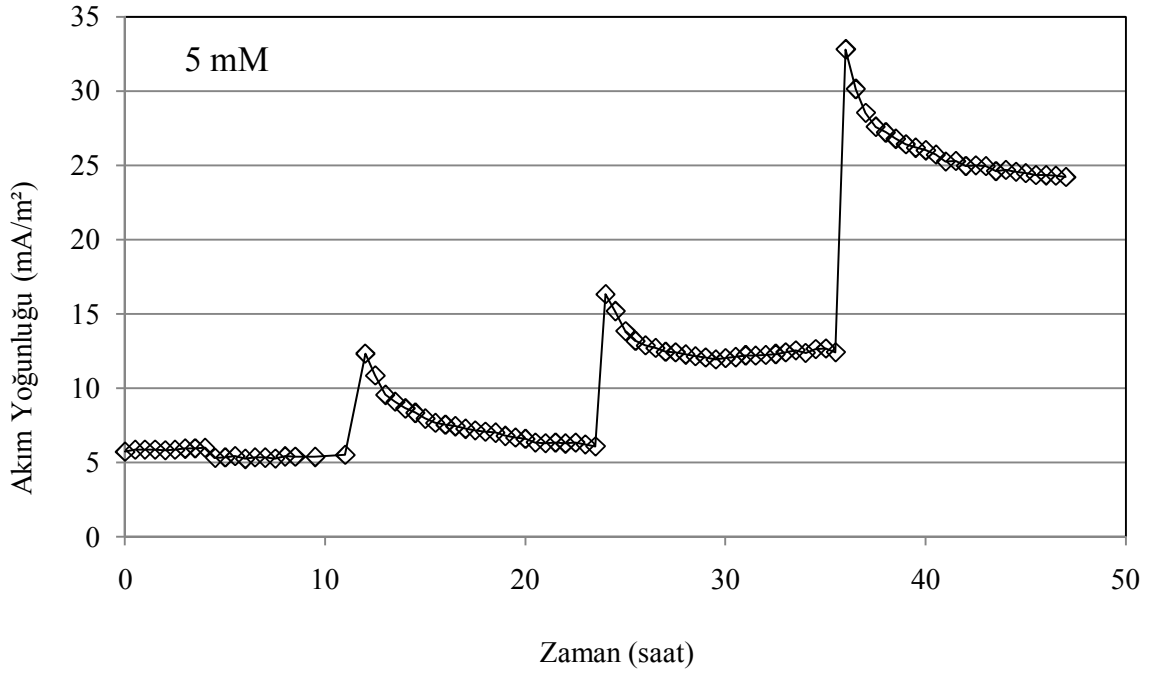
Şekil 4.8, dördüncü deney serisi olan 50 mM'lük glikoz beslemesinde zamana karşılık elde edilen akım değişimini göstermektedir. 50 mM'lük glikoz beslemesi ile 36 saatlik işletim sonunda elde edilen maksimum akım 0.073 mA seviyelerindedir. MYH'de glikoz ile yapılan kesikli çalışmalar sonucunda, substrat konsantrasyonunun artışı ile üretilen akımın orantılı olarak artmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.8. 50 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım miktarı

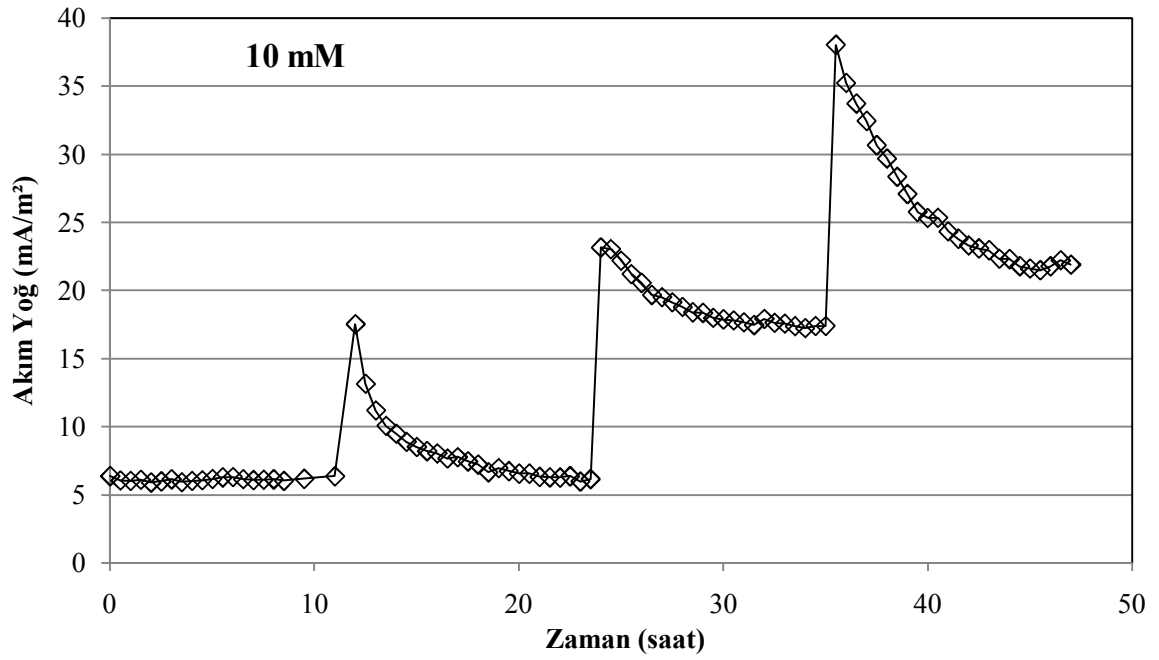
4.1.3. Akım Yoğunluğu

Şekil 4.9, birinci deney serisi olan 5 mM'lük glikoz beslemesinde zamana karşılık elde edilen akım yoğunluklarını göstermektedir. 5mM glikoz beslemesi sonrasında yapılan akım yoğunluğu hesaplarında üretilen akımın düzenli olarak artış gösterdiği hesaplanmıştır. Kesikli işletilen ve 12 saat aralıklarla besleme yapılan MYH-1 reaktöründe maksimum akım yoğunluğu 36 saatlik işletim sonucunda 32.81 mA/m^2 olarak belirlenmiştir.



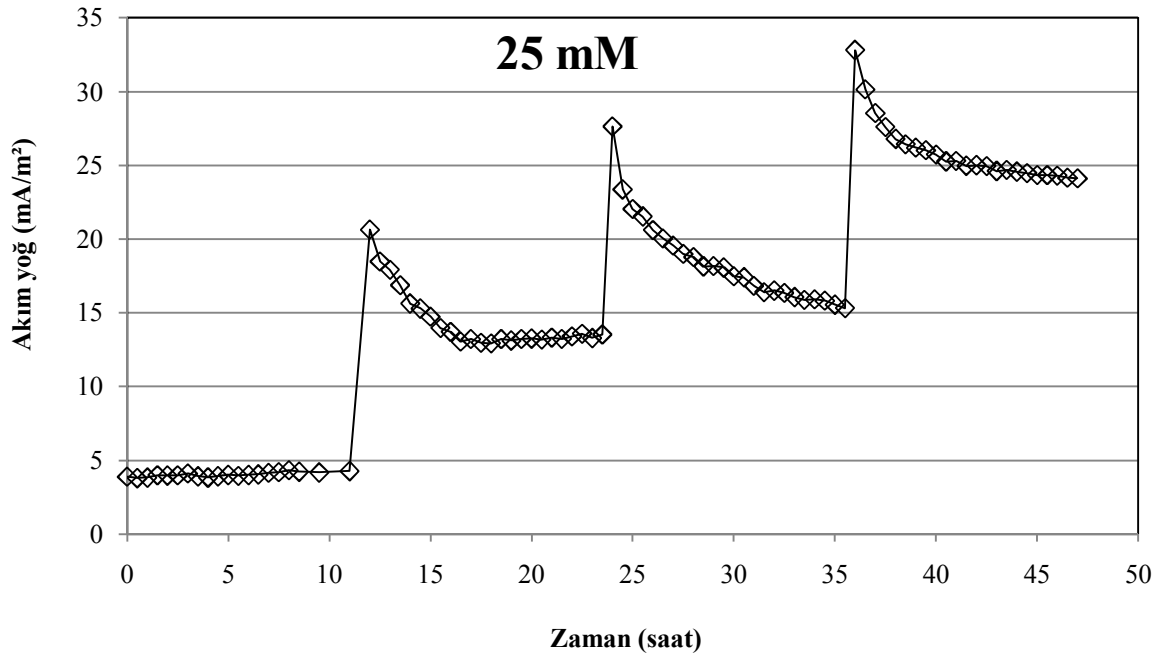
Şekil 4.9. 5 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu

Şekil 4.10, ikinci deney serisi olan 10 mM'lük glikoz beslemesinde zamana karşılık elde edilen akım yoğunluklarını göstermektedir. 5mM glikoz beslemesi sonrasında yapılan akım yoğunluğu hesaplarında üretilen akımın düzenli olarak artış gösterdiği hesaplanmıştır. Kesikli işletilen ve 12 saat aralıklarla besleme yapılan MYH-1 reaktöründe maksimum akım yoğunluğu 36 saatlik işletim sonucunda 38.03 mA/m^2 olarak belirlenmiştir.



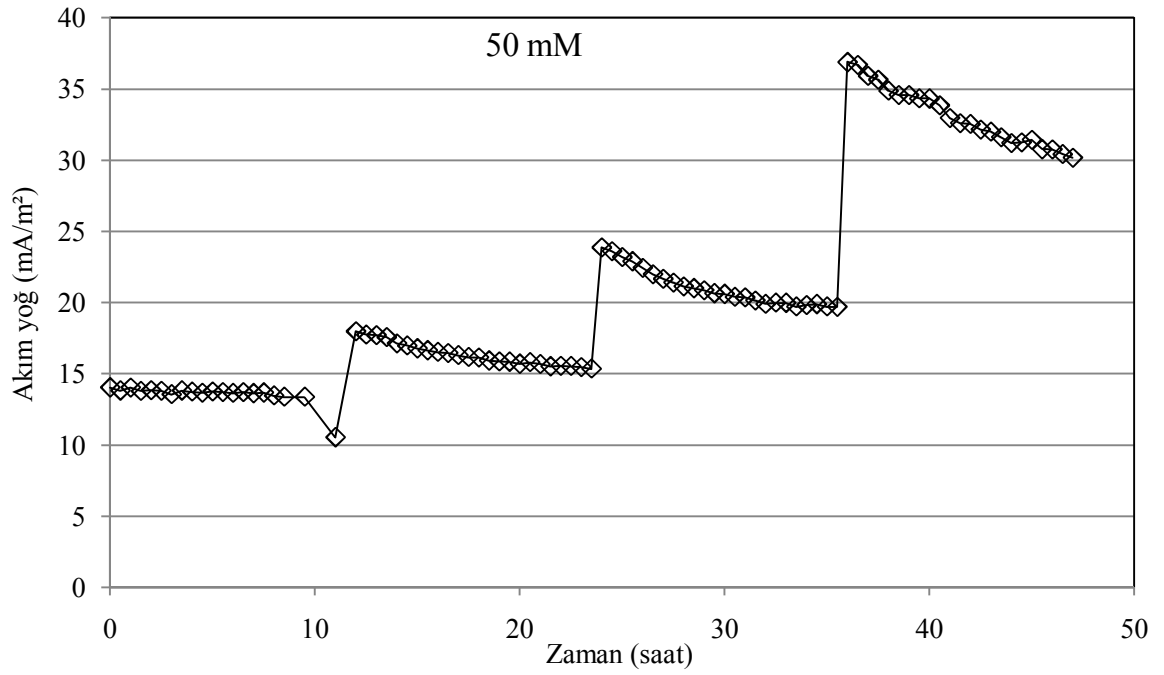
Şekil 4.10. 10 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu

Şekil 4.11, üçüncü deney serisi olan 25 mM'lük glikoz beslemesinde zamana karşılık elde edilen akım yoğunluklarını göstermektedir. 25mM glikoz beslemesi sonrasında yapılan akım yoğunluğu hesaplarında üretilen akımın düzenli olarak artış gösterdiği hesaplanmıştır. Kesikli işletilen ve 12 saat aralıklarla besleme yapılan MYH-1 reaktöründe, 25 mM glikoz beslemesi ile 12'nci saat 20.64 mA/m², 24'ncü saat 27.63 mA/m² ve 36'nci saat maksimum 32.81 mA/m² akım yoğunluğu üretilmiştir.



Şekil 4.11. 25 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu

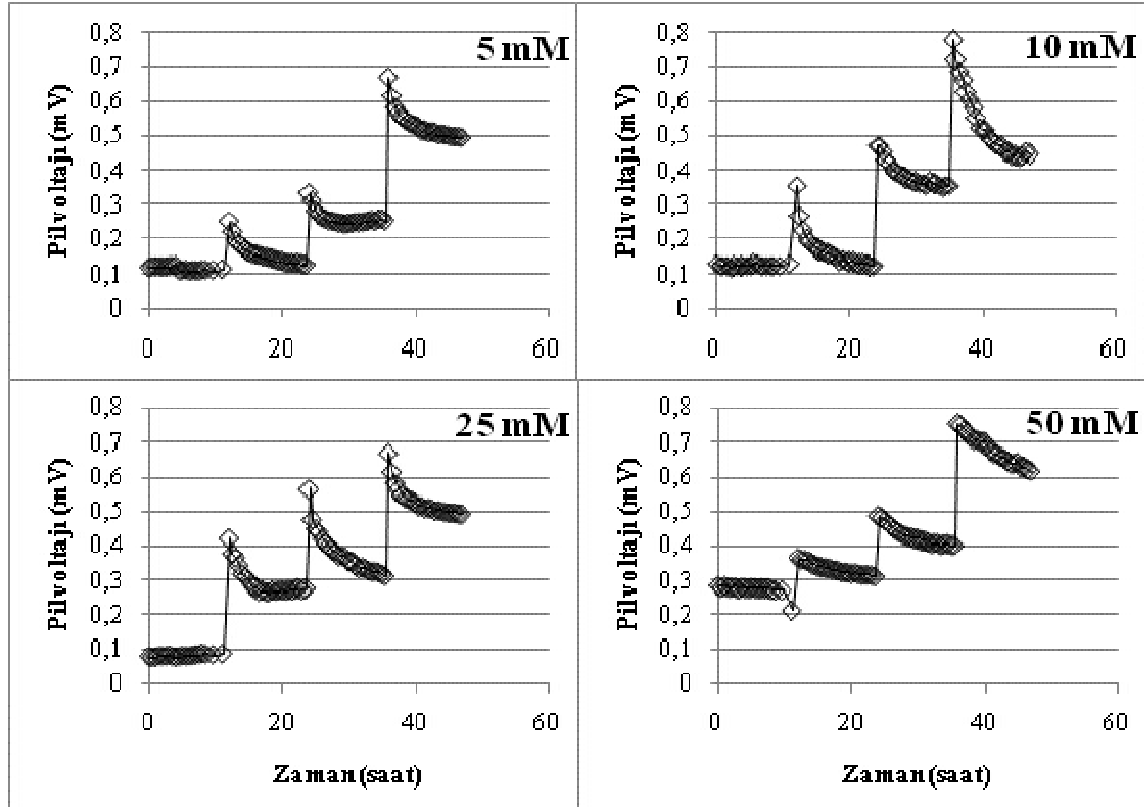
Şekil 4.12, dördüncü deney serisi olan 50 mM'lük glikoz beslemesinde zamana karşılık elde edilen akım yoğunluklarını göstermektedir. 50 mM glikoz beslemesi sonrasında yapılan akım yoğunluğu hesaplarında üretilen akımın düzenli olarak artış gösterdiği hesaplanmıştır. Kesikli işletilen ve 12 saat aralıklarla besleme yapılan MYH-1 reaktöründe maksimum akım yoğunluğu 36 saatlik işletim sonucunda 36.90 mA/m^2 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.12. 50 mM glikoz beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu

4.1.4. Voltaj Üretimi

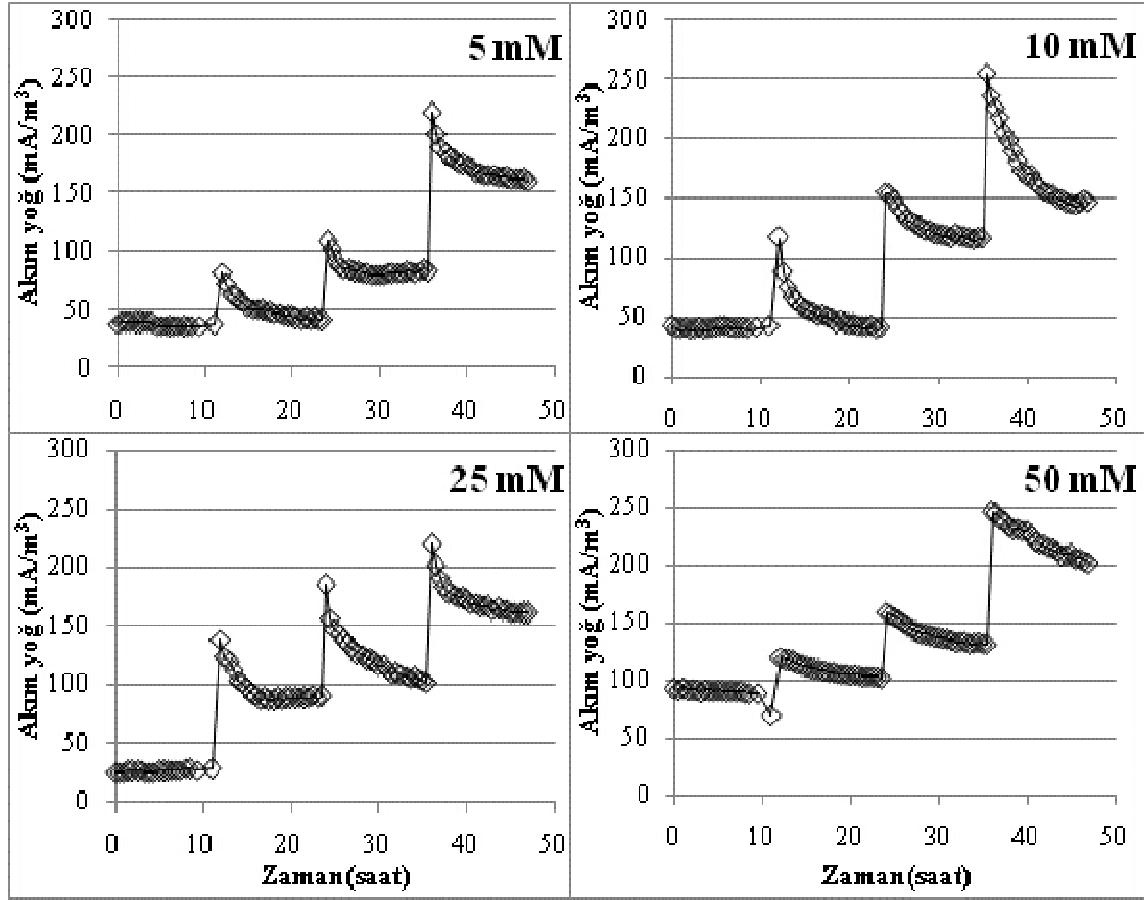
Şekil 4.13, farklı glikoz konsantrasyonlarında mikrobiyal yakıt hücresinde elde edilen voltaj üretimini göstermektedir. Mikroorganizmaların ortama uyum sağlamaya başlaması ile üretilen voltaj düzenli olarak artış göstermiştir. Maksimum pil voltajı ya da başka bir deyişle mikroorganizmaların yoğun faaliyet gösterdikleri 10 mM'lık glikoz beslemesi sonucunda maksimum 0.78 mV voltaj üretimi gerçekleşmiştir. Glikoz konsantrasyonundaki artış ile pil voltajında önemli artışların olmadığı belirlenmiştir. Sistem içerisinde anot elektrot yüzey alanı sınırlı ve sabit olduğundan etkin aktif biyofilm miktarı belli bir seviyede olacaktır. Bu nedenle sistem içerisine yapılacak daha fazla yüklemeler, elektron transferini arttırmadığından dolayı üretilen pil voltajı konsantrasyondaki artışla artmamıştır.



Şekil 4.13. Glikoz ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda voltaj üretimi

4.1.5. Hacimsel Akım Yoğunluğu

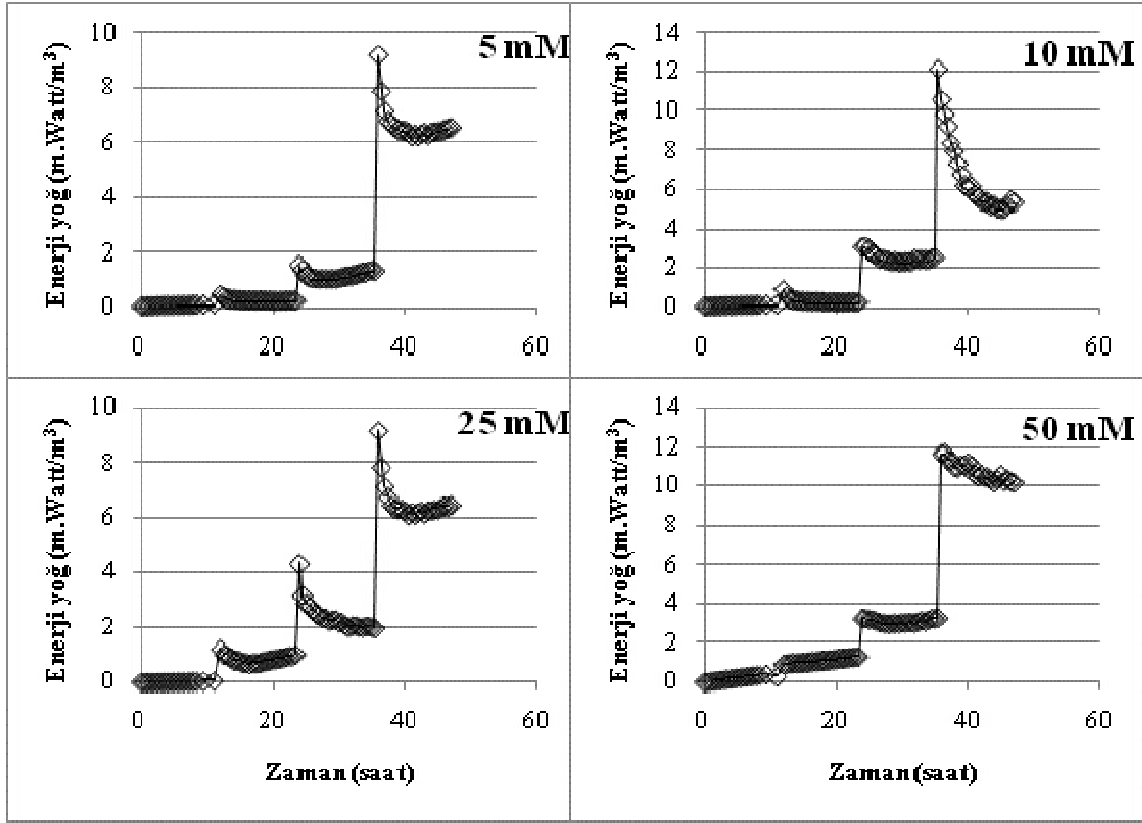
Uygun sıcaklık, pH ve mikroorganizmaların ortama uyum sağlamaya başlaması ile kesikli olarak işletilen MYH-1 reaktöründe akım yoğunluğu kararlı olarak artış göstermiştir. Mikrobiyal topluluğun yoğun faaliyet gösterdikleri 10 mM’lık glikoz beslemesi sonucunda maksimum 253.53 mA/m^3 akım yoğunluğu üretilmiştir. Diğer konsantrasyonlarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.14. Glikoz ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda akım yoğunluğu

4.1.6. Hacimsel Enerji Yoğunluğu

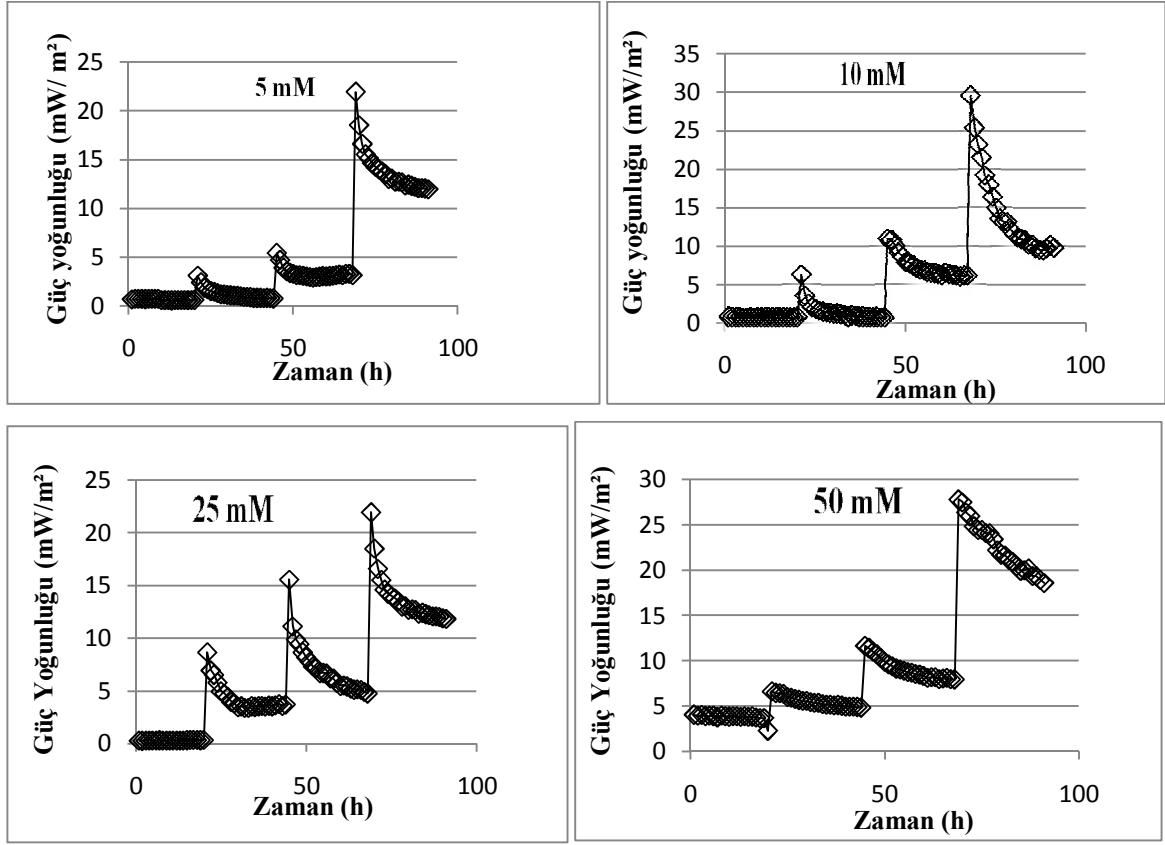
Kesikli olarak işletilen ve glikoz beslenen MYH-1 reaktöründe maksimum enerji yoğunluğu 10 mM konsantrasyon ve mikroorganizmaların ortama iyice adapte olması ile 36’ncı saatte 12.13 mW/m^3 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.15’den görüldüğü gibi, deneysel çalışmalarda kullanılan deneysel düzenek ile birim m^3 glikoz içerikli sentetik atıksu başına üretilen maksimum enerji 12 mW düzeylerindedir.



Şekil 4. 15. Glikoz ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda enerji yoğunluğu

4.1.7 Elektrot Yüzey Alanına Göre Güç Yoğunluğu

Şekil 4.16, besleme miktarına paralel olarak üretilen güç yoğunluklarında da artış hesaplanmıştır. 50 mM’lık glikoz beslemesi ile en yüksek değere ulaşılmıştır (27,8 mW/m²).



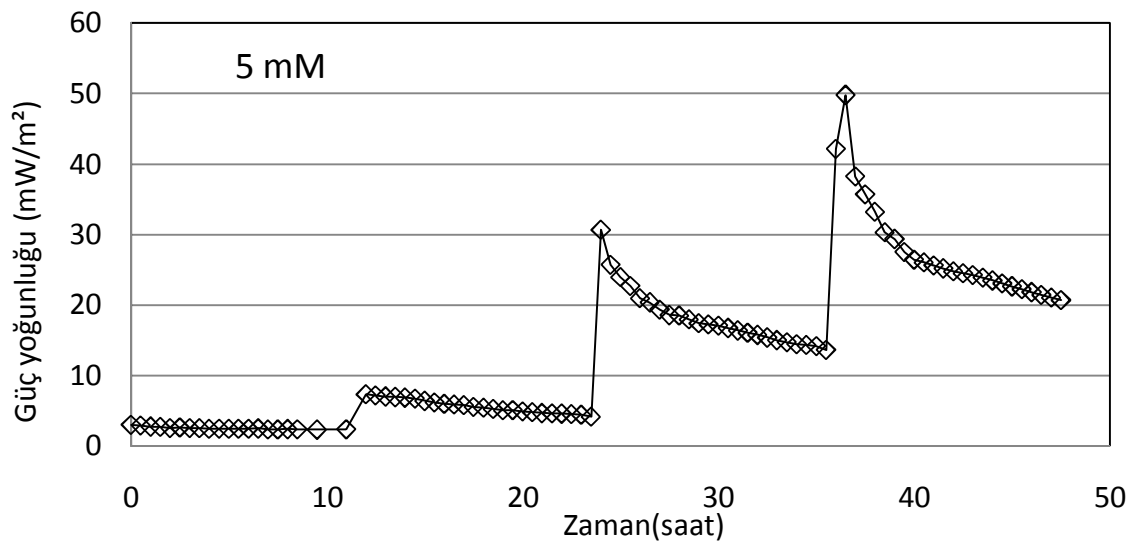
Şekil 4.16. Glikoz ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda güç yoğunluğu

4.2.Asetat İçeren Sentetik Atıksu İle Yapılan Kesikli Çalışmalar

4.2.1 Güç Yoğunluğu

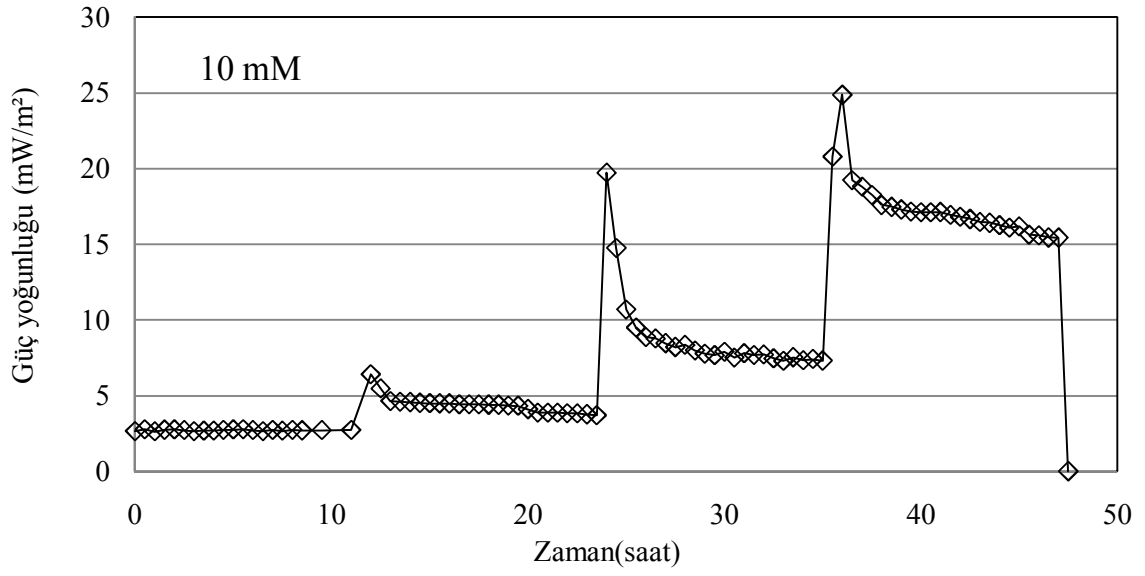
Tez çalışmasında, karbon kaynağı olarak asetatın kullanıldığı yakıt hücresi (MYH-2) tarafından üretilen güç değerleri grafikler halinde sunulmuştur. Reaktör için sıcaklık değeri 28 ± 4 °C arası iken, pH=7’dir. Sistem kesikli olarak işletilmiştir. Kesikli denemelerde akım yoğunluğu hesaplanırken kullanılan m^2 değerleri anot elektrot alanını, m^3 değerleri ise anot bölmesinin hacmini ifade etmektedir.

Şekil 4.16, 12 saat aralıklarla besleme yapılan MYH-2 reaktöründe mikroorganizmanın ortama uyum sağlaması ve uygun çevre koşulları ile üretilen güç yoğunluğunda giderek artış gözlenmiştir. Karbon kaynağı olarak asetat gibi basit substratlar kullanıldığında kolaylıkla parçalanıp elektrik üretimi gerçekleştirirler. Kesikli işletilen reaktörde 12.saat 7.356 mW/m², 24.saat 30.682 mW/m² ve 36.saat 49.782 mW/m²'lik güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Karbon kaynağı olarak asetat kullanılan MYH-2 reaktörü medyatörsüz olarak işletilmiş ve ilk kez denenen Ti-TiO₂ elektrotuyla maksimum güç üretimi 49.782 mW/m² olmuştur.



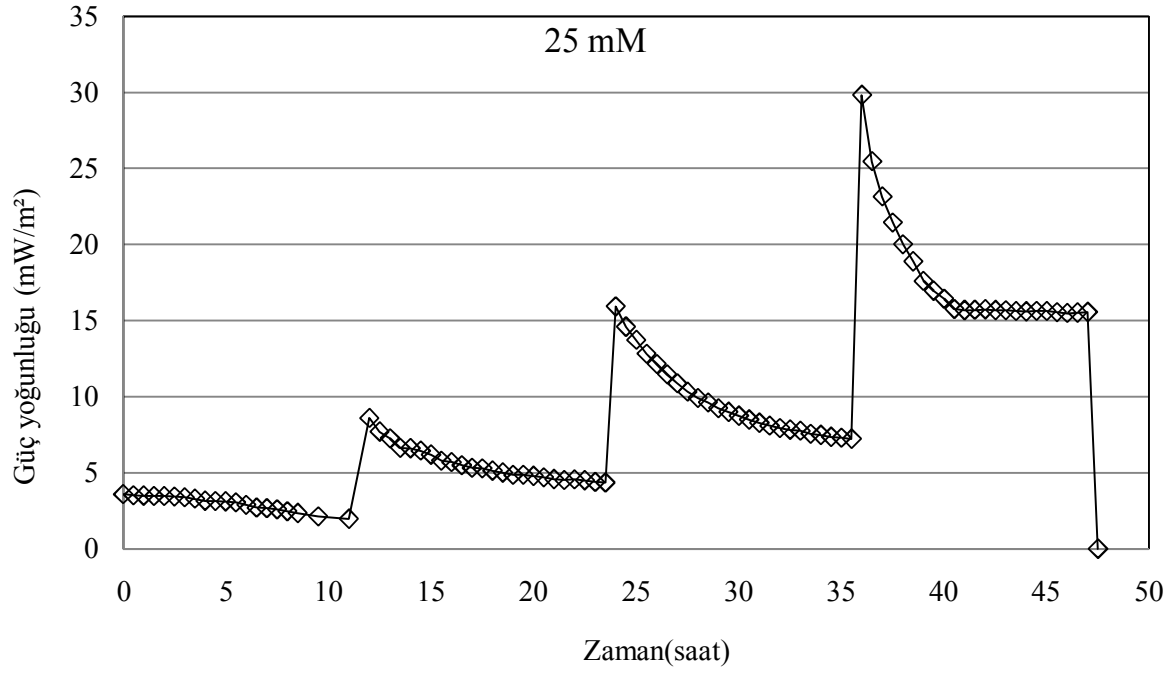
Şekil 4.17. 5 mM asetat beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu

Şekil 4.17, MYH-2 reaktöründe prosedürü takiben 10 mM asetat beslemesine geçilmiş ve 24.887 mW/m² maksimum güç üretimi gerçekleşmiştir. 10 mM'lık besleme ile üretilen maksimum güç 5 mM asetat kullanılan besleme ile elde edilen güç yoğunluğundan daha düşüktür. Bu durum sistemin mikrobiyal faaliyeti ile alakalı olabilir.



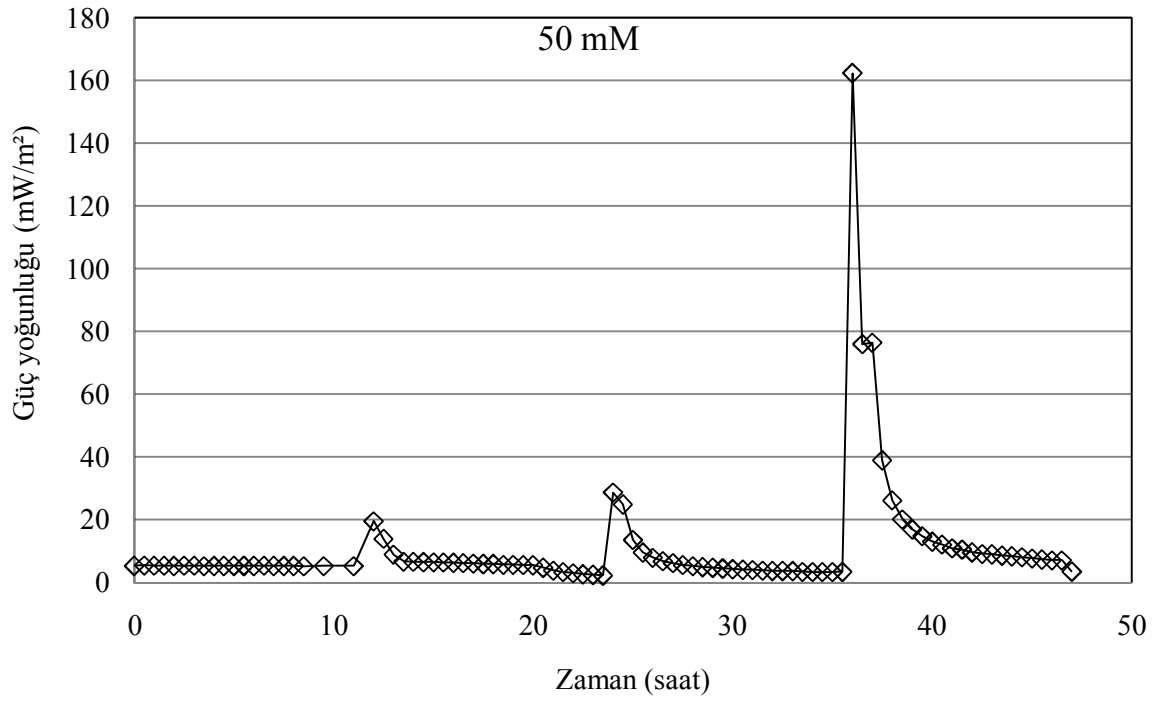
Şekil 4.18. 10 mM asetat beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu

Şekil 4.18, üçüncü seride 25 mM asetat oksijeni giderilmiş besleme suyu ile birlikte ortama enjekte edilmiş ve 12. saat 8.593 mW/m² güç üretimi gerçekleşmiştir. Güç üretimi uygun çevre koşulları ve mikroorganizma faaliyetleri ile düzenli ve kararlı olarak artış göstermiştir. Güç üretimi 24. saat 15.926 mW/m² ve 36 saat sonra maksimum 29.821 mW/m² olmuştur.



Şekil 4.19. 25 mM asetat beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu

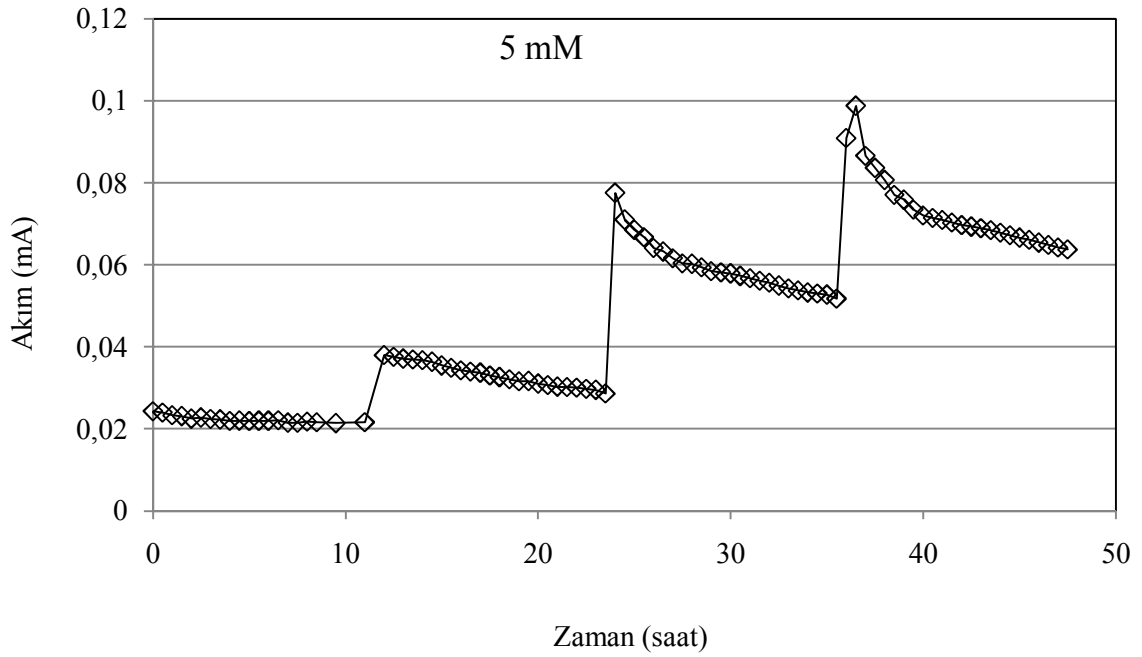
Şekil 4.19, son seride 50 mM konsantrasyona sahip karbon kaynağı (asetat), 30 mL besleme suyu ile beraber oksijeni giderildikten sonra reaktöre (anot kısma) enjekte edilmiş ve güç artışı incelenmiştir. İlk 24 saat boyunca aşırı yükleme nedeniyle mikroorganizmaların substratı parçalayıp elektrik üretme yeteneğinde fazla bir artış gözlenmemiştir fakat alışma evresinden sonra 162.296 mW/m²'lık maksimum güç üretimi gerçekleşmiştir (36.saat). Bu değer 50 mM glikoz beslemesi ile elde edilen maksimum değerden yaklaşık 6 kat daha fazladır (27.789 mW/m²). Bu durum karışık kültür içerisinde asetat tüketen ya da kullanan mikroorganizmaların daha baskın olabileceğini akla getirmiştir.



Şekil 4.20. 50 mM asetat beslemesi sonucu üretilen güç yoğunluğu

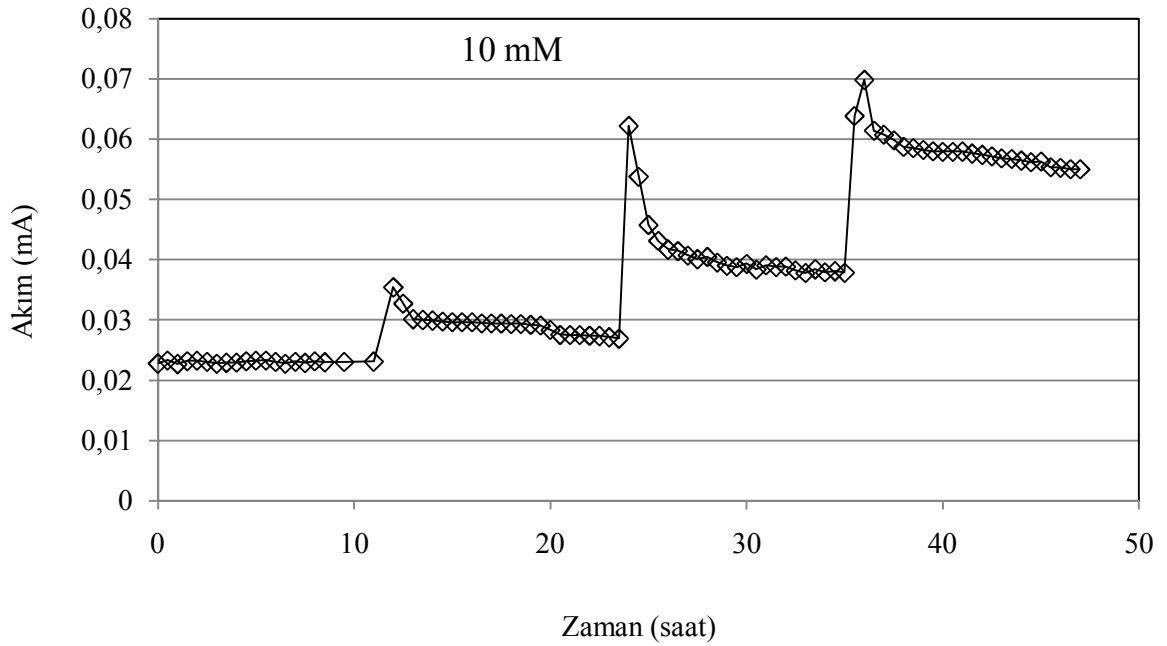
4.4.2 Akım Değişimi

Şekil 4.21, MYH-2 reaktörüne yapılan besleme sonrasında bakterilerin ortama adapte olması ile akım değeri giderek artmıştır. 5 mM'lık asetat beslemesi ile maksimum 0.091mA akım üretilmiştir. Bu değer glikoz ile elde edilen maksimum değerden (0.065 mA) daha yüksektir.



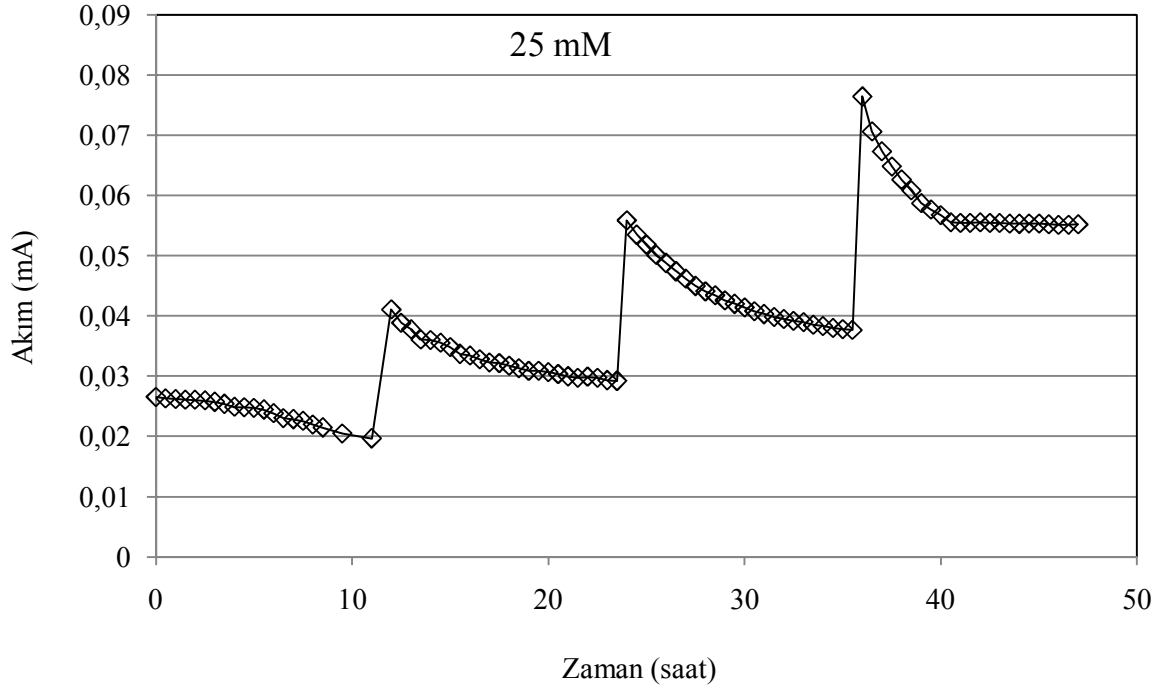
Şekil 4.21. 5 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım miktarı

Şekil 4.22, 10 mM'lık beslemede daha az akım üretimi gerçekleşmiştir. Bunun nedeni verilen asetatın bir kısmının borunun iç çeperinde kristalleşmesi olduğundan daha sonra Na-asetat sisteme verilmeden önce otoklavlanarak tamamen çözülmüştür.



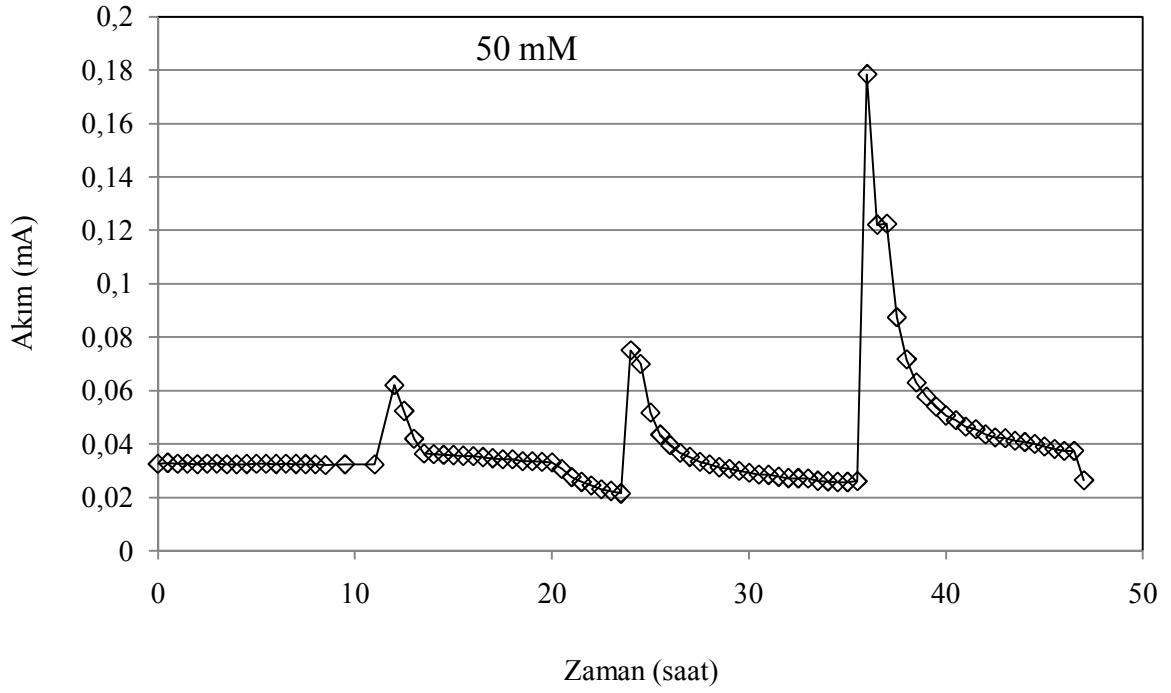
Şekil 4.22. 10 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım miktarı (mak. 0,0699 mA)

Şekil 4.23, 25 mM'lık asetat beslemesi ile maksimum 0.076 mA akım üretilmiştir (36.saat). 28 ± 4 °C sıcaklık ve pH 7 civarında 10 mM asetat 30 mL besleme suyuna ilave edilmiş ve N₂ gazı ile oksijeni giderildikten sonra sisteme ilave edilerek ve üretilen akım miktarı gözlenmiştir.



Şekil 4.23. 25 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım miktarı (mak. 0,076 mA)

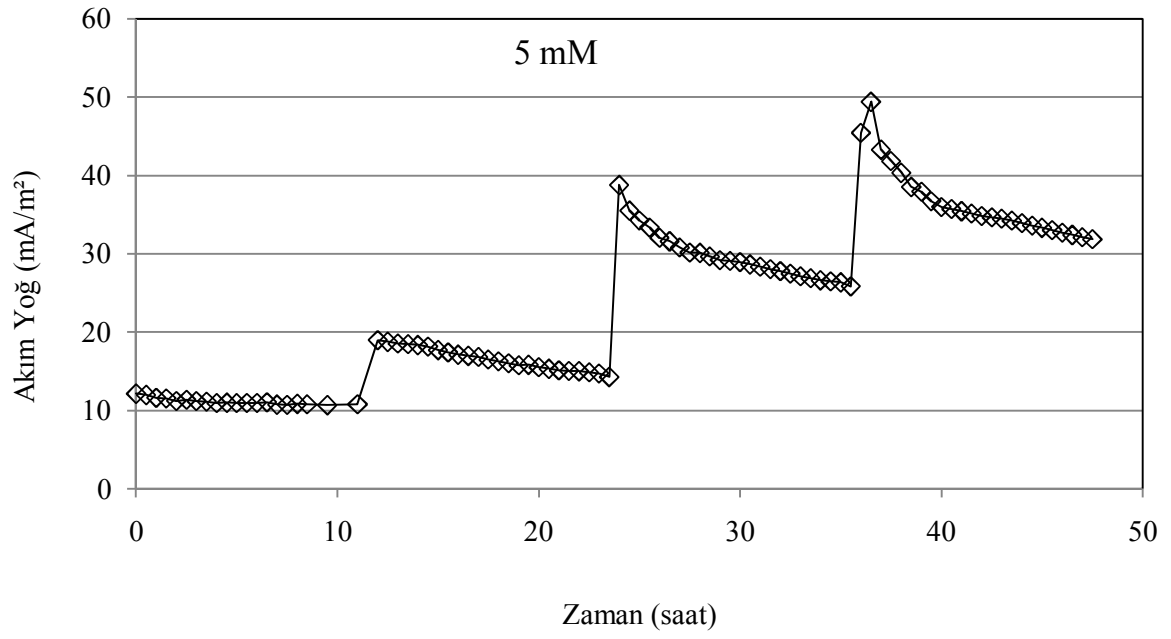
Şekil 4.24, dördüncü seride 50 mM asetat besleme suyu ile birlikte sisteme enjekte edilmiş ve maksimum 0.178 mA akım üretimi gerçekleşmiştir. Bu sonuç, glikoz beslenen MYH-1 reaktöründe elde edilen akım değerinden daha yüksektir (0.073).



Şekil 4.24. 50 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım miktarı

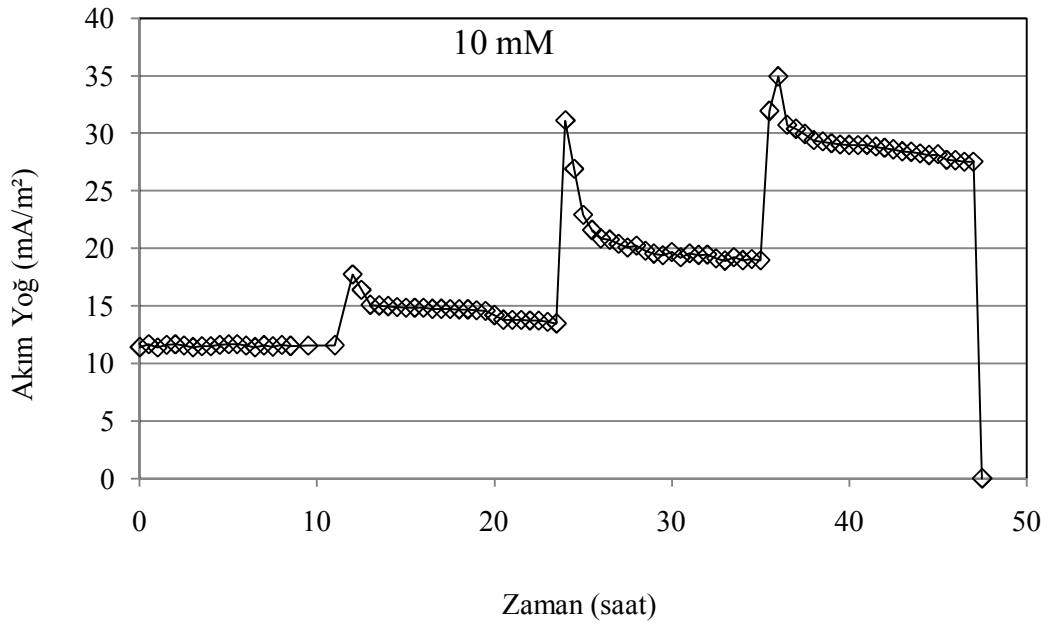
4.2.3 Akım Yoğunluğu

Şekil 4.25, bu değer glikoz ile beslenen MYH-1 reaktörünün ürettiği akım yoğunluğundan daha fazladır. Bunun sebebi, aynı materyalden yapılmış ve aynı şartların sağlandığı sistemde mikroorganizmaların aktiviteleri, biyofilm yüzeyinde farklı gelişim göstermeleri ve e^- transfer etme yeteneklerinin farklı olmasından kaynaklanabilir. Kesikli işletilen reaktörde 36 saat sonra maksimum 49.396 mA/m² akım yoğunluğu üretilmiştir.



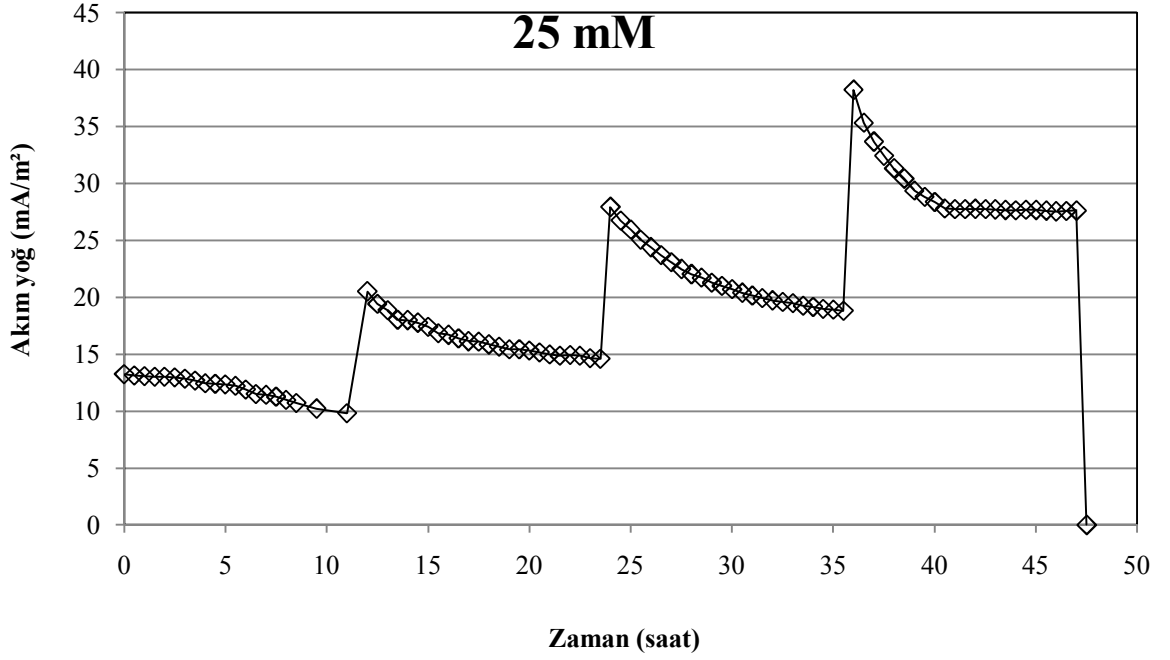
Şekil 4.25. 5 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu

Şekil 4.26, 10 mM asetat beslemesi sonrasında izlenmeye başlanan MYH-2 reaktöründe üretilen maksimum akım yoğunluğu 34.924 mA/m² olmuştur (36.saat).



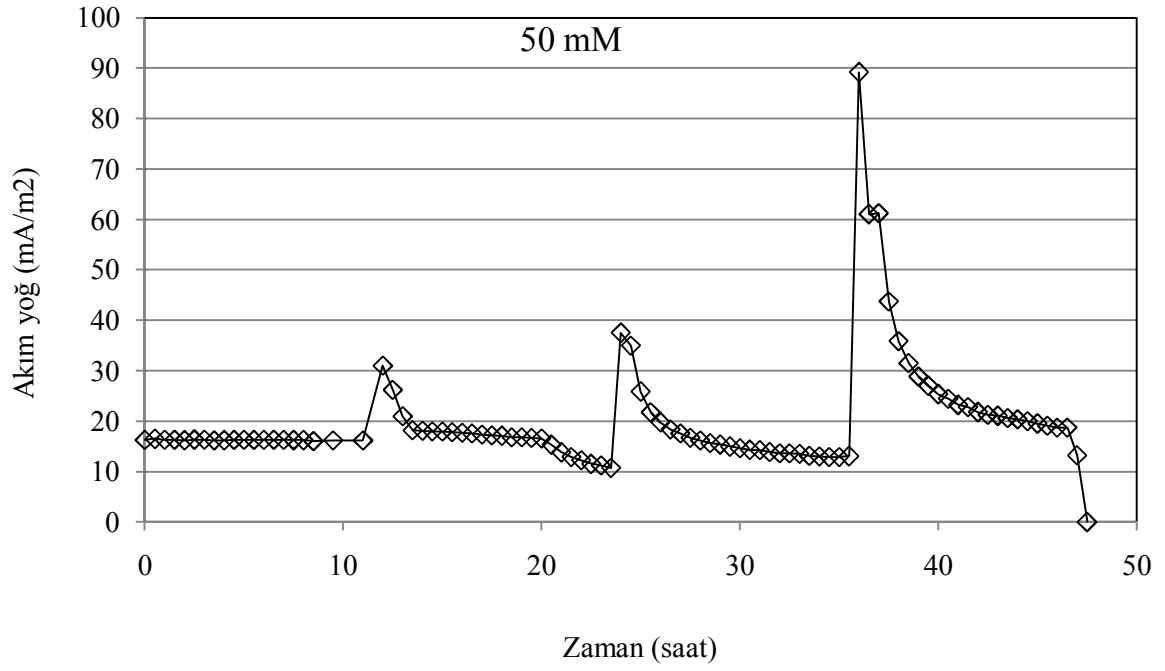
Şekil 4.26. 10 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu

Şekil 4.27, 25 mM glikoz beslemesi ile 12.saat 20,520 mA/m², 24.saat 27,937 mA/m² ve 36.saat maksimum 38.229 mA/m² akım yoğunluğu üretilmiştir. Elde edilen sonuçlar, 25 mM glikoz beslenen MYH-1 reaktöründe elde edilen akım yoğunluğu ile hemen hemen aynı değerdedir.



Şekil 4.27. 25 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu (mak. 38,229 mA/m²)

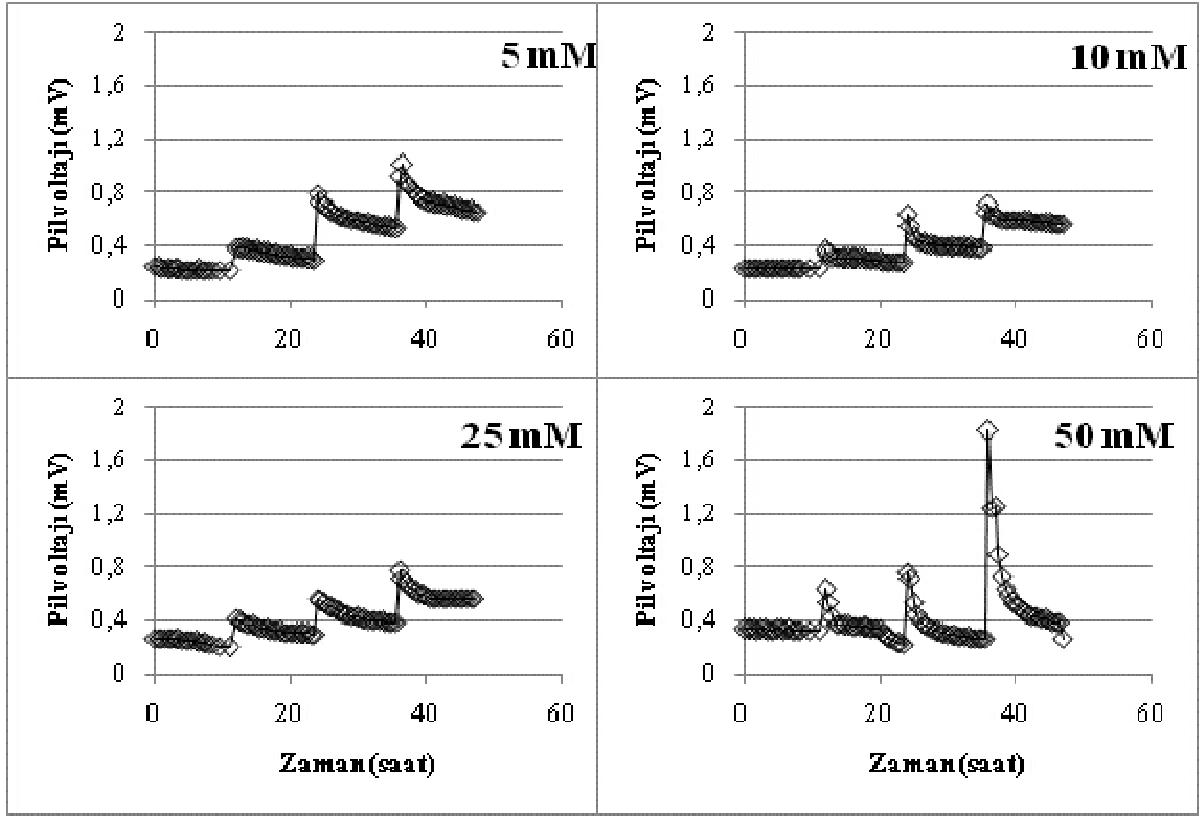
Şekil 4.28, uygun koşullar altında son seride üretilen akım yoğunluğu istikrarlı olarak artış göstermiş ve 36 saat sonra maksimum 89.184 mA/m² akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Bu değer, glikoz beslenen MYH-1 reaktöründe elde edilen maksimum akım yoğunluğundan yaklaşık 2 kat daha fazladır.



Şekil 4.28. 50 mM asetat beslemesi sonucu üretilen akım yoğunluğu

4.2.4. Voltaj Üretimi

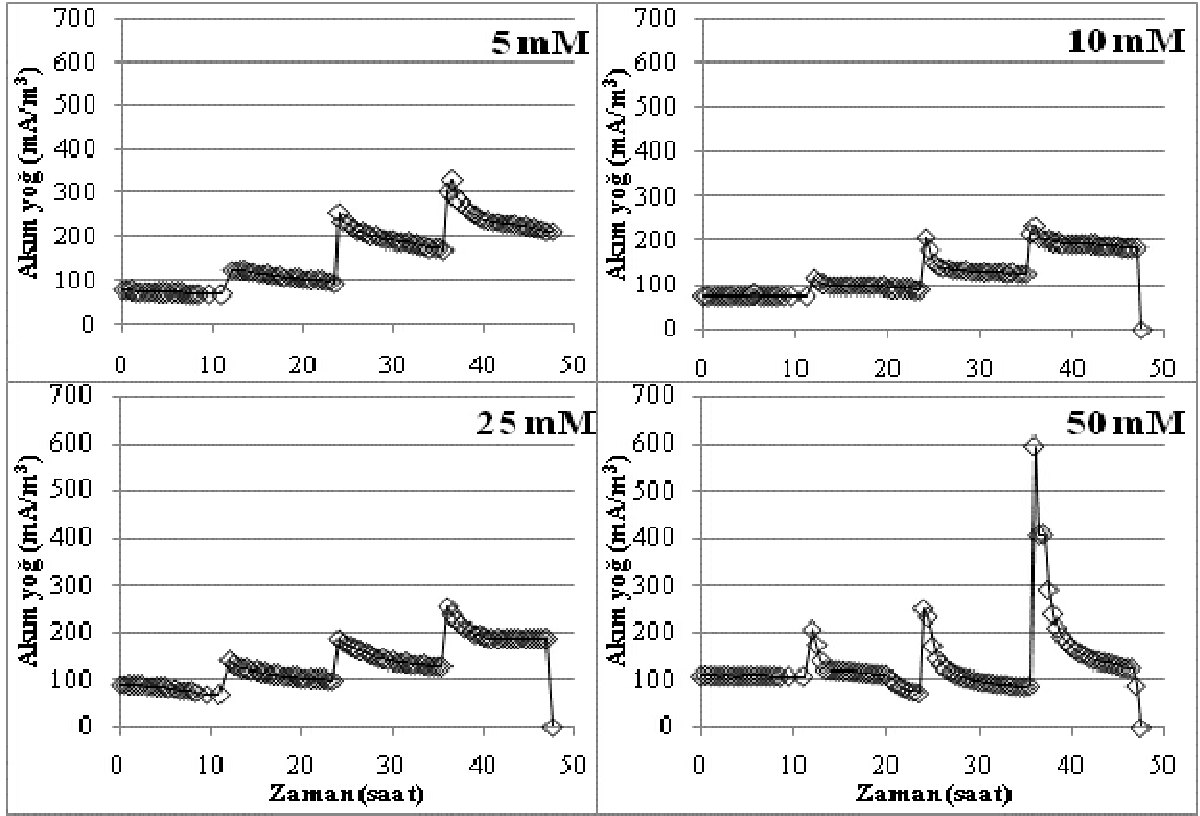
Şekil 4.29, uygun çevresel şartlar, substrat konsantrasyonu ve mikroorganizmaların ortama uyum sağlamaya başlaması ile üretilen voltaj düzenli olarak artış göstermiştir. Maksimum pil voltajı ya da başka bir deyişle mikroorganizmaların yoğun faaliyet gösterdikleri 50 mM'lık asetat beslemesi sonucunda maksimum 1.819 mV voltaj üretimi gerçekleşmiştir.



Şekil 4.29. Asetat ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda voltaj üretimi

4.2.5 Hacimsel Akım Yoğunluğu

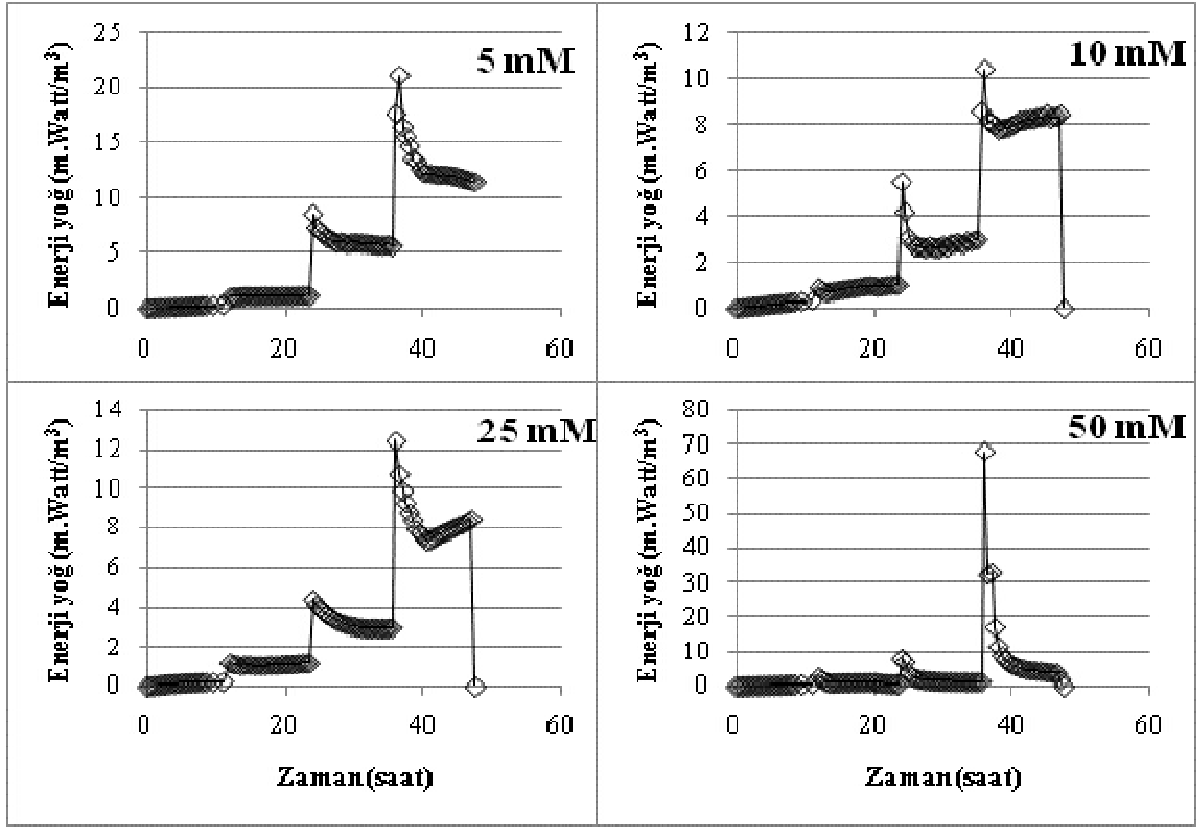
Şekil 4.30, medyatörsüz işletilen ve kesikli besleme yapılan MYH-2 reaktöründe mikroorganizmaların ortama uyum sağlamaya başlaması ile üretilen akım yoğunlunda kararlı ve düzenli bir artış gözlenmiştir. Mikrobiyal topluluğun yoğun faaliyet gösterdikleri 50 mM’lık asetat beslemesi sonucunda maksimum 598.364 mA/m³ akım yoğunluğu üretilmiştir.



Şekil 4.30. Asetat ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda akım yoğunluğu

4.2.6. Hacimsel Enerji Yoğunluğu

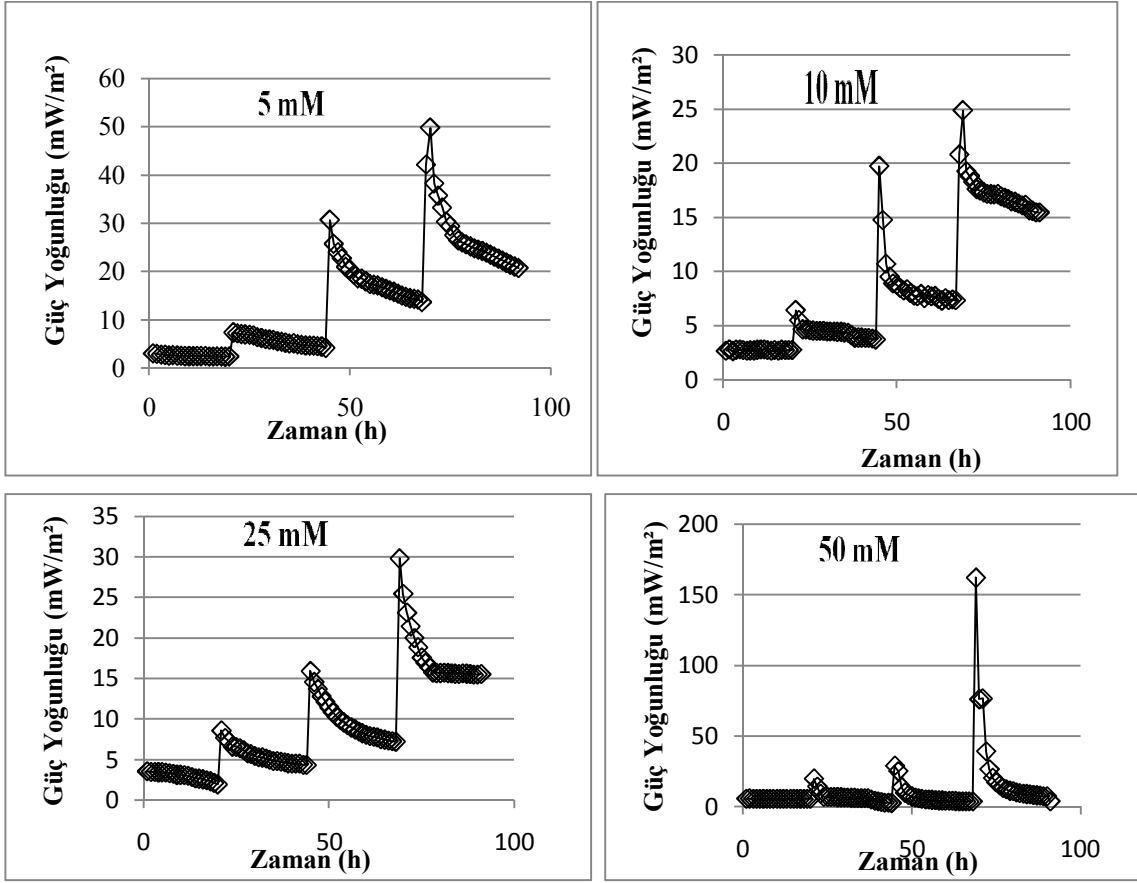
Şekil 4.31, kesikli olarak işletilen ve asetat beslenen MYH-2 reaktöründe maksimum enerji yoğunluğu 50 mM konsantrasyon ve mikroorganizmaların ortama iyice adapte olması ile 36.saatte 67.62 mW/m^3 olarak hesaplanmıştır. Uygun çevresel şartlar, substrat konsantrasyonu ve mikroorganizmaların ortama uyum sağlamaya başlaması ile üretilen enerji yoğunluğu düzenli olarak artış göstermiştir. 10 ve 25 mM’lık asetat beslemesi ile üretilen maksimum enerji yoğunluğu 5 mM asetat beslemesi ile üretilen maksimum enerji yoğunluğundan daha düşüktür. Sisteme adapte olan bakteriyel topluluk ile 50 mM besleme sonrasında 67.62 mW/m^3 ’lük enerji yoğunluğuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.31. Asetat ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda enerji yoğunluğu

4.2.7. Elektrot Yüzey Alanına Göre Üretilen Güç Yoğunluğu

Şekil 4.32, besleme miktarına paralel olarak üretilen güç yoğunluklarında da artış hesaplanmıştır. 50 mM’lık asetat beslemesi ile en yüksek değere ulaşılmıştır ($162,3 \text{ mW/m}^2$).



Şekil 4.32. Asetat ile MYH’de yapılan kesikli çalışmalarda güç yoğunluğu

Karbon kaynağı olarak glikoz kullanılan MYH reaktörü medyatörsüz olarak işletilmiş ve ilk kez denenen Ti-TiO₂ elektrotuyla maksimum güç üretimi 21,96 mW/m² olmuştur. MYH reaktöründe 10 mM glikoz beslemesi yapıldığında, 29,51 mW/m² maksimum güç üretimi gerçekleşmiştir. 10 mM'lık besleme ile üretilen maksimum güç 5, 25 ve 50 mM'lık beslemelerle yapılan çalışmalar sonunda elde edilen maksimum değerlerden daha yüksektir. Üçüncü seride 25 mM glikoz ile ortam beslenmiştir. Beslemeler diğer serilerde olduğu gibi 12 saatlik aralıklarla yapılmış ve ilk 12'inci saat sonunda 8,69 mW/m² güç üretimi gerçekleşmiştir. Güç üretimi 24'üncü saat 15,58 mW/m² ve 36'ncı saat sonunda maksimum 21,96 mW/m² olmuştur. Son seride 50 mM konsantrasyonuna sahip karbon kaynağı (glikoz), 30 mL besleme suyu ile beraber oksijeni giderildikten sonra reaktöre (anot kısma) enjekte edilmiş ve güç artışı incelenmiştir. Alışma evresinden sonra 27,79 mW/m²'lık maksimum güç üretimi gerçekleşmiştir. Kesikli glikoz ile beslenen mikrobiyal yakıt hücresinde mikroorganizmaların ortama adapte olması ile akım değerinin giderek arttığı tespit edilmiştir. 5 mM'lık glikoz beslemesi ile 36 saatlik işletme sonrasında maksimum akım 0,065 mA ve akım yoğunluğu 32,81 mA/m², 10 mM'lük glikoz beslemesinde 0,076 mA ve 38,03 mA/m², 25 mM'lık glikoz beslemesinde 0,065 ve 32,81 mA/m², 50 mM'lık glikoz beslemesinde 0,073 mA maksimum akım ve maksimum akım yoğunluğu 36,90 mA/m² olarak elde edilmiştir. Ayrıca, mikroorganizmaların ortama uyum sağlamaya başlaması ile üretilen voltaj düzenli olarak artış göstermiştir. Maksimum pil voltajı ya da başka bir deyişle mikroorganizmaların yoğun faaliyet gösterdikleri 10 mM'lık glikoz beslemesi sonucunda 0,78 mV olarak gerçekleşmiştir. MYH akım yoğunluğu kararlı olarak artış göstermiştir. Mikrobiyal topluluğun yoğun faaliyet gösterdikleri 10 mM'lık glikoz beslemesi sonucunda maksimum 253,53 mA/m³ akım yoğunluğu üretilmiştir. Besleme miktarına paralel olarak üretilen güç yoğunluklarında da artış hesaplanmıştır.

Karbon kaynağı olarak asetat kullanıldığında daha yüksek güç yoğunlukları ile karşılaşılmıştır. Örneğin, 36.saat 49.782 mW/m²'lik güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Asetat ile beslenen MYH reaktöründe 50 mM konsantrasyona sahip 30 mL asetat enjekte edildiğinde aşırı yükleme nedeniyle mikroorganizmaların substratı parçalayıp elektrik üretme yeteneğinde fazla bir artış gözlenmemiştir. Fakat alışma evresinden sonra gü. Üretimi artarak 162,3 mW/m²'e ulaşmıştır.

Asetat ile elde edilen güç yoğunluğunun daha yüksek olmasının sebebi, aynı materyalden yapılmış ve aynı şartların sağlandığı sistemde mikroorganizmaların aktiviteleri, biyofilm yüzeyinde farklı gelişim göstermeleri ve e^- transfer etme yeteneklerinin farklılık göstermesidir. 10 mM asetat beslemesi sonrasında izlenmeye başlanan MYH reaktöründe üretilen maksimum akım yoğunluğu 34.92 mA/m^2 , 25 mM beslemesi 38.23 mA/m^2 ve 50 mM asetat beslemesinde 89.18 mA/m^2 olarak belirlenmiştir. Maksimum pil voltajı ya da başka bir deyişle mikroorganizmaların yoğun faaliyet gösterdikleri 50 mM'lık asetat beslemesi sonucunda maksimum 1.819 mV voltaj üretimi gerçekleşmiştir. Mikrobiyal topluluğun yoğun faaliyet gösterdikleri 50 mM'lık asetat beslemesi sonucunda maksimum 598.364 mA/m^3 akım yoğunluğu üretilmiştir.

5. SONUÇLAR

Mikrobiyal yakıt hücresi teknolojisi, biyoelektrokimyasal bir sistemdir. Mikrobiyal yakıt hücresinde, doğada bulunan bakteriyel etkileşimlerin taklit edilmesi ile elektrik akımı üretilmektedir. Son yıllarda, mikrobiyal yakıt hücresi (MYH) teknolojisi üzerindeki araştırma faaliyeti belirgin olarak artmıştır. Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH) eş zamanlı elektrik üretimi ve organik madde giderimi dolayısıyla son yıllarda sürdürülebilir bir teknoloji olarak yerini almıştır. Mikrobiyal yakıt hücreleri, yakın zamanda geliştirilmiş bir teknolojidir ve hala en verimli çalışma noktası belirlenebilmiş değildir. MYH'lerin muhtemel maksimum gücünden tam olarak yararlanmaktan, sistemleri ekonomik hale getirebilmenin yollarını bulmaktan ve MYH reaktörlerine dayalı atıksu arıtım sistemleri oluşturmaktan başka zorluklar da mevcuttur. Güç yoğunlukları hala arttırılmaya gereksinim duymaktadır. Malzemelerin, güç üretimi ve maliyet bakımından verimli olup olmadığı sınanmalıdır. Bu tez çalışmasında, MYH teknolojisi ile bir şehrin elektrik enerjisini karşılama düşüncesinden ziyade, arıtma tesislerinin enerji ihtiyaçlarını karşılamak veya azaltmak daha gerçekçi bir yaklaşım olarak belirlenmiştir.

Son yıllarda, mikrobiyal yakıt hücrelerinin pratik olarak kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır. İlk amaç evsel, endüstriyel ve diğer atıkların arıtımı için uygun bir teknoloji geliştirmektir. Atıksudan elde edilen enerji bir şehir için gerekli olan enerjiyi karşılamak için yeterli olmazken, optimum şartlarda çalıştırıldığında bir arıtma tesisini çalıştırabilir. Atıksu arıtma tesislerinin enerji ihtiyacı ve maliyeti göz önünde tutulduğunda sürdürülebilir bir arıtma tesisi işletimi için mikrobiyal yakıt hücreleri cazip gözükmektedir.

KAYNAKLAR

1. Aelterman, P., Rabaey, K., Pham, T.H., Boon, N. and Verstraete, W. (2006) Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 40,3388-3394.
2. Alberty, R.A. (2003) *Thermodynamics of biochemical reactions*, John Wiley & Sons, New York. Allen, R.M. and Bennetto, H.P. (1993) Microbial fuel cells: electricity production from carbohydrates. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 39(2), 27-40.
3. Atchison, J.E. and Hettenhaus, J.R. (2004) Innovative methods for corn stover collecting, handling, storing and transporting, NREL/SR-5 10-33893; National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, 2004.
4. Bard, A.J. and Faulkner, L.R. (2001) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York.
5. Beliaev, A.S. and Saffarini, D.A. (1998) *Shewanella putrefaciens* mtrB encodes an outer membrane protein required for Fe(III) and Mn(IV) reduction. *J. Bacteriol.* 180(23), 6292-6297.
6. Beliaev, A.S., Saffarini, D.A., McLaughlin, J.L. and Hunnicutt, D. (2001) MtrC, an outer membrane decahaem c cytochrome required for metal reduction in *Shewanella putrefaciens* MR-1. *Molec. Microbiol.* 39(3), 722-730.
7. Bergel, A., Feron, D. and Mollica, A. (2005) Catalysis of oxygen reduction in PEM fuel cell by seawater biofilm. *Electrochem. Commun.* 7(9), 900-904.
8. Bond, D.R., Holmes, D.E., Tender, L.M. and Lovley, D.R. (2002) Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. *Science* 295(5554), 483-485.
9. Bond, D.R. and Lovley, D.R. (2003) Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. *Appl. Environ. Microbiol.* 69(3), 1548-1555.
10. Cai, M., Liu, J. and Wei, Y. (2004) Enhanced biohydrogen production from sewage sludge with alkaline pretreatment. *Environ. Sci. Technol.* 38(1 I), 3195-3202.

11. Chaudhuri, S.K. and Lovley, D.R. (2003) Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nat. Biotechnol.* 21(10), 1229-1232.
12. Cheng, S., Liu, H. and Logan, B.E. (2006a) Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure. *Electrochem. Commun.* 8, 489-494.
13. Cheng, S., Liu, H. and Logan, B.E. (2006b) Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2426-2432.
14. Cheng, S., Liu, H. and Logan, B.E. (2006~) Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells.
15. Cheng, S. and Logan, B.E. (2007) Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells. *Electrochem. Commun.* 9(3), 492-496.
16. Childers, S.E., Ciufo, S. and Lovley, D.R. (2002) *Geobacter metallireducens* accesses insoluble Fe(III) oxide by chemotaxis. *Nature* 416, 767-769.
17. Choi, Y., Jung, E., Park, H.S., Paik, S.R. and Jung, S., Kim, S. (2004) Construction of microbial fuel cells using thermophilic microorganisms, *Bacillus licheniformis* and *Bacillus thermoglucosidasius*. *Bull. Korean Chem. Soc.* 25(6), 813-818.
18. Clauwaert, P., Rabaey, K., Aelterman, P., De Schamphelaire, L., Pham, T.H., Boeckx, P., Boon, N. and Verstraete, W. (2007) Biological denitrification in microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 41(9), 3354-3360.
19. Cooper, K.R. and Smith, M. (2006) Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement. *J. Power Sour.* 160, 1088-1095.
20. Cooper, N.B., Marshall, J.W., Hunt, K. and Reidy, J.G. (2007) Less power, great performance. *Wat. Environ. Technol.* 19(2), 63-66.
21. Cord-Ruwisch, R., Lovley, D.R. and Schink, B. (1998) Growth of *Geobacter sulfurreducens* with acetate in syntrophic cooperation with hydrogen-oxidizing anaerobic partners. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 2232-2236.

22. Crittenden, S.R., Sund, C. and Sumner, J.J. (2006) Mediating electron transfer from bacteria to a gold electrode via a self-assembled monolayer. *Langmuir* 22, 9473-9476.
23. Datar, R., Huang, J., Maness, P.C., Mohagheghi, A., Czemik, S. and Chomet, E. (2006) Hydrogen production from the fermentation of corn stover biomass pretreated with a steam explosion process. *Int. J. Hydrogen Energy* 32(8), 932-939.
24. Ditzig, J., Liu, H. and Logan, B.E. (2007) Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR). *Int. J. Hydrogen Energy* 32(13),
25. Dobbin, P.S., Powell, A.K., McEwan, A.G. and Richardson, D.J. (1995) The influence of chelating-agents upon the dissimilatory reduction of Fe(III) by *Shewanella putrefaciens*. *Biometals* 8(2), 163-173.
26. Doong, R.A. and Schink, B. (2002) Cysteine-mediated reductive dissolution of poorly crystalline iron(III) oxides by *Geobacter sulfurreducens*. *Environ. Sci. Technol.* 36(2939-2945).
27. Emde, R., Swain, A. and Schink, B. (1989) Anaerobic oxidation of glycerol by *Escherichia coli* in an amperometric poised-potential culture system. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 32, 170-175.
28. Finkelstein, D.A., Tender, L.M. and Zeikus, J.G. (2006) Effect of electrode potential on electrode-reducing microbiota. *Environ. Sci. Technol.* 30(22), 6990-6995.
29. Freguia, S., Rabaey, K., Yuan, Z. and Keller, J. (2007) Electron and carbon balances in microbial fuel cells reveal temporary bacterial storage behavior during electricity generation *Environ. Sci. Technol.* 41(8), 2915-2921.
30. Girbal, L., Croux, C., Vasconcelos, I. and Soucaille, P. (1995) Regulation of metabolic shifts in *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824. *FEMS Microbiol. Rev.* 17,287-297.
31. Glassner, D.A., Hetttenhaus, J.R. and Scheichinger, T.M. (1999) Perspectives on New Crops and New Uses Janik, J. (ed), pp. 74-82, ASHA Press, Alexandria, VA.

32. Gorby, Y.A. and Beveridge, T.J. (2005) Composition, reactivity, and regulation of extracellular metal-reducing structures (nanowires) produced by dissimilatory metal reducing bacteria, Warrenton, VA.
33. Gorby, Y.A., Yanina, S., McLean, J.S., Rosso, K.M., Moyles, D., Dohnalkova, A., Beveridge, T.J., Chang, I.S., Kim, B.H., Kim, K.S., Culley, D.E., Reed, S.B., Romine, M.F., Saffarini, D.A.,
34. Hill, E.A., Shi, L., Elias, D.A., Kennedy, D.W., Pinchuk, G., Watanabe, K., Ishii, S., Logan, B.E., Nealson, K.A. and Fredrickson, J.K. (2006) Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. PNAS 103(30), 2296-2304. 11358-1 1363.
35. Gottschalk, G. (1986) Bacterial Metabolism, Springer-Verlag, New York.
36. Grant, P.M. (2003) Hydrogen lifts off-with a heavy load. Nature 424, 129-130.
37. Gregory, K.B., Bond, D.R. and Lovley, D.R. (2004) Graphite electrodes as electron donors for anaerobic respiration. Environ. Microbiol. 6, 596-604.
38. Gregory, K.B. and Lovley, D.R. (2005) Remediation and recovery of uranium from contaminated subsurface environments with electrodes. Environ. Sci. Technol. 39, 8943-8947.
39. Hasvold, O., Henriksen, H., Melvzr, E., Citi, G., Johansen, B.O., Kjenigsen, T. and Galetti, R. (1997) Sea-water battery for subsea control systems. J. Power Sour. 65,253-261.
40. Hasvold, O., Johansen, K.H., Mollestad, O., Forseth, S. and Sterkersen, N. (1999) The alkaline aluminumhydrogen peroxide power source in the Hugin II unmanned underwater vehicle. J. Power Sour. 80,254-260.
41. Hawkes, F.R., Hussy, I., Kyazze, G., Dinsdale, R. and Hawkes, D.L. (2007) Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: Principles and progress. Int. J. Hydrogen Energy 32, 172- 184.
42. He, Z. and Angenent, L.T. (2006) Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells. Electroanal. 18(19-20), 2009-2015.
43. He, Z., Minteer, S.D. and Angenent, L.T. (2005) Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell. Environ. Sci. Technol. 39(14), 5262-5267.

44. He, Z., Wagner, N., Minteer, S.D. and Angenent, L.T. (2006) The upflow microbial fuel cell with an interior cathode: assessment of the internal resistance by impedance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 40(17), 5212-5217.
45. Heidelberg, J.F., Paulsen, I.T., Nelson, K.E., Gaidos, E.J., Nelson, W.C., Read, T.D., Elisen, J.A., Seshadri, R., Ward, N., Methe, B., Clayton, R.A., Meyer, T., Tsapin, A., Scott, J., Beanan, M., Brinkac, L., Daugherty, S., DeBoy, R.T., Dodson, R.J., Durkin, A.S., Haft, D.H., Kolonay, J.F., Madupu, R., Peterson, J.D., Yamayam, L.A., White, O., Wolf, A.M., Vamathevan, J., Weidman, J., Impraim, M., Lee, K., Berry, K., Lee, C., Mueller, J., HKhour, H., Gill, J., Utterback, T.R., McDonald, L.A., Feldblyum, T.V., Smith, H.O., Venter, J.C., Nealon, K.H. and Fraser, C.M. (2002) Genome sequence of the dissimilatory metal ion-reducing bacterium *Shewanella oneidensis*. *Nat. Biotechnol.* 20, 118-1123.
46. Heilmann, J. and Logan, B.E. (2006) Production of electricity from proteins using a single chamber microbial fuel cell. *Water Environ. Res.* 78(5), 531-537.
47. Hernandez, M.E., Kappier, A. and Newman, D.K. (2004) Phenazines and other redox-active antibiotics promote microbial mineral reduction. *Appl. Environ. Microbiol.* 70(2), 921-928.
48. Holmes, D.E., Bond, D.R. and Lovley, D.R. (2004a) Electron transfer by *Desulfobulbus propionicus* to Fe(II) and graphite electrodes. *Appl. Environ. Microbiol.* 70(2), 1234-1237.
49. Holmes, D.E., Bond, D.R., O'Neil, R.A., Reimers, C.E., Tender, L.R. and Lovley, D.R. (2004b) Microbial communities associated with electrodes harvesting electricity from a variety of aquatic sediments. *Microb. Ecol.* 48(2), 178-190.
50. Holmes, D.E., Nicoll, J.S., Bond, D.R. and Lovley, D.R. (2004~) Potential role of a novel psychrotolerant member of the family Geobacteraceae, *Geopsychrobacter electrodiphilus* gen. nov., sp. nov., in electricity production by a marine sediment fuel cell. *Appl. Environ. Microbiol.* 70(10), 6023-6030.
51. Hunvitz, H.D. and Dibiani, R. (2001) Investigation of electrical properties of bipolar membranes at steady state with transient methods. *Electrochim. Acta* 47, 759-773.

52. Jang, J.K., Pham, T.H., Chang, I.S., Kang, K.H., Moon, H., Cho, K.S. and Kim, B.H. (2004) Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell. *Process Biochem.* 39(8), 1007-1012.
53. Jiang, J. and Kucernak, A. (2004) Investigations of fuel cell reactions at the composite microelectrode/solid polymer electrolyte interface. I. Hydrogen oxidation at the nanostructured Pt/Nafion^B membrane interface. *J. Electroanal. Chem.* 567, 123-137.
54. Jin, S. and Morris, J. (2007) The feasibility of using microbial fuel cell technology in bioremediation of hydrocarbons in groundwater. *Environ. Sci. Health A.*, In press.
55. Jong, B.C., Kim, B.H., Chang, I.S., Liew, P.W.Y., Choo, Y.F. and Kang, G.S. (2006) Enrichment, performance and microbial diversity of a thermophilic mediatorless microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* 40(20), 6449-6454.
56. Kim, B.-H., Ikeda, T., Park, H.-S., Kim, H.-J., Hyun, M.-S., Kano, K., Takagi, K. and Tatsumi, H. (1999a) Electrochemical activity of an Fe(III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* IR- I, in the presence of alternative electron acceptors. *Biotechnol. Techniques* 13(7), 475-478.
57. Kim, B.H., Kim, H.-J., Hyun, M.-S. and Park, D.-H. (1999b) Direct electrode reaction of Fe(III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *J. Microbiol. Biotechnol.* 9(2), 127- 131.
58. Kim, B.H., Park, D.H., Shin, P.K., Chang, I.S. and Kim, H.J. (1999~) Mediator-less biofuel cell. U.S. Patent 5976719.
59. Kim, B.H., Park, H.S., Kim, K.j., Kim, G.T., Chang, I.S., Lee, J. and Phung, N.T. (2004) Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel-cell-type electrochemical cell. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 63(6), 672-681.
60. Kim, H.-J., Hyun, M.-S., Chang, I.S. and Kim, B.-H. (1999d) A microbial fuel cell type lactate biosensor using a metal-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *J. Microbiol. Biotechnol.* 9(3), 365-367.
61. Kim, H.J., Park, H.S., Hyun, M.S., Chang, I.S., Kim, M. and Kim, B.H. (2002) A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Enzyme Microb. Technol.* 30(2), 145-152.

62. Kim, J., Zuo, Y., Regan, J.M. and Logan, B.E. (2007a) Ammonia removal from wastewater enhanced by electricity generation and charge transfer in microbial fuel cells (MFCs). *Biotechnol. Bioengin.*
63. Kim, J.R., Cheng, S., Oh, S.-E. and Logan, B.E. (2007b) Power generation using different cation, anion and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 41 (3),
64. Kim, J.R., Jung, S.H., Regan, J.M. and Logan, B.E. (2007~) Electricity generation and microbial community analysis of ethanol powered microbial fuel cells. *Bioresource Technol.* 98(13),
65. Kim, J.R., Min, B. and Logan, B.E. (2005) Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel Larminie, J. and Dicks, A. (2000) *Fuel cell systems explained*, John Wiley & Sons, Chichester.
66. Lee, J., Phung, N.T., Chang, I.S., Kim, B.H. and Sung, H.C. (2003) Use of acetate for enrichment of electrochemically active microorganisms and their 16s rDNA analyses. *FEMS Microbiol. Lett.* 223(2), 185-191.
67. Leonardo, M.R., Dailly, Y. and Clark, D.P. (1996) Role of NAD in regulating the adhE gene of *Escherichia coli*. *J. Bacteriol.* 178(20), 6013-6018.
68. Levin, D.B., Pitt, L. and Love, M. (2004) Biohydrogen production: prospects and limitations to practical applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 29, 173-185.
69. Lewis, K. (1966) Symposium on bioelectrochemistry of microorganisms: 1V. Biochemical fuel cells. *Bacteriol. Rev.* 30(1), 101-113.
70. Lewis, N.S. and Nocera, D.G. (2006) Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization. *PNAS* 103(43), 15729-15735.
71. Li, T. and Farrell, J. (2000) Reductive dechlorination of trichloroethene and carbon tetrachloride using iron and palladized-iron cathodes. *Environ. Sci. Technol.* 34(I), 173-179.
72. Lide, D.R. (1995) *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Inc., Boca Raton.
73. Lies, D.P., Hernandez, M.E., Kappler, A., Mielke, R.E., Gralnick, J.A. and Newman, D.K. (2005) *Shewanella oneidensis* MR-I uses overlapping pathways for iron reduction at a distance and by direct contact under conditions relevant for biofilms. *Appl. Environ. Microbiol.* 71(8), 4414-4426.

74. Lin, W.C., Coppi, M.V. and Lovley, D.R. (2004) *Geobacter sulfurreducens* can grow with oxygen as a terminal electron acceptor. *Appl. Environ. Microbiol.* 70(4), 2525-2528.
75. Liu, H., Cheng, S. and Logan, B.E. (2005a) Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environ. Sci. Technol.*
76. Liu, H., Cheng, S. and Logan, B.E. (2005b) Production of electricity from acetate or cell for electricity production. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 68(1), 23-30.
77. Liu, H., Grot, S. and Logan, B.E. (2005~) Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate. *Environ. Sci. Technol.* 39(1 I), 43 17-4320.
78. Liu, H. and Logan, B.E. (2004) Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environ. Sci. Technol.* 38(14), 4040-4046.
79. Liu, H., Ramnarayanan, R. and Logan, B.E. (2004) Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* 38(7), 2281-2285.
80. Logan, B.E. (1999) *Environmental Transport Processes*, Wiley, New York.
81. Logan, B.E. (2004) Extracting hydrogen and electricity from renewable resources. *Environ. Sci. Technol.* 38(9), 160A-167A.
82. Logan, B.E. (2005) Materials and configuration for scalable microbial fuel cells. Provisional patent application, PST 2091 8, PSU 2006-3 173, Penn State University.
83. Logan, B.E., Aelterman, P., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguiac, S., Verstraete, W. and Rabaey, K. (2006) Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.* 40(17), 5181-5192.
84. Logan, B.E., Cheng, S., Watson, V. and Estadt, G. (2007) Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 41(9), 3341-3346.
85. Logan, B.E. and Grot, S. (2005) A bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR) that generates hydrogen gas. Patent application 501588,022, Penn State University.

86. Logan, B.E., Hermanowicz, S.W. and Parker, D.S. (1987) A fundamental model for trickling filter process design. *J. Water Pollut. Control. Fed.* 59(12), 1029-1042.
87. Logan, B.E., Murano, C., Scott, K., Gray, N.D. and Head, I.M. (2005) Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. *Water Res.* 39(5), 942-952.
88. Logan, B.E., Oh, S.E., Kim, I.s. and van Ginkel, S. (2002) Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers. *Environ. Sci. Technol.* 36(1 I), 2530-2535.
89. Logan, B.E. and Regan, J.M. (2006a) Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends Microbiol.* 14(12), 512-518.
90. Logan, B.E. and Regan, J.M. (2006b) Microbial fuel cells-challenges and applications. *Environ. Sci. Technol.* 40(17), 5 172-5 180.
91. Lovley, D.R. (2006) Bug juice: harvesting electricity with microorganisms. *Nature Rev. Microbiol.* Lower, S.K., Hochella, M.F. and Beveridge, T.J. (200 1) Bacterial recognition of mineral surfaces: nanoscale interactions between *Shewanella* and α -FeOOH. *Science* 292(5520), 1360- 1363.
92. Lowy, D.A., Tender, L.M., Zeikus, J.G., Park, D.H. and Lovley, D.R. (2006) Harvesting energy from the marine sediment-water interface II - Kinetic activity of anode materials. *Biosens.Bioelectron.* 21(1 I), 2058-2063.
93. Madigan, M.T. and Martinko, J.M. (2006) *Brock Biology of Microorganisms*, Pearson Education Inc., Upper Saddle River, NJ.
94. Matasci, R.N., Kaempfer, C. and Heidman, J.A. (1986) Full scale studies of the trickling filter/solids contact process. *J. Water Pollut. Control. Fed.* 58(1 I), 1043-1049.
95. Matsumoto, N., Nakasono, S., Ohmura, N. and Saiki, H. (1999) Extension of logarithmic growth of *Thiobacillus ferrooxidans* by potential controlled electrochemical reduction of Fe(III). *Biotechnol. Bioengin.* 64(6), 7 16-72 1.
96. Menicucci, J.H., Beyenal, H., Marsili, E., Veluchamy, R.A., Demir, G. and Lewandowski, Z. (2006) Procedure for determining maximum sustainable power generated by microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 40(3), 1062-1068.
97. Metcalf & Eddy Inc. (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw-Hill, New York.

98. Methe, B.A., Nelson, K.E., Eisen, J.A., Paulsen, I.T., Nelson, W., Heidelberg, J.F., Wu, D., Wu, M., Ward, N., Beanan, M.J., Dodson, R.J., Madupu, R., Brinkac, L.M., Daugherty, S.C., DeBoy, R.T., Durkin, A.S., Gwinn, M., Kolonay, J.F., Sullivan, S.A., Haft, D.H., Selengut, J., Davidsen, T.M., Zafar, N., White, O., Tran, B., Romero, C., Forberger, H.A., Weidman, J., Khouri, H., Feldblyum, T.V., Utterback, T.R., Van Aken, S.E., Lovley, D.R. and Fraser, C.M. (2003) Genome of *Geobacter sulfurreducens*: Metal reduction in subsurface environments. *Science* 302(5652), 1967- 1969.
99. Milliken, C.E. and May, H.D. (2007) Sustained generation of electricity by the spore-forming, gram-positive, *Desulfitobacterium hufniense* strain DCB2. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 73,
100. Min, B., Cheng, S. and Logan, B.E. (2005a) Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water Res.* 39(9), 1675-1686.
101. Min, B., Kim, J.R., Oh, S., Regan, J.M. and Logan, B.E. (2005b) Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water Res.* 39(20), 4961 -4968.
102. Min, B. and Logan, B.E. (2004) Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* 38(21), 5809-5814.
103. Moon, H., Chang, I.S., Jang, J.K. and Kim, B.H. (2005) Residence time distribution in microbial fuel cell and its influence on COD removal with electricity generation. *Biochem. Eng. J.* 27(1).
104. Moon, H., Chang, I.S. and Kim, B.H. (2006) Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell. *Bioresource Technol.* 97(4), 621-627.
105. Moraes, P.B. and Bertazzoli, R. (2005) Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. *Chemosphere* 58,41-46.
106. Myers, C.R. and Myers, J.M. (2004) *Shewanella oneidensis* MR-1 restores menaquinone synthesis to a menaquinone-negative mutant. *Appl. Environ. Microbiol.* 70(9), 5415-5425.
107. Myers, J.M. and Myers, C.R. (1998) Isolation and sequence of *omcA*, a gene encoding a decaheme outer membrane cytochrome c of *Shewanella putrefaciens*

- MR-I, and detection of *omcA* homologs in other strains of *S. putrefaciens*. *Biochim. Biophys. Acta* 1373(1), 237-251.
108. Myers, J.M. and Myers, C.R. (2000) Role of the tetraheme cytochrome *cymA* in anaerobic electron transport in cells of *Shewanella putrefaciens* MR-I with normal levels of menaquinone. *J. Bacteriol.* 182(1), 67-75.
 109. Myers, J.M. and Myers, C.R. (2001) Role for outer membrane cytochromes *OmcA* and *OmcB* of *Shewanella putrefaciens* MR- 1 in reduction of manganese dioxide. *Appl. Environ. Microbiol.*
 110. Myers, J.M. and Myers, C.R. (2002) Genetic complementation of an outer membrane cytochrome *omcB* mutant of *Shewanella putrefaciens* MR-I requires *omcB* plus downstream DNA. *Appl. Environ. Microbiol.* 68(6), 2781-2793.
 111. Neilsen, J.L., Juretschko, S., Wagner, M. and Nielsen, P.H. (2002) Abundance and phylogenetic affiliation of iron reducers in activated sludge as assessed by fluorescence in situ hybridization and microautoradiography. *Appl. Environ. Microbiol.* 68(9), 4629-4636.
 112. Newman, D.K. and Kolter, R. (2000) A role for excreted quinones in extracellular electron transfer. *Nature* 405(6782), 94-97.
 113. Niessen, J., Schroder, U., Harnish, F. and Scholz, F. (2005) Gaining electricity from in situ oxidation of hydrogen produced by fermentative cellulose degradation. *Lett. Appl. Microbiol.*
 114. Niessen, J., Schroder, U., Rosenbaum, M. and Scholz, F. (2004) Fluorinated polyanilines as superior materials for electrocatalytic anodes in bacterial fuel cells. *Electrochem. Commun.*
 115. Oh, S.-E. and Logan, B.E. (2005) Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. *Water Res.* 39(19), 4673- 4682.
 116. Oh, S.-E. and Logan, B.E. (2007) Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation. *J. Power Sour.* 167(1), 11 - 17.
 117. Oh, S. and Logan, B.E. (2006) Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 70(2), 162- 169.

118. Oh, S., Min, B. and Logan, B.E. (2004) Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 38(8), 4900-4904.
119. Pardi, S.T. (2002) Investigation of bacterial extracellular polymeric substances utilizing an atomic force microscope with a newly developed deflection curve acquisition and analysis protocol, Penn State, University Park.
120. Park, D.H., Kim, S.K., Shin, I.H. and Jeong, Y.J. (2000) Electricity production in biofuel cell using modified graphite electrode with neutral red. *Biotechnol. Lett.* 22, 1301 -1304.
121. Park, D.H., Laivenieks, M., Guettler, M.V., Jain, M.K. and Zeikus, J.G. (1999) Microbial utilization of electrically reduced neutral red as the sole electron donor for growth and metabolite production. *Appl. Environ. Microbiol.* 65(7), 2912-2917.
122. Park, D.H. and Zeikus, J.G. (2000) Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore. *Appl. Environ. Microbiol.* 66(4), 1292-1297.
123. Park, D.H. and Zeikus, J.G. (2002) Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using *Shewanella putrefaciens*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59,
124. Park, D.H. and Zeikus, J.G. (2003) Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. *Biotechnol. Bioengin.* 81 (3), 348-355.
125. Park, H.S., Kim, B.H., Kim, H.S., Kim, H.J., Kim, G.T., Kim, M., Chang, I.S., Park, Y.K. and Chang, H.I. (2001) A novel electrochemically active and Fe(III)-reducing bacterium phylogenetically related to *Clostridium butyricum* isolated from a microbial fuel cell. *Anaerobe* 7(6), 297-306.
126. Parker, D.S. and Bratby, J.R. (2001) Review of two decades of experience with TF/SC process. *J. Environ. Eng.* 127(5), 380387. Perlack, R.D., Wright, L.L., Turhollow, A., Graham, R.L., Stokes, B. and Erbach, D.C. (2005) Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply, Oak Ridge National Laboratory. 58-61.
127. Perry, R.H. and Chilton, C.H. (1973) *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York. Pham, C.A., Jung, S.J., Phung, N.T., Lee, J., Chang, I.S., Kim,

- B.H., Yi, H. and Chun, J. (2003) A novel electrochemically active and Fe(III)-reducing bacterium phylogenetically related to *Aeromonas hydrophila*, isolated from a microbial fuel cell. *FEMS Microbiol. Lett.* 223(1),
128. Pham, T.H., Rabaey, K., Aelterman, P., Clauwaert, P., De Schamphelaire, L., Boon, N. and Verstraete, W. (2006) Microbial fuel cells in relation to conventional anaerobic digestion technology. *Eng. Life Sci.* 6(3), 285-292.
 129. Phung, N.T., Lee, J., Kang, K.H., Chang, IS., Gadd, G.M. and Kim, B.H. (2004) Analysis of microbial diversity in oligotrophic microbial fuel cells using 16s rDNA sequences. *FEMS Microbiol. Lett.* 233(1), 77-82.
 130. Potter, M.C. (191 1) Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. *Proc. Roy. SOC. London Ser. B* 84,260-276.
 131. Rabaey, K., Boon, N., Hofte, M. and Verstraete, W. (2005a) Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 39(9), 340 1-3408.
 132. Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S.D., Verhaege, M. and Verstraete, W. (2004) Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. *Appl. Environ. Microbiol.* 70(9),
 133. Rabaey, K., Clauwaert, P., Aelteman, P. and Verstraete, W. (2005b) Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. *Environ. Sci. Technol.* 39(20), 8077-8082.
 134. Rabaey, K., Lissens, G., Siciliano, S.D. and Verstraete, W. (2003) A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnol. Lett.* 25(18), 1531- 1535.
 135. Rabaey, K., Ossieur, W., Verhaege, M. and Verstraete, W. (2005~) Continuous microbial fuel cells convert carbohydrates to electricity. *Wat. Sci. Technol.* 52(1-2), 5 15-523
 136. Rabaey, K., van de Sompel, K., Maignien, L., Boon, N., Aelterman, P., Clauwaert, P., de Schamphelaire, L., Pham, T.H., Vermeulen, J., Verhaege, M., Lens, P. and Verstraete, W. (2006) Microbial fuel cells for sulfide removal. *Environ. Sci. Technol.* 40(17), 521 8-5224.
 137. Rabaey, K. and Verstraete, W. (2005) Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends Biotechnol.* 23(6), 291-298.

138. Raz, S., Jak, M.J.G., Schoonman, J. and Reiss, I. (2002) Supported mixed-gas fuel cells *Solid State Ionics* 149, 335-341.
139. Reguera, G., McCarthy, K.D., Mehta, T., Nicoll, J.S., Tuominen, M.T. and Lovley, D.R. (2005) Extracellular electron transfer via microbial nanowires. *Nature* 435, 1098-1101.
140. Reimers, C.E., Girguis, P., Stecher, H.A., Tender, L.M., Ryckelynck, N. and Whaling, P. (2006) Microbial fuel cell energy from an ocean cold seep. *Geobiology* 4, 123-136.
141. Reimers, C.E., Tender, L.M., Fertig, S. and Wang, W. (2001) Harvesting energy from the marine sediment-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 35(1), 192-195.
142. Ren, Z., Ward, T.E. and Regan, J.M. (2007) Electricity production from cellulose in a microbial fuel cell using a defined binary culture and an undefined mixed culture. *Environ. Sci. Technol.*
143. Rezaei, F., Richard, T.L., Brennan, R. and Logan, B.E. (2007) Substrate-enhanced microbial fuel cells for improved remote power generation from sediment-based systems. *Environ. Sci. Technol.* 41(11), 4053-4058.
144. Rhoads, A., Beyenal, H. and Lewandowski, Z. (2005) Microbial fuel cell using anaerobic respiration as an anodic reaction and biomineralized manganese as a cathodic reactant. *Environ. Sci. Technol.* 39(2), 4666-4671. 41(13), 4781-4786.
145. Rifkin, J. (2002) *The Hydrogen Economy*, TarchedPutnam, New York.
146. Ringeisen, B.R., Henderson, E., Wu, P.K., Pietron, J., Ray, R., Little, B., Biffinger, J.C. and Jones- Meehan, J.M. (2006) High power density from a miniature microbial fuel cell using *Shewanella oneidensis* DSPIO. *Environ. Sci. Technol.* 40(8), 2629-2634.
147. Rismani-Yazdi, H., Christy, A.D., Dehority, B.A., Morrison, M., Yu, Z. and Tuovinen, O.H. (2007) Electricity generation from cellulose by rumen microorganisms in microbial fuel cells. *Biotechnol. Bioengin.*, doi 10.1002.bit.21366.
148. Rittmann, B.E. and McCarty, P.L. (2001) *Environmental Biotechnology: Principles and*
149. *Applications*, McGraw-Hill, Boston.

150. Rosenbaum, M., Schroder, U. and Scholz, F. (2005) In situ electrooxidation of photobiological hydrogen in a photobioelectrochemical fuel cell based on *Rhodobacter sphaeroides*. *Environ. Sci. Technol.* 39(16), 6328-6333.
151. Rosenbaum, M., Zhao, F., Schroder, U. and Scholz, F. (2006) Interfacing electrocatalysis and biocatalysis with tungsten carbide: A high performance noble-metal-free microbial fuel cell. *Angew. Chem. int. Ed.* 45(40), 6658-6661.
152. Rozendal, R., Hamelers, H.V.M., Molenkamp, R.J. and Buisman, C.J.N. (2007) Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. *Water Res.* 41, 1984- 1994.
153. Rozendal, R.A. and Buisman, C.J.N. (2005) Process for producing hydrogen. Patent
154. W0200500598 I. (W02004NL00499 20040709).
155. Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.M., Euverink, G.J.W., Metz, S.J. and Buisman, C.J.N. (2006a) Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (1-2), 1632- 1640.
156. Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.V. and Guisman, C.J.N. (2006b) Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance. *Environ. Sci. Technol.* 40(17), 5206- 5211.
157. Ryckelynck, N., Stecher, H.A.I. and Reimers, C.E. (2005) Understanding the anodic mechanism of a seafloor fuel cell: interactions between geochemistry and microbial ability. *Biogeochemistry* Ryu, D.D.Y. and Nam, D.-H. (2000) Recent progress in biomolecular engineering. *Biotechnology* 76, 113-139. *Progress* 16(I), 2- 16.
158. Schroder, U., Niessen, J. and Scholz, F. (2003) A generation of microbial fuel cells with current outputs boosted by more than one order of magnitude. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42(25), 2880- 2883.
159. Sell, D., Kramer, P. and Kreysa, G. (1989) Use of an oxygen gas diffusion cathode and a three- dimensional packed-bed anode in a bioelectrochemical fuel cell. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*
160. Shin, S.-H., Choi, Y., Na, S.-H., Jung, S. and Kim, S. (2006) Development of bipolar plate stack type microbial fuel cells. *Bull. Korean Chem. Soc.* 27(2), 281-285

161. Shinnar, R. and Cintro, F. (2006) A road map to US. decarbonization. *Science* 313, 1243-1244.
162. Shizas, I. and Bagley, D.M. (2004) Experimental determination of energy content of unknown organics in municipal wastewater streams. *J. Energy Engin.* 130(2), 45-53.
163. Snoeyink, V.L. and Jenkins, D. (1980) *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
164. Stams, A.J.M., de Bok, F.A.M., Plugge, C.M., van Eekert, M.H.A., Dolfing, J. and Schraa, G. (2006) Exocellular electron transfer in anaerobic microbial communities. *Environ. Microbiol.* 8(3), 371-382.
165. Tarlov, M.J. and Bowden, E.F. (1991) *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1847-1849.
166. Tchobanoglous, G., Burton, F.L. and Stensel, H.D. (2003) *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*, Metcalf & Eddy, Inc., 4th edition, McGraw-Hill, Boston.
167. Tender, L.M., Reimers, C.E., Stecher, H.A., Holmes, D.E., Bond, D.R., Lowy, D.A., Pilobello, K., Fertig, S.J. and Lovley, D.R. (2002) Harnessing microbially generated power on the seafloor. *Nat. Biotechnol.* 20(8), 821-825.
168. ter Heijne, A., Hamelers, H.V.M., de Wilde, V., Rozendal, R.R. and Buisman, C.J.N. (2006) Ferric iron reduction as an alternative for platinum-based cathodes in microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5200-5205.
169. Thauer, R.K., Jungermann, K. and Decker, K. (1977) Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriol. Rev.* 41, 100-180.
170. Thrash, J.C., Van Trump, J.I., Weber, K.A., Miller, E., Achenbach, L.A. and Coates, J.D. (2007) Electrochemical stimulation of microbial perchlorate reduction. *Environ. Sci. Technol.* 41 (9), 1740-1746.
171. URL (2007) *E. coli* statistics, Institute for biomolecular design.
172. Vadillo-Rodriguez, V. and Logan, B.E. (2006) Localized attraction correlates with bacterial adhesion to glass and metal oxide substrata. *Environ. Sci. Technol.* 40(9), 2983-2988.
173. Viessman, W.J. and Hammer, M.J. (2005) *Water Supply and Pollution Control*, 7th edition, Pearson Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ.
174. Voggu, L., Schlag, S., Biswas, R., Rosenstein, R., Rausch, C. and Gotz, F. (2006) Microevolution of cytochrome bd oxidase in *Staphylococci* and its

- implication in resistance to respiratory toxins release by *Pseudomonas*. J. Bacteriol. 188(23), 8079-8086.
175. Wikipedia-Contributors (2007a) Carbon dioxide in the Earth's atmosphere [Internet],
 176. Willis, J., Amett, C., Davis, S., Schettler, J., Shah, A. and Shaw, R. (2007) Maximizing methane. Wat. Environ. Technol. 19(2), 77-81.
 177. WIN (2001) Water infrastructure now: recommendations for clean and safe water in the 21st century.
 178. Yokoyama, H., Ohmori, H., Ishida, M., Waki, M. and Tanaka, Y. (2006) Treatment of cow-waste slurry by a microbial fuel cell and the properties of the treated slurry as a liquid manure. Animal Sci. J. 77, 634-638.
 179. You, S., Zhao, Q., Zhang, J., Jiang, J. and Zhao, S. (2006) A microbial fuel cell using permanganate as the cathodic electron acceptor. J. Power Sour. 162, 1409-1415.
 180. Yu, E.H., Cheng, S.C., Scott, K. and Logan, B.E. (2007) Microbial fuel cell performance with non- Pt cathode catalysts. J. Power Sour. 171(2), 275-281.
 181. Yu, X., Amrhein, C., Deshusses, M.A. and Matsumoto, M.R. (2006) Perchlorate reduction by autotrophic bacteria in the presence of zero-valent iron. Environ. Sci. Technol. 40(4), 1328- 1334.
 182. Zhang, E., Xu, W., Diao, G. and Shuang, C. (2006a) Electricity generation from acetate and glucose by sedimentary bacterium attached to electrode in microbial-anode fuel cells. J. Power Sour. 161(2), 820-825.
 183. Zhang, H., Bruns, M.A. and Logan, B.E. (2002) Perchlorate reduction by a novel
 184. chemolithoautotrophic hydrogen-oxidizing bacterium. Environ. Microbiol. 4(10), 570-576.
 185. Zhang, J. and Bishop, P.L. (1994a) Density, porosity, and pore structure of biofilms. Water Res.
 186. Zhang, T., Cui, C., Chen, S., Ai, X., Yang, H., Shen, P. and Peng, Z. (2006b) A novel mediatorless microbial fuel cell based on biocatalysis of *Eschevichia coli*. Chem. Commun., 2257-2259.
 187. Zhang, T.C. and Bishop, P.L. (1994b) Evaluation of tortuosity factors and effective diffusivities in biofilms. Water Res. 28(1 1), 2279-2287.

188. Zhao, F., Hamisch, F., Schroder, U., Scholz, F., Bogdanoff, P. and Henmann, I. (2005) Application of pyrolysed iron (II) phthalocyanine and CoTMPP based oxygen reduction catalysts as cathode materials in microbial fuel cells. *Electrochem. Commun.* 7, 1405-1410.
189. Zuo, Y., Cheng, S., Call, D. and Logan, B.E. (2007) Tubular membrane cathodes for scalable power generation in microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 41(9), 3347-3353.
190. Zuo, Y., Maness, P.-C. and Logan, B.E. (2005) Electricity production from steam exploded corn stover biomass. *Energy & Fuels* 20(4), 1716-1721.

ÖZGEÇMİŞ

09/04/1987 tarihinde Elazığ'da doğdum. İlköğretim ve lise tahsilimi Elazığ'da tamamladım. 2005 yılında Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü kazandım. 2007 yılında çift anadal programından yararlanıp Kimya Mühendisliği Bölümüne kayıt yaptırdım. 2009 yılında Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 4'lük not sistemine göre 3.42 not ortalaması ile mezun olup aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Teknolojisi Ana Bilim Dalında yüksek lisansa başladım. 2010 yılında da Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldum.

2008-2009 yılları arasında İngilizce kursu aldım. Elazığ Gazi Anadolu Teknik Lise ve Endüstri Meslek Lisesi Müdürlüğünce 01/03/2009-26/04/2009 tarihleri arasında düzenlenen 80 saatlik autocad kursuna katıldım. 23.05/2010 tarihinde Özel Kurslar Tip Yönetmeliği gereğince yapılan kurs bitirme sınavlarında yüz puan üzerinden doksan bir (91) puan alarak bilgisayar işletmenliği sertifikası aldım.