



Review Paper / Derleme Makalesi
BIOHYDROGEN PRODUCTION FROM WASTE SLUDGE

Nevim GENÇ*

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmit-KOCAELİ

Received/Geliş: 03.11.2009 Revised/Düzelme: 16.06.2010 Accepted/Kabul: 21.06.2010

ABSTRACT

Waste biological sludge from a wastewater treatment plant contains high levels of organic matter (for example, carbohydrates and proteins) and thus are a potential substrate for producing hydrogen. Using sludge as the substrate for fermentative hydrogen production offers several advantages over the use of other biomass sources (plants, animals and their organic waste products). It is available at little or no cost. It is of great significance to produce hydrogen from sludge by fermentative hydrogen production, because it can not only treat sludge but also produce very clean energy. Due to low hydrogen yield (i.e., 1.21 mL H₂/g volatile solid (VS)), several methods of sludge pretreatment such as ultrasonication, acidification, basification, thermal pretreatment, freezing-and-thawing have been used to enhance the hydrogen yield. Pre-treatment can increase the efficiency of anaerobic hydrolyze step of sludge by releasing the insoluble organic matter to water. For example hydrogen yields were improved to 3.25 mL H₂/g VS with acidification, 1.46 mL H₂/g VS with basification, 8.62 mL H₂/g VS with thermal pretreatment and to 3.83 mL H₂/g VS with ultrasonication. Pre-treatments not only released insoluble organic matter into water to increase the efficiency of fermentation, but also inactivated methanogenic bacteria in the substrate to reduce their consumption of hydrogen.

Keywords: Biohydrogen, dark fermentation, sludge, pretreatment.

ATIK ARITMA ÇAMURLARINDAN BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ

ÖZET

Atıksu arıtım ünitelerinden elde edilen atık biyolojik çamur, yüksek seviyede organik madde (örneğin karbonhidrat ve protein) içerir, bu yüzden hidrojen üretimi için potansiyel substrattır. Fermentatif hidrojen üretiminde substrat olarak çamurun kullanımı diğer biyokütle kaynaklarının (bitkiler, hayvanlar ve onların organik atık ürünleri) kullanımına karşı bazı avantajlara sahiptir. Çamur çok az veya hiçbir ücret ödemeksizin elde edilebilir. Fermentatif hidrojen üretimi ile çamurdan hidrojen üretimi önemlidir, çünkü sadece çamur arıtılmış olmaz ayrıca temiz enerji de üretilmiş olur. Düşük hidrojen veriminden dolayı (1,21 mL H₂/g uçucu katı (VS)), ultrasonikasyon, asidifikasyon, bazifikasyon, termal arıtım, dondurma-çözülme gibi birkaç çamur ön arıtım metotları hidrojen verimini artırmak için kullanılmıştır. Ön arıtım, çözünmeyen organik maddeyi suya geçirmesi ile çamurun anaerobik hidroliz adımının verimliliğini artırabilir. Örneğin hidrojen verimi asidifikasyon ile 3,25 mL H₂/g VS'ye, bazifikasyon ile 1,46 mL H₂/g VS'ye, ısıl arıtım ile 8,62 mL H₂/g VS'ye ve ultrasonikasyon ile 3,83 mL H₂/g VS'ye geliştirilebilmiştir. Ön arıtmalar sadece organik maddenin suya geçişini sağlamaz ayrıca substratta metanojenik bakteriyi de inaktive eder.

Anahtar Sözcükler: Biyohidrojen, karanlık fermentasyon, arıtma çamuru, ön arıtım.

* ngenc@kocaeli.edu.tr, tel: (262) 335 11 48

1. GİRİŞ

Hidrojen bilinen diğer yakıtlardan çok yüksek gravimetrik enerji yoğunluğuna sahip bir yakıttır. Enerji içeriği kömürün 34,1 MJ/kg, benzinin 46,7 MJ/kg ve doğal gazın 42,5 MJ/kg iken hidrojenin 141,9 MJ/kg'dır. Yandığı zaman çevre kirliliği ve iklim değişimine sebep olan karbon kökenli emisyonlar yaratmaz, sadece su oluşturur [1]. Hidrojen hem içten yanmalı motorlarda direkt yanmada hem de yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılabilir [2, 3]. Hidrojen taşımacılık sektöründe (taşıtlarda benzin yerine), evlerde ve ofislerde ısı ve güç üretimi için küçük ölçekli yakıt hücrelerinde (kalorifer, fırın ve şöbenlerde doğal gaz yerine) kullanılabilir [1, 4,5]. Hidrojenin en büyük kullanıcıları %50 ve %37 oranlarında gübre ve petrol endüstrisidir [2]. Hidrojen üretim prosesleri içinde, dış enerji girdisi olmaksızın çok çeşitli yenilenebilir hammaddeden sürekli hidrojen üretimine sahip oluşu sebebi ile karanlık fermentasyon prosesi diğer proseslerden daha avantajlıdır. Karanlık fermentasyonda glukoz ve laktöz gibi kolaylıkla biyolojik olarak parçalanabilen saf ve basit şekerler tercih edilir, ancak yüksek miktarda ve/veya oldukça ucuz bir şekilde elde edilemez. Biyohidrojen üretimi için kolaylıkla elde edilebilen önemli biyokütle atıkları mevcuttur [6-11]. Bu atıklar genel olarak Çizelge 1'de özetlenmiştir [12]. Bu proseste hammadde olarak yenilenebilir atığın kullanılması hem enerji elde edilmesi hem de atığın artıyıcı olması bakımından iki yönlü avantaj sağlar [11].

Çizelge 1. Biyohidrojen üretimi için kullanılan biyokütle atıkları [12]

| Biyokütle | Düşünceler |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Niştalı tarımsal ve gıda endüstrisi atığı | Glukoz veya maltoza hidrolizlenmeli, ardından organik asitlere ve en son olarak hidrojene dönüşüm |
| Selülozlu tarımsal ve gıda endüstrisi atığı | İnce bir şekilde öğütülüp delignifikasyondan geçirilir, daha sonra niştalı olarak işlenir |
| Karbonhidrat bakımından zengin endüstriyel atıklar | Yabancı maddelerin giderimi için ve besin dengesi için ön arıtım gerekebilir, daha sonra niştalı olarak işlenir |
| Atıksu arıtım ünitelerinden oluşan atık çamuru | Ön arıtım gerekebilir, organik asitlere dönüşüm ve en son olarak hidrojene dönüşüm |

Dünya enerji ihtiyacının ortalama olarak %14'ü biyokütleden (atık çamur, bitkiler, hayvanlar ve onların atık ürünleri) temin edilmektedir. Gelişmekte olan ülkelerde, fosil yakıt kaynakları az, ancak biyokütle kaynakları çoktur ve enerji ihtiyacının %35'i kadarı biyokütleden temin edilmektedir. Fosil yakıt kaynakları bol olan gelişmiş ülkelerde, enerji kaynağı olarak biyokütle kullanımı, büyük enerji potansiyeline sahip olmasına rağmen çok kısıtlıdır [13].

Hidrojen bol miktarda her yerde her zaman çok ucuz kolaylıkla bulunabilen biyokütleden elde edilebildiği müddetçe yenilenebilir bir enerji taşıyıcısı olacağı düşünülür. Atık maddenin seçiminde atığın elde edilebilirliği, karbonhidrat içeriği ve biyolojik parçalanabilirliği en önemli ölçütlerdir. Tercih edilen substratlar glukoz, sukroz ve laktöz gibi basit şekerler olup kullanılacak atığın bu yönden zengin olması ve kolayca parçalanabilir özelliğine sahip olması istenir. Çizelge 2'de bu amaçla kullanılabilen çeşitli atıkların içerikleri verilmiştir.

Fermentatif hidrojen üretiminde substrat olarak tarımsal atıkların ve endüstriyel organik atıkların kullanımı, her zaman için saf kimyasalların kullanımına karşı ekonomik ve çevresel açıdan tercih edilen bir yaklaşımdır. Birçok atığa karşın arıtma tesislerinden elde edilen çamurların kullanımı daha avantajlıdır. Çünkü yerleşimin olduğu her yerde yüksek oranda atık çamur oluşumu söz konusudur. Arıtma çamurlarının bertarafı büyük sorun teşkil etmektedir. Çamurun biyoenerji temin edilmesinde kullanılması atık yönetimi ve temiz enerji üretimi açısından mükemmel bir strateji olduğu söylenebilir. Bu yazıda fermentatif hidrojen üretiminde substrat olarak arıtma çamurlarının kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

2. FERMENTATİF HİDROJEN ÜRETİMİNİN TEMELİ

Çeşitli hidrojen üretim prosesleri arasında, biyolojik metotların enerji yoğunluklarının düşük olduğu bilinir, çünkü biyolojik metotlar ortam sıcaklığında ve basıncında meydana gelir. Biyolojik metotlar başlıca fotosentetik hidrojen üretimi ve fermentatif hidrojen üretiminden oluşur. Fotosentetik hidrojen üretimi, fotosentetik bakteri ile solar enerjiyi hidrojene dönüştüren, teorik olarak mükemmel bir proses olmakla birlikte ışığın düşük kullanım verimliliği ve hidrojen üretimi için reaktör tasarımındaki güçlüklerden dolayı pratikte uygulanması güçtür. Bununla birlikte fermentatif hidrojen üretimi, yüksek hidrojen üretim hızı ve basit işletim gibi avantajlara sahiptir. Bundan başka fermentatif hidrojen üretiminde çeşitli organik atıklar substrat olarak kullanılabilir. Bu yüzden fotosentetik hidrojen üretimi ile kıyaslandığında, fermentatif hidrojen üretimi çok uygundur ve geniş ölçüde kullanılır. Fermentatif hidrojen üretimi anaerobik/ anoksik koşullar altında çok rastlanan bir prosesdir. Bakteri tarafından organik substratlar parçalanırken elektronlar üretilir. Elektriksel nötralizasyonunun korunması için bu elektronların giderilmesi gerekir. Anoksik ortamlarda, protonlar moleküler hidrojen üretmek için elektron alıcısı olarak hizmet ederler. Hidrojen, hidrojen üreten bakteri ile çeşitli substratlardan üretilir. Fermentatif hidrojen üretimi için model substrat olarak glukoz kullanıldığı zaman, önce hidrojen üreten bakteri ile piruvata dönüşür. Piruvat sonra piruvat-ferredoxin oksido-reduktaz ve hidrojenaz ile asetilcoenzim A (asetil-CoA), CO₂ ve hidrojene dönüşür. Piruvat ayrıca hidrojen ve CO₂'e kolaylıkla dönüşebilen asetil-CoA ve formata da dönüşebilir. Asetil-CoA, en son olarak asetat, butirat etanol v.s. gibi çözünen metabolitlere dönüşür [19, 20, 21].

Çizelge 2. Çeşitli atıkların içeriği

| | | | |
|----------------------------------|----------|----------------------------------------------|-----------|
| <i>Kentsel katı atık</i> [14] | | <i>Yemekhane atıkları</i> [15] | |
| Selüloz | (%)(w/w) | Toplam katı madde(TS)(%) | 33,8 |
| 15,50 | | Uçucu madde (VS)(TS'nin %) | 92 |
| Hemiselüloz (%) (w/w) | 9,50 | Karbonhidrat (VS'nin %) | 55-69 |
| Lignin (%) (w/w) | 8,50 | Protein (VS'nin %) | 37-44 |
| <i>Şeker kamışı küspesi</i> [16] | | <i>Şeker pancarı</i> [17] | |
| Selüloz (%) | 33,63 | Sukroz (%) | 68 |
| Hemiselüloz (%) | 23,88 | Selüloz (%) | ~ 4 |
| Lignin (%) | 4,31 | Hemiselüloz (%) | ~ 5 |
| | | Lignin (%) | ~ 1 |
| <i>Buğday kepeği</i> [17] | | <i>Buğday samanı</i> [17] | |
| Nişasta (%) | 10 | Selüloz (%) | 35 |
| Selüloz (%) | 30 | Hemiselüloz (%) | 25 |
| Hemiselüloz (%) | 25 | Lignin (%) | 18 |
| Lignin (%) | 8 | | |
| <i>Patates</i> [17] | | <i>Aritma çamurları</i> [18] | |
| Nişasta (%) | 76 | <i>Birincil çamur</i> | |
| Selüloz (%) | ~ 4 | Toplam kuru katı (TS) (%) | 2-8 |
| | | Gres ve yağ (eter ekstraktında)(TS'nin%'si) | 7-35 |
| | | Protein (TS'nin%'si) | 20-30 |
| | | Selüloz(TS'nin%'si) | 8-15 |
| | | <i>Aktif çamur</i> | |
| | | Toplamkurukati(TS)(%) | 0,83-1,16 |
| | | Gres ve yağ (eter ekstraktında)(TS'nin %'si) | 5-12 |
| | | Protein (TS'nin %'si) | 32-41 |

3. ARITMA ÇAMURLARININ BİYOHİDROJEN ÜRETİMİNDE SUBSTRAT OLARAK DEĞERİ

Tüm yenilenebilir biyokütle arasında atık biyolojik çamurlar, farklı mikrobiyal popülasyon ve bol miktarda nütrient içeriyor olması bakımından önem arz ederler. Atıksu arıtım ünitelerinde büyük miktarda üretilen bir yan ürün olup işlenmesi ve bertarafı kompleks çevresel bir problemdir. Arıtma çamurları bünyesinde bol miktarda potansiyel hidrojen üreticisi olan enterik bakteriyi barındırdığı için aşı olarak geniş ölçüde kullanılmıştır. Substrat olarak kullanımı çok ilgi çekmemiştir. Bunun sebebi ise düşük hidrojen üretim verimi, teknolojinin ticarileştirilmesinde bir engel oluşturmuştur. Bununla birlikte yapılan bazı çalışmalar kritik bazı bulgular ortaya koymuştur. Bunlar [22]:

- Çeşitli ön arıtmalar hidrojen üretimi üzerine önemli etkiler yapabilir
- Hidrojen üretim veriminin iyileştirilmesi için nütrient formülasyonu gerekebilir
- Çamurdan hidrojen üretimi ile ilgili olarak karışık kültürler, saf kültürlerden çok daha etkilidir.

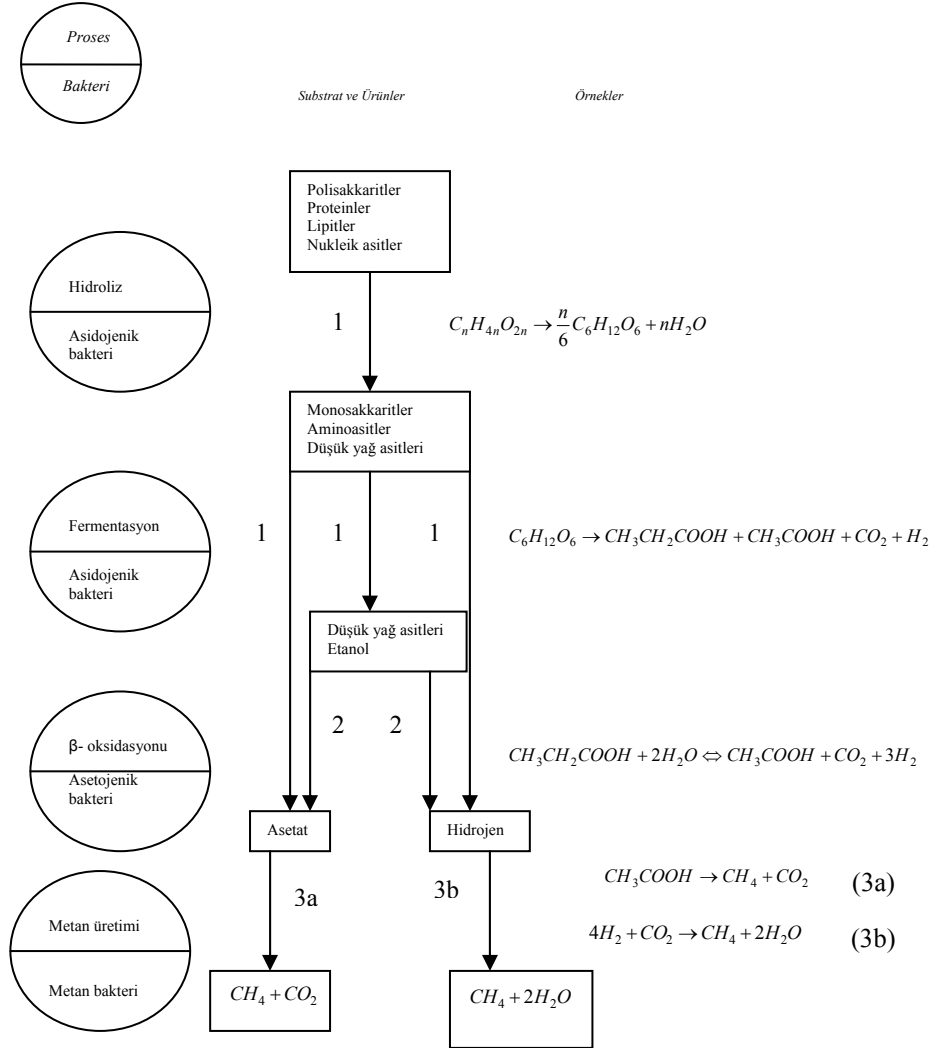
Çamur, parçalanabilen ve koku oluşturabilen yüksek oranda organik maddeden (%59-88) oluşur [23]. Kanalizasyon çamurunda belirlenen organik katıların en önemli grubunu proteinler, karbonhidratlar ve yağlar oluşturur. Bu yüzden hidrojen üretimi için potansiyel substrattır. Glukoz içeren çözeltilerden 4,6-15 mmol H₂/g kuru katı, protein içeren çözeltilerden ise 1-1,5 mmol H₂/g kuru katı seviyelerinde hidrojen üretilirken aktif çamurdan üretilen hidrojen seviyesi ise ~0,08 mmol H₂/g kuru katı olmuştur [24]. Çamurdaki bu organikler oldukça kompleks bir yapıya sahip olup kullanım oranları düşüktür, bu yüzden hidrojen fermentasyonu için ön arıtım ile uygun hale getirilmeleri gerekir. Anaerobik çürütme, çamur stabilizasyonu için uygulanabilen en eski ve çok önemli bir prosestir [23]. Ön arıtım, çözünmeyen organik maddeyi hidrolize ederek anaerobik stabilizasyon verimini artırabilir [24]. Hidrojen üretim verimi, çamurun kaynatılması ile 1,4 mg H₂/g kuru katı'ya, sterilizasyon veya dondurma ve çözünme ile 1,5~2,1 mmol H₂/g kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)'na yükselmiştir [25]. Karışık mikrobiyal popülasyon, bu organikleri biyohidrojene dönüştürebildiğinden dolayı prosesi daha avantajlı kılar.

Anaerobik çürütme prosesi üç farklı mikrobiyal mekanizma ile işler (Şekil 1): 1- Acidogenesis (organik asit oluşumu), 2- Acetogenesis (yağ asitlerinden asetat oluşumu), 3- Methanogenesis (metan oluşumu) [26]. Acidogenesis'de asidojenik bakteri tüm organik katıyı ve erimiş kolloidleri hidrolize etmek için hücre dışı enzimler üretir. Karbonhidratlar mono ve dissakaritlere, proteinler aminoasitlere, lipitler yağ asitlerine hidrolize olur. Bu bileşikler hem CO₂ ve H₂'ye hem de asetat ve uzun zincirli yağ asitlerine dönüşür. Acetogenesis'de bütirat ve propiyonat gibi düşük molekül ağırlıklı yağ asitleri, asetojenik bakteri ile asetat, CO₂ ve H₂'ye transfer olur. Üretilen hidrojen diğer anaerobik bakteri ile oksitlenebilir, aksi takdirde propiyonat derişimi sürekli artar. Ondan sonra hidrojen ve asetat, metan ve CO₂ üreten metanojenik bakteri ile kullanılır.

Hidrojen üretim verimliliği aşı tipi, substrat derişimi, substrat içeriği, pH, organik yüklenme ve hidrolik alıkonma süresi gibi bazı faktörlerce etkilenebilir. Bu faktörler, bakteri büyümesini, fermentatif pathway (yolizini) ve bakteriyal topluluğu (eğer karışık kültür kullanılmış ise) etkileyebilir ve tüm hidrojen üretimini belirler [19, 27, 28].

Hidrojen anaerobik çamur çürütmenin ara ürünüdür, fakat stabil değildir, çünkü hidrojen metanojenler ve sülfat-indirgeyen bakteriler gibi hidrojen tüketen bakteriler tarafından hızla tükenebilir. Anaerobik proses, hidrojen ve asetik asit oluşum safhasında durdurulmalı ve hidrojen tüketimi engellenmelidir. Laboratuvar ölçeğinde, hidrojen tüketiminin sınırlandırılması için şu metotlar kullanılmaktadır:

- Hidrojen tüketen bakterinin dışarıya yıkanmasını sağlayacak kısa hidrolik alıkonma süresinde (HRT) işletim
- Hidrojen tüketicilerini inhibe edecek düşük pH'da işletim
- Ön işlem görmüş çamur ile aşılama



Şekil 1. Anaerobik metabolizma [26]

Hidrojen üreten bazı mikroorganizmalar endospor formunda olabilirler, uygun olmayan şartlar (yüksek sıcaklık, asit ve alkali içeren zararlı kimyasallar gibi) ile karşılaştıkları zaman bu organizmaların “yaşamsal yapı” (survival structures) geliştirdikleri düşünülmektedir. Bununla birlikte, hidrojen tüketen mikroorganizmaların pek çoğu, metanojenler gibi, bu özelliğe sahip değildirler. Uygun şartlar geri döndüğü zaman, bu sporlar gelişmeye başlar ve vejetatif hücreler oluşur [29]. Bu yüzden sterilizasyonu da içine alan ısı ön arıtım, asit ve alkali ön arıtım, hidrojen

üreten türleri elemekte kullanılabilir. Ayrıca birçok hidrojen üreten mikroorganizmaların büyüme hızı, hidrojen tüketenlerden büyüktür [23].

4. ÇAMURA UYGULANAN ÖN ARITIM METOTLARI

Atık aktif çamur, polisakkaritler ve proteinlerce çok zengin olduğundan hidrojen üretimi için potansiyel substrattır. Son zamanlarda bazı çalışmalar çamur kullanılarak anaerobik fermentasyonla hidrojen üretimi üzerine odaklanmıştır. Çamurdaki mevcut organiklerin pek çoğu mikrobiyal hücre duvarı içindedir ve hidroliz adımının tüm anaerobik çürütme prosesinde hız sınırlayıcı adım olduğu düşünülür [29]. Mikrobiyal hücrenin hidrolizi çamurun çürütme hızını sınırlar ve uzun HRT meydana getirir. Atık çamurun anaerobik çürütmesini geliştirmek için en uygun yaklaşım çamurun mikrobiyal hücrelerini parçalamaktır. Çamura uygulanan ön arıtmaların çamurun flok yapısını parçaladığı, hidrolizi kolaylaştırdığı ve çürütme verimliliğini de artırdığı belirlenmiştir [13]. Aşağıdaki bölümde bazı ön arıtım uygulamalarının temel prensibi açıklanmıştır.

4.1. Ultrasound'un Temeli

Ultrasound, çamur floklarını parçalar ve mikrobiyal hücre duvarını bozarak çözünür maddelerin hücre dışına salınmasına sebep olur. Çamur parçalanması için 3,6 kW, 31 kHz, 64 s ultrasound uygulaması ile çamur üst sıvısında çözünür KOİ'nin 630'dan 2270 mg/L'ye yükseldiği belirlenmiştir. Çamurun ultrasonik parçalanmasında sorumlu mekanizmanın ultrasonik kavitasyonla oluşturulan hidromekanik kesme kuvvetinin olduğu şeklindedir. Aktif çamurun ultrasonik parçalanmasında sorumlu dört yol ileri sürülmektedir:

- 1- Hidromekanik kesme kuvveti
- 2- Ultrasonik radyasyon altında üretilen $\bullet OH$, $\bullet H$, $\bullet N$ ve $\bullet O$ 'nin oksitleyici etkisi
- 3- Çamurda uçucu hidrofobik maddelerin ısı parçalanması
- 4- Ultrasonik aktif çamur parçalanması (disintegration) sırasında sıcaklığın artışı

Çamur sıcaklığı yükselirse, stoplazmik membran üzerindeki lipit parçalanarak membran üzerinde küçük deliklerin oluşumuna sebep olur. Hücre içi maddeler deliklerden salınması ile çamur üst sıvısında çözünmüş KOİ'nin artışına sebep olur. Çamurda uçucu hidrofobik maddelerin miktarı düşük olduğu için, bu maddelerin ısı parçalanması ihmal edilmektedir. Isıl çamur parçalanması (disintegration) ise çoğu durumda ihmal edilmektedir. Üretilen $\bullet OH$ 'in miktarı $\bullet H$, $\bullet N$ ve $\bullet O$ 'den daha çoktur. $\bullet H$, $\bullet N$ ve $\bullet O$ 'nin oksitleyici etkisi ise ihmal edilebilir. Ultrasonik çamur parçalanmasında en etkili faktörler, hidromekanik kesme kuvveti ve $\bullet OH$ 'in oksitleyici etkisidir [30].

4.2. Isıl Ön Arıtım

Isıl arıtım, çamurun jel yapısını kırar ve hücre içi bağlı suyun salınmasına neden olur. Bu yüzden bu arıtım yüksek seviyede çözünürleşme sağlar, biyogaz üretimini geliştirir, çamur özelliklerinde (filtrelenebilirlikte artış ve viskozitede azalma) ve patojen mikroorganizmalarda azalma sağlar. Aktif çamur farklı grup mikroorganizmaların mikrobiyal hücre dışı polimerik maddeler ile (EPS) bir araya gelerek oluşturduğu bir polimerik ağ sistemidir. Aktif çamur floğunun içindeki EPS ve/veya mikrobiyal biyokütlenin hidrolizi, parçalanma derecesini sınırlar. EPS ve iki değerli kation ağı bozmak sureti ile atık aktif çamurun biyolojik parçalanabilirlik derecesi ve hızının

artırılabilceği belirtilmiştir. 190 °C'de yapılan bir ön arıtım ile lipid, karbonhidrat ve proteinlerin parçalanma verimliliği sırası ile %67'den %84'e, %56'dan %82'ye ve %35'den %46'ya yükseldiği belirlenmiştir. Ayrıca metan üretimi %25 oranında artmıştır [31].

Isıl arıtımda ana parametre sıcaklıktır. Optimum sıcaklık 170–200 °C aralığında belirlenmiştir. Yüksek sıcaklık çamurun biyolojik parçalanabilirliğini çok geliştirmez aksine azaltabilir. Bunun sebebi Maillard reaksiyonları ile bağlantılı olarak dirençli bileşiklerin oluşumunun olabileceği şeklinde açıklanmıştır [31].

4.3. Asit-Baz Ön Arıtımı

Bakteri büyümesi ve hayatının devamlılığı üzerine sıcaklık ve pH gibi ortam şartları önemli etkiye sahiptir. Bakterilerin pek çoğu 9,5'un üzeri veya 4'ün altındaki pH seviyelerini tolere edemezler. Genellikle bakteri büyümesi için optimum pH 6,5-7,5 arasındadır [18]. Ortamdaki yüksek derecede asidik veya bazik ajanlar, protoplazmanın koloidal tabiatını değiştirir, proteinleri denatüre eder.

Anaerobik çürütme prosesinde, biyolojik hidroliz adımının etkisini azaltmak için atık aktif çamura uygulanan ısıl, alkali, ultrasonik veya mekanik parçalama gibi ön arıtmalar aktif çamurun çözünürlüğünü (hidrolizi) hızlandırabilir ve anaerobik çürütme geliştirilmiş olur. Kim ve diğ., (2003) tarafından, atık aktif çamurun çözünürleşmesi ve metan üretiminin artışı üzerine ısıl, kimyasal, ultrasonik ve termokimyasal ön arıtımın etkisi incelenmiştir [32]. Uygulanan ön arıtım şartları ve çamur üzerine olan etkileri Çizelge 3'de özetlenmiştir. Özellikle ısıl ve termokimyasal arıtım metodlarının iyi sonuçlar verdiği, hız sınırlayıcı adımın etkisinin ön arıtımla azaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 3. Arıtma çamuruna uygulanan ön arıtım ve etkileri [32]

| Uygulan ön arıtım | KOİ çözünürlüğünde artış | Uçucu madde giderimi | Protein çözünürlüğünde artış | Metan üretiminde artış |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <i>Termal ön arıtım</i> 121 °C, 1,5 atm'de 30 dakika otoklavda işlem görmüştür | %8,1'den %17,6'ya | %32,1 | 30,2 mg/L'den 85,7 mg/L'ye | 2507 L/m ³ çamur'dan 3390 L/m ³ çamur'a |
| <i>Kimyasal ön arıtım</i> NaOH, KOH, Mg(OH) ₂ ve Ca(OH) ₂ gibi çeşitli alkali ajanlar ile pH 12'ye getirilmiştir | Sırası ile %39,8, %36,6, %10,8 ve %15,3'ya | %29,8 | 1665,4 mg/L'ye | 2827 L/m ³ çamur'a |
| <i>Termokimyasal arıtım</i> NaOH, KOH, Mg(OH) ₂ ve Ca(OH) ₂ ilaveli kimyasal ön arıtılmış çamur, 121 °C'de 30 dakika işlem görmüştür | Sırası ile %51,8, %47,8, %18,3 ve %17,1'ya | %46,1 | 1983 mg/L'ye | 3367 L/m ³ çamur'a |
| <i>Ultrasonik ön arıtım</i> 42 kHz'de, 10–120 dakikada ultrasonikatörde işlem görmüştür | %18,4'ya (120 dakika ön arıtım) | %38,9 | 61,7 mg/L'ye | 3007 L/m ³ çamur'a |

Çamur gibi karmaşık yapıya sahip substratlara biyolojik arıtımından önce organik maddeyi çözünürleştirmek için termokimyasal ön arıtım uygulamaları yaygın olarak kullanılmaktadır. Ön arıtımın etkisi, hidrolizi ilerletmek ve kompleks polimerleri çok küçük moleküllere parçalamaktır. Optimal ön arıtım 170 °C'de 30-60 dakika alıkonma süresinde işleme

tabi tutulması ile gerçekleşir. Bununla birlikte bazı ön arıtım şartları, parçalanması güç olan kompleks molekül oluşumunu artırabilir. KOİ çözünürlüğü için belirlenen en uygun şartlar, çoğu kez biyolojik parçalanma için kullanılanlardan farklıdır. KOİ çözünürlüğünde pH, önemli bir ön arıtım parametresidir. Biyolojik parçalanabilirlik testlerinde önemli sınırlamalar gözlenmiştir. Bu konuda ileri sürülen hipotezler şunlardır: 1- bazı inhibitör moleküller salınmış olabilir; 2- molekül içindeki bazı reaksiyonların dirençli bileşiklerin oluşumunun en önemli sebebi olabilir; 3- sodyum kationu gibi moleküller biyolojik parçalanabilirlik performansını etkilemiş olabilir. Isıl işlem görmüş ve görmemiş mikrobiyal biyokütlenin KOİ çözünürlüğü ve anaerobik parçalanabilirliği üzerine sodyum hidroksitinin etkisi Penaud ve diğ., (1999) tarafından incelenmiştir [33]. Çalışmada iki farklı ön arıtım tekniği ele alınmıştır. Bunlar 1- alkali ajanların ilavesi (NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ ile pH 12'ye getirilmiştir), 2- Isıl arıtım (30 dakika 140 °C'de ısıtılmıştır). KOİ çözünürlüğü ve toplam katı giderim hızı ilave edilen NaOH dozu ile artmıştır. 4,6 g NaOH/L ilave edildiği zaman KOİ çözünürlüğü %63'e, toplam katı giderimi %33'e ulaşmıştır. Gözlenen KOİ çözünürlüğü, pH değişimi ile bağlantılı olarak esasen protein hidrolizinden dolayı oluşmuştur. Yüksek oranda NaOH ilave edilip (26,1 g/L) 140 °C'de 30 dakika ısıtıldığı zaman KOİ çözünürlüğü %85'e ulaştığı belirlenmiştir, oysa aynı alkali işleme maruz kalmış çamur, ortam sıcaklığında olduğu zaman bu değer %53,2 olmuştur. Ön arıtılmış numunelerin biyolojik parçalanabilirlik ve biyotoksitesite testleri, gözlenen sınırlamaların nedeninin sodyum kationu değil pH artışı olduğunu belirlemiştir. Örneğin 5 g/L NaOH ilavesi ile ısıl işlem görmemiş numunede biyolojik parçalanabilirlik %17'den %45'e artarken, ısıl işlem görmüş numunede %22'den %60'a yükselmiştir. 26,1 g/L NaOH ilavesi ile ısıl işlem görmemiş numunede %5'e inmiş, ısıl işlem görmüş numunede ise %3,2'ye inmiştir. Diğer alkali ajanlar ile pH 12'de yapılan testler, KOİ çözünürlüğünü artırdığı ancak parçalanabilirlik performansını sınırladığını ortaya koymuştur.

5. ÇAMURDAN BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ ÜZERİNE ÖN ARITIMIN ETKİSİ

Biyohidrojen üretiminde atık çamur, hem aşı kaynağı hem de substrat kaynağı olarak kullanılabilir. Aşı kaynağı olarak kullanılabilmesi için çamur bünyesinde mevcut olan hidrojen tüketicilerinin ön işlemler ile inaktive edilmesi gerekir, substrat olarak kullanılabilmesi için ise hidrojen üreticiler tarafından karbonhidratların kullanılabilirliğinde artışın sağlanması gerekir. Ön arıtım metodlarının bir bölümü her iki amaca da hizmet etmekte olup çamurdan hem hidrojen tüketicileri eleyerek/inaktive ederek hem de karbonhidrat kullanılabilirliğini artırarak hidrojen üretim verimini yükseltmektedir.

Fermentasyonda aşı olarak saf kültürler kullanılabilmesi gibi arıtma çamurları gibi karışık kültürler hidrojen üreticilerce zenginleştirildikten sonra da kullanılabilir. Saf kültürün kullanılması durumunda sadece hidrojen üretimi düşük kalmaz ayrıca aşı bakterinin adaptasyonu da uzun zaman alır. Wang ve diğ., (2004) arıtma çamurundan elde edilen aşı ile fermentatif hidrojen üretiminin önemli ölçüde artabileceğini göstermişlerdir [34]. Aktif çamurdan aşının izolasyonu pastörizasyon, metanojenik bakteri inhibitörü (BESA, sodyum 2-Brometansulfonat, C₂H₄BrO₃SNa) ilavesi ve özel besi yerlerine ekimin yapılması aşamalarının uygulanması ile yapılmıştır. İzole edilen türler *Clostridium bifermentans* olarak tanımlanmış olup hidrojen üretimini 0,9 mol/kg çamur kuru katısına yükseltmiş olup uzun lag süreleri (aşılamanın başlangıcından gaz üretiminin başlamasına kadar geçen süre) de giderilmiştir.

Saf hidrojen üretici aşı veya nütrient kaynağı ilave edilmeksizin çamurdan yüksek ve stabil biyohidrojen üretimini elde etmek mümkündür. pH 12'ye getirilerek alkali ön işlem görmüş aerobik çamur ile biyohidrojen üretimi üzerine farklı ilk pH'ın etkisinin incelendiği deney sonuçları göstermiştir ki, ilk pH 11'de metan üretimi olmaksızın maksimum hidrojen üretimi gözlenmiştir. Hidrojen verimi ham çamurda 9,1 mL H₂/g kuru katı'dan, pH 11'de alkali arıtım yapılmış çamurda 16,6 mL H₂/g kuru katı'ya yükselmiştir. pH 11'de alkali ön arıtım yapılmış çamurda dominant bakteri *Eubacterium multiforme* ve *Paenibacillus polymyxa* olarak belirlenmiştir [25].

Farklı ön işlem görmüş aerobik arıtma çamuruna aşı ve nütrient ilavesi yapılmaksızın hidrojen üretimi incelenmiştir [29]. Uygulanan ön işlemler şu şekildedir: Asit ön arıtım (AS) için çamur 6 mol/L HCl ile pH 2,0±0,1'e, alkali ön arıtım (BS) için ise 6 mol/L NaOH ile pH 12,0±0,1'e getirilmiştir; ısı ön arıtım (TS), 30 dakika 121 °C'de ve 1,2 kgf/cm²'de otoklavda tutulmuştur; ultrasonik ön arıtım (US), 20 kHz frekansda 200W gücünde 30 dakika özel kabında uygulanmıştır, çamur sıcaklığı uygulama ile 16°C'den 41°C'ye yükselmiştir. AS ve BS çamurları fermentasyondan önce pH 7,0±0,1'e ayarlanmıştır. Tüm ön işlem görmüş çamur örnekleri 37±1°C'de fermentasyona maruz bırakılmıştır. Ön arıtımların mekanizmaları farklıdır. Dene sonuçları yüksek pH'da mikrobiyal hücrenin daha ileri parçalandığını göstermiştir. Örneğin BS çamuru için, ilk pH 11,5 iken hidrojen verimi 11,68 mL H₂/g uçucu katı (VS) iken ilk pH 7'de bu değer 1,46 mL H₂/g VS olmuştur. Hidrojen üretim veriminde çamurun ilk pH'ı olduğu kadar uygulanan ön arıtım işlemi de etkilidir. Örneğin hidrojen üretim potansiyeli ilk pH 11,5'da BS için 10,84 mL iken US için 3,56 mL olmuştur. İlk pH yaklaşık 7'de hidrojen verimi (mL H₂/gVS), ham çamurda 1,21'den AS çamurunda 3,25, BS çamurunda 1,46, TS çamurunda 8,62 ve US çamurunda 3,83'e çıkmıştır.

Biyohidrojen üretiminde ısı ön işlemin oldukça etkili olduğu söylenebilir. Diğer bir araştırmada, 121 °C, 1,5 atm ve 30 dakika otoklav şartlarında sterilize edilmiş çamura hiçbir aşı ve besin maddesi ilave etmeksizin 37±1 °C'de anaerobik fermentasyonu ile hidrojen üretimi incelenmiştir [23]. Daha önce de ifade edildiği gibi sterilizasyon çamurun jel yapısını ve mikrobiyal hücre yapısını kısmen kırarak hücreden bazı maddelerin salınmasına sebep olur. Örneğin sterilizasyon ile çamurda protein içeriği 32,1 mg/L'den 1431,2 mg/L'ye, karbohidrat içeriği 8,1 mg/L'den 583,1 mg/L'ye yükselmiştir. Sterilizasyonda bazı organikler düşük molekül ağırlıklı organiklere, örneğin uçucu yağ asitlerine (VFA), dönüşür. Ham çamurdaki VFA içeriği 113,5 mg/L'den 194 mg/L'ye yükselmiştir. Sterilize olmuş çamurun maksimum hidrojen verimi (16,26 mL H₂/g VS), ham çamurunkinden (0,35 mL H₂/g VS) çok yüksektir. Birçok hidrojen tüketen mikroorganizmanın sterilizasyon sırasında öldüğü halde, 36 saatten sonraki safhalarda hidrojen tüketimi gözlenmiştir ancak metan belirlenememiştir. İleri sürülen olası hidrojen tüketim sebepleri şunlardır:

- Çamurda spor formunda olabilen ve otoklav şartlarına direnç gösterebilen birkaç hidrojen tüketen mikroorganizma (örneğin homoasetojenik bakteri) vardır. Anaerobik fermentasyonun ilk safhalarında hidrojen tüketim işi, daha az sayıda hidrojen tüketen mikroorganizmaların varlığı ve hidrojen üretenler ile kıyaslandığında onların düşük büyüme hızlarından dolayı zayıf ve önemsiz kalır. Anaerobik fermentasyonun daha geç safhalarında, hidrojen tüketim işi, hidrojen tüketen mikroorganizmalardaki artış ile belirgin hal alır.
- VFA'nın artışı, özellikle asetik asit, hidrojen üreten mikroorganizmaların büyümesini inhibe eder ve sonrasında hidrojen üretim hızında azalma görülür.
- Proteinlerin anaerobik fermentasyonu sadece hidrojen üretmez ayrıca hidrojen tüketir. Sterilize olmuş çamurdaki yüksek protein içeriği, hidrojen tüketimini de meydana getirebilir.

Daha önce de ifade edildiği gibi hidrojen üreticiler tarafından karbohidrat kullanılabilirliğinde artışın sağlanması ile biyohidrojen üretimi artacaktır. Massanet-Nicolau ve diğ., (2008) tarafından hidrojen üretimi üzerine pH ve karbohidrat çözünürlüğünü artıracak enzimatik ön arıtımın etkisi incelenmiştir [35]. Hammadde olarak, kentsel atıksu arıtma tesisinden alınan yoğunlaştırılmış birincil çamur, aşı olarak ise mezofilik anaerobik çürütücülerden alınan çamur kullanılmıştır. Aşı çamuru kullanmadan önce 110 °C'de 20 dakika ısı işleme tabi tutulmuştur. Hammadde olarak kullanılan birincil çamura iki tip ön arıtım uygulanmıştır; 1 saat 70 °C'de ısı arıtım ve ticari olarak mevcut selülaz enzim preparatı ile enzimatik ön arıtım. Çamurun ısı ön arıtımı ile çözünür karbohidrat artışı %2,6 olmuştur, oysa enzimatik ön arıtım ile %13,5 artmıştır. Besleme yapılan çamur ısı işleme maruz bırakılıp enzim ilave edildikten

sonra fermentasyona alındığında pH 5,5'de en yüksek hidrojen gazı üretim seviyesi 18,14 L H₂/kg kuru katı elde edilmiştir.

Çamurun substrat olarak kullanıldığı biyolojik hidrojen üretimi üzerine yapılan birçok çalışma özel olarak belirlenen saf türlerin ilavesi ile yürütülmüştür. Kotay ve Das (2009) tarafından farklı ön arıtım teknikleri uygulanmış çamurunun üç farklı hidrojen üreten bakteri (*Enterobacter cloacae*, *Citrobacter freundii*, *Bacillus coagulans*) ile hidrojen gelişimi incelenerek ön arıtım uygulamalarının etkinliği değerlendirilmiştir [22]. Uygulanan ön arıtımlar: asit (25 °C'de HCl ile 24 saat pH 3-4'de muamele), baz (25 °C'de NaOH ile 24 saat pH 10-11'de muamele), ısı (121 °C'de 20 dakika muamele), dondurma-çözülme (her biri için 6 saat -20 °C/25 °C'de muamele), mikrodalga (600W'da 2 dakika muamele), ultrasonikasyon (25 °C'de 2mm derinlikte 140W, 20 kHz), kimyasal ilavesi (24 saat, 25 °C'de %1 (v/v) CHCl₃, 24 saat, 25 °C'de 10mM BESA). Ön arıtım uygulamalarının en önemli amacı, çamurun anaerobik çürütme verimliliğinin artırılmasıdır. Bu ise iki mekanizma ile olur; ilk mekanizma rekabet edici mikrobiyal kütlede azalma, ikincisi ise organiklerin kullanılabilirliğinde artış. Bu çalışmada görülmüştür ki ısı arıtımı mikrobiyal kütlede azaltılmasında en etkili metot olmuştur. Organik bileşenler arasında karbonhidratlar anaerobik çürütme sırasında en çok parçalanılan bileşenlerdir. Protein ve lipitler belli derecede hidrojen üretimine katkıda bulunurlar. Ön arıttımdan sonra proteinlerin, karbonhidrat ve lipitlerden daha iyi çözüldüğü not edilmiştir. Isıl arıtım, organiklerin önemli ölçüde çözünürleşmesini (yani organiklerin partiküler fraksiyondan üst sıvıya transferi) sağlayan tek metottur. Dondurma-çözülme ve kimyasal ilavesi, organik maddenin çözünürleşmesini sağlamaz. Ön arıtım teknikleri tek başına çamurdan hidrojen verimini artırmada yeterli değildir. Birçok ön arıtım metan üretimini kontrol edebilirken sadece ısı arıtımı hidrojen üretimini geliştirebilir. Belirli hidrojen üreticilerinin aşılınması ile çamurda hidrojen verimi 1,5-4 kat arttığı bulunmuştur.

Guo ve diğ., (2008) tarafından *Pseudomonas sp.*'nin yeni bir türü yardımı ile mikrodalga (çamur 2 dakika, 560W gücünde mikrodalgada ısıtılmıştır), ultrasonikasyon (5 dakika 2W/ml güç yoğunluğu uygulanmıştır) ve sterilizasyon (121 °C'de 20 dakika işleme tabi tutulmuştur) ile ön arıtılan çamurdan hidrojen üretimi incelenmiştir [13]. Tüm arıtım tekniklerinin protein, karbonhidrat ve çözünür KOİ'da önemli artışa sebep olmuştur. Sterilizasyon ve mikrodalga ile ön işlem görmüş çamurda spesifik hidrojen verimleri sırası ile 15,02 ve 11,04 mL/g toplam KOİ (TKOİ)'ya artmıştır. Ultrasonikasyon ön arıtımında ise 4,68 mL/g TKOİ olmuştur. Ultrasonikasyon ile arıtılmış ön çamurda lag süresi 3 saat olmuş. Sterilizasyon ve mikrodalgada ise sırası ile 15 ve 10 saat olmuştur. Çamur flok yapısı ultrasonikasyon ile değişir, bu değişim VFA üretimini artırır ki bu hidrojen üretimini kısıtlar. Sterilize olmuş çamur toksik metalleri adsorbe eder ve fermentasyon sırasında çok az VFA üretilir, bu hidrojen üretimi için bir avantajdır. Ultrasonikasyonda hidrojen veriminin düşük olmasının sebebi, çamurdan ekstre edilen ağır metal seviyelerinin artışı olabileceği ifade edilmiştir.

Organik maddenin çözünürlüğü artırarak ve çamurdaki metanojenik bakteriyi inaktive etmek için üç ön arıtım adımının (asidifikasyon, bazifikasyon ve dondurma-çözülme) etkinliği *clostridium* türleri yardımı ile incelenmiştir [36]. Asidifikasyon adımı perklorik asit (HClO₄) ile çamurun pH'sı 3'e, bazifikasyon adımı ise NaOH ile pH 11'e ayarlanmıştır. Dondurma-çözülme ön arıtımında -17 °C'de 24 saat dondurulduktan sonra 30 °C'deki su banyosunda 12 saat çözülmesi sağlanmıştır. Orijinal, asitleştirilmiş, bazlaştırılmış ve dondurulup-çözülmüş numunelerdeki çözünür KOİ ve NH₃-N sırası ile 72, 180, 642 ve 364 mg/L ve 2,5, 6,3, 6,3 ve 7,5 mg/L olmuştur. Görüldüğü üzere organik madde çözünürlüğü artmış ancak proteinlerin NH₃-N üretmek üzere hidrolize olması sınırlı kalmıştır. Ön arıtılmış çamurlar aşı ile fermente edildikleri zaman gaz safhasının hidrojen içeriği önce artmış daha sonra ise azalmıştır. Dondurma-çözülme çamur için hidrojen içeriği 0,72 kg/kg kuru katı olmuştur. Bazikleştirilmiş çamurda hidrojen üretimi gözlenmemiştir. Asitleştirilmiş numune ile üretilen hidrojen iki noktada pik göstermiştir, ikinci pik değeri 1,44 g/kg kuru katı olmuş ki bu değer test edilen numuneler

inde en yüksek olanıdır. Deneysel sonuçları aşı türün hidrojen ürettiği halde çamurdaki mevcut mikroorganizmaların hidrojeni hızla tükettiğini göstermiştir.

Ön işlem uygulanmış ikincil çamurun *Clostridium bifermentans* ile hidrojen üretimi incelenerek ön işlemlerin etkinliği değerlendirilmiştir [24]. Bu ön arıtım adımları 1- Ultrasonikasyon (20 dakika, 20kHz frekans uygulanmış) 2- Asidifikasyon (perklorik asit ile (HClO_4) çamur pH'ı 3'e getirilmiştir) 3- sterilizasyon (30 dakika, 121°C, 1,2 kgf/cm²'de sterilize edilmiştir) 4- Metanojenik inhibitörler (metanojenik bakterinin aktivitesini baskılamak için 35°C'de orijinal çamur için 1M BESA gerekli) 5- Dondurma-çözülme (çamur -17°C'de 24 saat dondurulmuştur, sonra 25 °C'deki su banyosunda 12 saatte çözülmesi sağlanmıştır. Bu işlem önemli miktardaki çözünmeyen organik maddeyi özellikle polisakkaritleri suya geçirir. Yapılan çalışmada orijinal çamurun hidrojen verimi 0,9 mmol H₂/g kuru katı elde edilmiştir. Dondurma ve çözülme ile sterilizasyon ön arıtım adımları spesifik hidrojen verimlerini artırılmamış çamurun 1,5-2,5 katı artırmıştır. Metanojenik inhibitör veya ultrasonikasyon uygulamalarının biyohidrojen verimini azalttığı belirlenmiştir.

Hidrojen üretiminde karbonhidratlar tercih edilen substratlar olup protein ve lipitlerden hemen hemen hiç hidrojen üretimi olmaz. Organik atıklar, fermentatif hidrojen üretimi için ucuz ve kolaylıkla bulunabilen bol kaynaklardır. Kentsel katı atık, gıda işleme atığı, atık aktif çamur gibi organik atıkların maksimum hidrojen üretim potansiyeli ve hidrojen üretim hızı sırası ile 49-298 mL H₂/g karbonhidrat KOİ ve 17-142 mL H₂/g uçucu süspansiyon katı/saat olmuştur. Optimum şartlar üzerine genel kurallar henüz mevcut değildir. Ayrıca hidrojen üretimini artırabilecek farklı substratların birlikte çürütülmesi konusunda da sistematik çabalar yoktur. Arıtma çamurlarının biyohidrojen üretiminde kullanılabilmesinde geçerli bir strateji de, çamurla birlikte farklı biyokütlenin fermente edilmesidir. Gıda atıklarından hidrojen üretimi çalışmaları ümit verici sonuçlar vermiştir. Gıda atıklarının çamur ile birlikte çürütülmesi çok dengeli karbonhidrat/protein oranını sağlar. Kim ve diğ., (2004) çamur ve gıda atığının birlikte çürütülme fizibilitesini incelemişlerdir [37]. Kullanılan aşı çamuru, anaerobik çürütücülerden alınan çamur olup, hidrojen tüketicilerini inaktive etmek ve spor oluşturan anaerobik bakteriyi elde etmek için 90 °C'de 10 dakika ısı ön işlem uygulanmıştır. Isı ile muamele edilmiş çamurda dominant tür *Clostridium* sp. olmuştur. Yemekhanelerden alınan gıda atığının ve birincil ve ikincil çamur karışımının maksimum hidrojen üretim potansiyeli sırası ile 121,6 ve 32,6 mL H₂/g karbonhidrat KOİ olmuştur. Besin atığına %13-19'a kadar kanalizasyon çamurunun ilavesi, uygun karbonhidrat/protein oranı sağlanmasından dolayı hidrojen üretim potansiyelini artırmıştır. 87:13 (besin atığı: çamur) oranında en yüksek özgül hidrojen üretimi 122,9 mL H₂/g karbonhidrat KOİ olarak tespit edilmiştir. Çamurun proteince zenginleştirilmiş olması, hidrojen üretim potansiyelini artırmıştır.

Gıda atığı ve çamurun birlikte fermente edildiği benzer bir çalışmada hidrojen üretimi üzerine çamur tipi ve karışım oranının nasıl etkelediği değerlendirilmiştir [27]. Kafeteryadan elde edilen gıda atıkları (FW), ezilerek çamur haline getirildikten sonra kullanılmıştır. Çamur olarak ise yerel atıksu arıtım ünitesinden elde edilen birincil çamur (PS) ve atık aktif çamur (WAS) kullanılmıştır. Hidrojen üreten aşı ise çürütülmüş çamurdan elde edilmiştir. Üç farklı karışımın (FW+PS, FW+WAS ve FW+PS+WAS) çürütülmesi incelenmiştir. Çamurun FW'ye oranı ise 1:3, 1:1 ve 3:1 (hacim olarak). Gıda atığı ile çamurun birlikte çürütüldüğü sistemlerde, tek bir atığın çürütüldüğü sistemlerden daha yüksek miktarda hidrojen oluşumu gözlenmiştir. Birlikte çürütmenin etkisi çamurun tipine ve karışım oranına bağlıdır. 1:1 karışım oranı, en uygun oran olarak bulunmuştur. Maksimum hidrojen verimi 112 mL/g uçucu katı olarak bulunmuştur. Bu çalışma çamurun FW'ye ilavesi ile pH tamponlama kapasitesini sağladığı ve pH (5,5-6)'da korunarak fermentasyona olanak verdiğini göstermiştir. Ayrıca çamurla sağlanan protein ile C/N oranı geliştirilmiştir.

6. SONUÇ

Hidrojen, yenilenebilir kaynaklardan üretilbildiği takdirde temiz bir enerji taşıyıcısı olduğu düşünülür. Yenilenebilir kaynaklar içinde atıksu arıtma tesislerinden elde edilen biyolojik kökenli atık çamur önemli yer tutar. Çünkü yerleşimin olduğu her yerde atık çamurun bertarafı sorun teşkil etmektedir. Ayrıca evsel kökenli endüstriyel atıksu arıtımından oluşan atık çamur önemli çevresel problemler yaratmaktadır. Bu atıkların yüksek oranda organik içeriğe ve nütrient değerine sahip olması ve bol miktarda hidrojen üreten mikroorganizma içermesi hidrojen üretiminde potansiyel substrat olarak ele alınmasını sağlamıştır. Çamurun fermentatif hidrojen üretiminde substrat olarak kullanılması atık yönetimi açısından mükemmel bir stratejidir.

Çamurdaki mevcut organiklerin büyük bir kısmı, mikrobiyal hücre duvarı içinde olduğu için hidrojen üretim seviyesi oldukça düşük kalır (0,08 mmol H₂/g kuru katı). Bu oranın yükseltilmesi ancak çamura ön arıtım adımlarının uygulanması ile mikrobiyal hücrenin parçalanması ve böylece anaerobik parçalanmanın hidroliz adımının kolaylaştırılması ile olur. Bu amaçla ultrasound, ısı, asit-baz, dondurma-çözülme gibi hücre parçalanma mekanizmaları farklı ön arıtım tekniklerinin uygulanması önerilmektedir.

Çamurun substrat olarak kullanıldığı fermentasyon sistemlerinde saf kültür ve zenginleştirilmiş karışık mikrobiyal topluluk aşısı olarak kullanılmıştır. Karışık kültürün kullanılması hem hidrojen üretimini artırması hem de lag süresini kısaltması bakımından avantaj sağlamıştır. Ancak karışık kültürde hidrojen üreten mikroorganizmalar ile rekabet eden organizmaların, metanojenler gibi, inaktive edilmesi gereklidir. Çamurun substrat olarak kullanılmasında ikinci önemli ölçüt ise hidrojen üreten mikroorganizmalar tarafından karbonhidratların kullanılabilirliğindeki artışın sağlanması gerekir. Bu aşamada ön arıtım adımlarının kullanımı önemli avantaj sağlamıştır.

Çamurda proteinlerin ve karbonhidratların çözünürleştirilmesinde ısı ön işlemlerin çok etkili olduğu belirtilmiştir [22]. Yapılan pek çok çalışmada ısı arıtımının hidrojen üretiminde daha etkili olduğunu ortaya koymuştur. BenYi ve JunXin (2009) tarafından yapılan çalışmada ham çamurun hidrojen verimi 1,21 ml H₂/g VS'den asitle arıtmadan sonra 3,25'e, baz ile arıtmadan sonra 1,46'ya, ısı işleminden sonra 8,62'ye ve ultrasonik arıtmadan sonra 3,83'e yükseldiği belirlenmiştir [29].

Hidrojen üretimini artırılabilmesi için ultrasonikasyon ön arıtım uygulaması çok etkili olamamıştır. Bunun olası sebebinin çamurun flok yapısının değişimi ile VFA üretiminin artması ve çamurdan ekstre edilen ağır metal seviyesindeki artış olduğu şeklindedir [13].

Isıl ön arıtmadan sonra enzimatik ön arıtım uygulaması yeni bir metot olarak değerlendirilmiştir. Termal ön arıtımla çamurdaki karbonhidrat artışı %2,6 iken, enzimatik ön arıtım ile %13,5'e artmıştır. Her iki arıtımın ardarda uygulanması ile hidrojen üretim verimi 18,14 L H₂/kg kuru katı'ya ulaşmıştır.

Fermentatif hidrojen üretimi için ön arıtım uygulamaları çamurun pek çok özelliğini geliştirir, rekabet edici organizmalar inaktive olur, KOI, karbonhidrat, protein çözünürleşmesi ve biyolojik parçalanabilirlik gelişir. Tüm bunlara paralel olarak uygun pH sağlandığı takdirde yüksek hidrojen üretim verimi elde edilebilir.

Hidrojen üretim maliyeti büyük ölçüde kullanılan hammadde fiyatına bağlıdır. Doğal gaz reforming, kömür gazifikasyonu ve suyun elektrolizi bugün hidrojen üretimi için kanıtlanan teknolojilerdir ve tüm dünyada endüstriyel ölçekte uygulanmaktadır. 2030'a kadar maliyetin 2,6-4\$/kg arasında olması beklenmektedir. Daha ileriki yıllarda hammadde (fosil yakıt) fiyatının artması ile hidrojen üretim maliyeti de artacaktır [38].

Bu açıdan değerlendirildiğinde fermentatif hidrojen üretiminde çamurun hammadde olarak kullanılması ve biyohidrojen üretimi, gerek atığın geri kazanımı gerekse temiz enerjinin elde edilmesi bakımından ümit verici bir gelişmedir.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Türe, E., "Sürdürülebilir kalkınma için hidrojen enerjisi", *Günce*, 39, 23-25, 2009.
- [2] Kotay S.M., Das D., "Biohydrogen as a renewable energy resource-Prospects and potentials, ", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 258-263, 2008.
- [3] *Hydrogen & Our Energy Future*, US. Department of Energy Hydrogen Program, www.hydrogen.energy.gov, January, 2010
- [4] Van Ruijven B., Van Vuuren D.P., de Vries B., "The potential role of hydrogen in energy systems with and without climate policy", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1655-1672, 2007.
- [5] Kim J., Moon I., "The role of hydrogen in the road transportation sector for a sustainable energy system: A case study of Korea", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7326-7337, 2008.
- [6] Kapdan I.K., Kargi F., "Bio-hydrogen production from waste materials", *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 569-582, 2006.
- [7] Magnusson L., Islam R., Sparling R., et. al., "Direct hydrogen production from cellulosic waste materials with a single-step dark fermentation process", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5398-5403, 2008.
- [8] Blackburn J., Liang Y., Das D., "Biohydrogen from complex carbohydrate wastes as feedstocks-Cellulose degraders from a unique series enrichment", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.04.014
- [9] Chong M.L., Sabaratnam V., Shirai Y., et. al., "Biohydrogen production from biomass and industrial wastes by dark fermentation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 3277-3287, 2009.
- [10] Chairattananokorn P., Penthamkeerati P., Reungsang A., et. al., "Production of biohydrogen from hydrolyzed bagasse with thermally preheated sludge", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 7612-7617, 2009.
- [11] Gomez X., Cuertos M.J., Prieto J.L., et. al., "Bio-hydrogen production from waste fermentation: Mixing and static conditions", *Renewable Energy*, 34, 970-975, 2009.
- [12] Holladay J.D., Hu J., King D.L., et. al., "An overview of hydrogen production technology", *Catalysis Today*, 139, 244-260, 2009.
- [13] Guo L., Li X.M., Bo X., et. al., "Impact of sterilization, microwave and ultrasonication pretreatment on hydrogen producing using waste sludge", *Bioresource Technology*, 99, 3651-3658, 2008.
- [14] Rao M.S., Singh S.P., "Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield-organic loading relationships for process optimisation", *Bioresource Technology*, 95, 173-185, 2004.
- [15] Chu C.F., Li Y.Y., Xu K.Q., et. al., "A pH-and temperature-phased two-stage process for hydrogen and methane production from food waste", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4739-4746, 2008.
- [16] Patra, S., Sangyoka, S., Boonmee, M., et. al., "Bio-hydrogen production from the fermentation of sugarcane bagasse hydrolysate by *Clostridium butyricum*", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5256-5265, 2008.
- [17] Urbaniec K., Grabarczyk R., "Raw materials for fermentative hydrogen production, *Journal of Cleaner Production*", 17, 959-962, 2009.
- [18] Tchobanoglous G., Burton F.L., *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse*, Third Edition, McGraw-Hill, Inc, 1991
- [19] Wang J., Wan W., "Factors influencing fermentative hydrogen production: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 799-811, 2009.
- [20] Das D., Veziroğlu T.N., "Advances in biological hydrogen production processes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6046-6057, 2008.

- [21] Manish S., Banerjee R., "Comparison of biohydrogen production processes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 279-286, 2008.
- [22] Kotay S.M., Das D., "Novel dark fermentation involving bioaugmentation with constructed bacterial consortium for enhanced biohydrogen production from pretreated sewage sludge", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.05.109
- [23] Xiao B., Liu J., "Biological hydrogen production from sterilized sewage sludge by anaerobic self-fermentation", *Journal of Hazardous Materials*, 168, 163-167, 2009.
- [24] Wang C.C., Chang C.W., Chu C.P., et. al., "Producing hydrogen from wastewater sludge by *Clostridium bifermentans*", *Journal of Biotechnology*, 102, 83-92, 2003.
- [25] Cai M., Liu J., Wei Y., "Enhanced Biohydrogen Production from Sewage Sludge with Alkaline Pretreatment", *Environmental Science & Technology*, 38 (11), 3195-3202, 2004.
- [26] Digman B., Kim D.S., "Review: Alternative Energy from Food Processing Wastes", *Environmental Progress*, 27, 524-537, 2008.
- [27] Zhu H., Parker W., Basnar R., et. al., "Biohydrogen production by anaerobic co-digestion of municipal food waste and sewage sludges", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 3651-3659, 2008.
- [28] Hallenbeck P.C., "Fermentative hydrogen production: Principles, progress, and prognosis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, doi:10.1016/j.ijhydene.2008.12.080
- [29] BenYi X., JunXin L., "Effects of various pretreatments on biohydrogen production from sewage sludge", *Chinese Science Bulletin*, 54, 2038-2044, 2009.
- [30] Wang F., Wang Y., Ji M., "Mechanisms and kinetics models for ultrasonic waste activated sludge disintegration", *Journal of Hazardous Materials*, B123, 145-150, 2005.
- [31] Bougrier C., Delgenes J.P., Carrere H., "Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge", *Biochemical Engineering Journal*, 34, 20-27, 2007.
- [32] Kim J., Park C., Kim T.H., et. al., "Effect of various pretreatment for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95, 271-275, 2003.
- [33] Penaud V., Delgenes J.P., Moletta R., "Thermo-chemical pretreatment of a microbial biomass: influence of sodium hydroxide addition on solubilization and anaerobic biodegradability", *Enzyme and Microbial Technology*, 25, 258-263, 1999.
- [34] Wang C.C., Chang C.W., Chu C.P., et. al., "Efficient production of hydrogen from wastewater sludge", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 426-427, 2004.
- [35] Massanet-Nicolau J., Dinsdale R., Guwwy A., "Hydrogen production from sewage sludge using mixed microflora inoculum: Effect of pH and enzymatic pretreatment", *Bioresource Technology*, 99, 6325-6331, 2008.
- [36] Ting C.H., Lee D.J., "Production of hydrogen and methane from wastewater sludge using anaerobic fermentation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 677-682, 2007.
- [37] Kim S.H., Han S.K., Shin H.S., "Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1607-1616, 2004.
- [38] Ball M., Wietschel M., "The future of hydrogen – opportunities and challenges", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 615-627, 2009.