

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

**MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİNDE EVSEL ATIKSULARDAN ELEKTRİK
ÜRETİMİ**

EMRE OĞUZ KÖROĞLU

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

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. BESTAMİN ÖZKAYA**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİNDE EVSEL ATIKSULARDAN ELEKTRİK ÜRETİMİ konulu, Emre Oğuz KÖROĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 23.07.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Bestamin ÖZKAYA

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Bestamin ÖZKAYA

Yıldız Teknik Üniversitesi

Y. Doç. Dr. Mahmut ALTINBAŞ

İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu alışma 111Y252 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince hem akademisyenliğe hem de hayata yaklaşımıyla bizlere örnek olan, bilgisini ve deneyimlerini her zaman çok cömertce bizlerle paylaşan saygıdeğer tez danışmanım Doç. Dr. Bestamin ÖZKAYA'ya,

Çalışmamın yürütülmesi sırasında gösterdiği katkı ve özveri sebebiyle saygıdeğer hocam Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI'ya,

Engin tecrübelerini her an bir espiyle bağdaştırıp sunarak öğretmekte ustalığıyla hatırlayacağım değerli hocam Doç. Dr. Doğan KARADAĞ'a

Birlikte çalışmayı keyifli bir deneyim olarak yaşadığım Arda KARLUVALI, Afşin Yusuf ÇETİNKAYA ve Ergin Taşkan'a,

Tez çalışmam boyunca yardımlarını bir an olsun esirgemeyen İSKİ personeline,

Bu günlere gelmemde desteklerini bir an olsun esirgemeyen ve yalnız bırakmayan değerli annem, babam ve kardeşime,

Zor günlerimde bana katlanan, kötü zamanlarımda hep yanımda olan, her zaman yanımda olacağım Mehtap KEKİK'e, en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Haziran 2013

Emre Oğuz KÖROĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTIMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Orijinal Katkı.....	4
BÖLÜM 2	
EVSEL ATIKSULAR.....	5
2.1 Eysel Atıksu	5
2.2 Eysel Atıksuların Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Özellikleri	8
2.2.1 Fiziksel Özellikler.....	8
2.2.2 Kimyasal Özellikler.....	9
2.2.3 Biyolojik Özellikler	11
BÖLÜM 3	
MİKROBİYAL YAKIT HÜCRESİ.....	12
3.1 Çalışma Prensibi	12

3.2	MYH'lerde Kullanılan Malzemeler	16	
3.2.1	<i>Anot Malzemeleri</i>	16	
3.2.2	<i>Katot Malzemeleri</i>	17	
3.2.3	<i>Membran</i>	18	
3.3	Mikrobiyal Türler	19	
BÖLÜM 4			
BİYOELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER VE GÜÇ ÜRETİMİ			22
4.1	Biyoelektrokimyasal Yöntemler	22	
4.2	MYH'de Güç Üretimi	25	
4.2.1	Güç Hesabı	25	
4.2.2	Kolombik Verim ve Enerji Verimi.....	30	
4.2.3	Polarizasyon ve Güç Yoğunluğu Eğrileri	32	
4.2.4	Hücre Gerilimine Etki Eden Faktörler	34	
4.3	Reaktörlerin Biyokimyasal Analizi.....	37	
4.3.1	MYH İç Direnci	37	
4.3.2	İç Direncin Ölçülmesi	38	
4.3.3	Polarizasyon Eğrileri	43	
4.3.4	Aktivasyon Kayıpları.....	45	
4.3.5	Ohmik Kayıplar	46	
4.3.6	Konsantrasyon-Kütle Transfer Kayıpları	47	
4.4	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Yöntemi	48	
4.4.1	Nyquist ve Bode Eğrileri	49	
BÖLÜM 5			
MATERYAL VE METOD			51
5.1	MYH Reaktörleri.....	51	
5.1.1	iki Bölmeli MYH.....	51	
5.1.2	Çapraz Akışlı Çoklu Tüp Mikrobiyal Yakıt Hücresi: UM ² FC	52	
5.2	Çalışmada Kullanılan Elektrot Malzemeleri	52	
5.2.1	Ti-TiO ₂ ve Karbon Kağıt	52	
5.2.2	Paslanmaz Tüp Elektrot	53	
5.2.3	Karbon Fiber Hortum.....	54	
5.3	Çalışmada Kullanılan Proton Değiştirici Membranlar	54	

5.3.1	Nafion-117	54	
5.3.2	Ultrex CMI-7000	55	
5.4	Ölçüm Sistemi	56	
5.4.1	Potensiyostat ve Otomasyon Sistemi.....	58	
5.4.2	Voltaj İzleme Sistemi	58	
5.4.3	Açık Devre Voltajı	60	
5.4.4	Pil Empedans Ölçümü.....	60	
5.4.5	DC Empedans Ölçümü	60	
5.4.6	Lissajous Empedans Ölçümü	61	
5.4.7	Nyquist Empedans Ölçümü	62	
5.4.8	Program Dışı Ayarlar.....	63	
5.5	Membran Konsantrasi Üretimi	64	
5.6	Elektron Mikroskobu Çalışmaları	65	
5.7	Analizler	65	
BÖLÜM 6			
DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER.....			66
6.1	Atıksu Karakterizasyonu.....	66	
6.2	Kirleticilerin Moleküler Boyut Dağılımı	68	
6.3	İki Bölmeli MYH ile Elektrik Üretimi.....	75	
6.3.1	Ti-TiO ₂ /Nafion ve Ti-TiO ₂ /Ultrex Konfigürasyonu	76	
6.3.2	Karbon Kağıt/Nafion-Ultrex Elektrot-Membran Konfigürasyonu	77	
6.4	UM ² FC ile Elektrik Üretimi	79	
6.4.1	Elektrokimyasal Ölçümler.....	82	
6.5	SEM Görüntüleri ve EDX Sonuçları	87	
6.5.1	Nafion-117 Membranı SEM ve EDX Sonuçları.....	87	
6.5.2	Ultrex CMI-7000 Membranı SEM ve EDX Sonuçları	91	
BÖLÜM 7			
SONUÇLAR VE ÖNERİLER			94
KAYNAKLAR.....			96
ÖZGEÇMİŞ.....			102

SİMGE LİSTESİ

E_{MFC}	Mikrobiyal yakıt hücresi gerilimi
E_{OMFC}	Maksimum hücre gerilimi
R_{ext}	Dış direnç
R_{int}	İç direnç
I	Akım
P	Güç
A_{an}	Anot yüzey alanı
A_{cat}	Katot yüzey alanı
C_E	Coulomb verimi
σ	İletkenlik

KISALTMA LİSTESİ

EES	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
KOİ	Kimyasal Oksijen İstemi
MYH	Mikrobiyal Yakıt Hücresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
HBS	Hidrolik bekletme süresi
EDX	Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
BOİ	Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
OCV	Açık devre voltajı
CAC	Sitrik asit döngüsü
PBS	Fosfat tampon çözeltisi
UM ² FC	Çapraz akışlı çoklu tüp mikrobiyal yakıt hücresi
AC	Alternatif akım
DC	Doğru akım

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Atıksudaki katı maddelerin sınıflandırılması..... 8
Şekil 3.1	Basit bir MYH yapısı 14
Şekil 3.2	Mikrobiyal yakıt hücrelerinde iyon transferi 15
Şekil 4.1	Elektrokimyasal reaksiyon süresince elektrot yüzeyinde oluşan biyofilm tabakasının şematik gösterimi 23
Şekil 4.2	MYH’de güç üretiminin anot ve katot yüzey alanına bağlı olarak değişimi. 27
Şekil 4.3	Polarizasyon eğrisi..... 30
Şekil 4.4	Polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri..... 32
Şekil 4.5	Polarizasyon eğrisinin özellikleri 34
Şekil 4.6	Nyquist eğrisinden elde edilen iç direnç değerleri 40
Şekil 4.7	Akım kesme metodu ile mikrobiyal yakıt hücrelerinin elektrokimyasal analizi 41
Şekil 4.8	MYH için tipik bir polarizasyon eğrisi ve voltaj kayıpları..... 44
Şekil 4.9	Tipik bir polarizasyon eğrisinde voltaj kayıp bölgelerinin gösterimi..... 45
Şekil 4.10	Basit bir MYH için Nyquist çizimi..... 50
Şekil 4.11	Bode çizimi 50
Şekil 5.1	İki bölmeli MYH reaktörü 51
Şekil 5.2	UM ² FC reaktörü 52
Şekil 5.3	Membranla kaplı tübular elektrot 53
Şekil 5.4	Karbon fiber hortum 54
Şekil 5.5	MYH ölçüm sistemi 56
Şekil 5.6	Ölçüm düzeneği devresinin şematik gösterimi..... 57
Şekil 5.7	Giriş menüsü 58
Şekil 5.8	Voltaj izleme sistemi 59
Şekil 5.9	Devre yapısı..... 59
Şekil 5.10	DC empedans devre yapısı..... 60
Şekil 5.11	Eşdeğer devre yapısı 61
Şekil 5.12	Flat sheet membran sistemi akım şeması..... 64
Şekil 6.1	MYH’de kullanılan evsel atıksu kirleticilerinin sınıflandırılması..... 67
Şekil 6.2	Evsel atıksuyun organik ve inorganik fraksiyonu 68
Şekil 6.3	Deneysel akım şeması..... 70
Şekil 6.4	Çalışmada kullanılan filtrasyon mekanizması 70
Şekil 6.5	KOİ içeriğinin moleküler boyut dağılımı..... 71
Şekil 6.6	Çözünmüş organik karbon içeriğinin moleküler ağırlık dağılımı..... 73
Şekil 6.7	UV absorpsiyon değerleri..... 74

Şekil 6.8	Evsel Atıksuda dalga boyu ve organik madde arasındaki ilişki	74
Şekil 6.9	Hidrolik bekletme süreleri ve organik yükleme oranları	75
Şekil 6.10	Zamana bağlı akım ve güç yoğunluğu	76
Şekil 6.11	Zamana bağlı akım ve güç yoğunluğu	78
Şekil 6.12	Reaktör alışma periyodu	79
Şekil 6.13	Ham atıksu ve farklı membran konsantreleri beslenen MYH'de akım yoğunluğunun zamanla değişimi	80
Şekil 6.14	Akım yoğunluğunun ham atıksu ve konsantre oranlarına bağlı olarak değişimi	80
Şekil 6.15	UM ² FC'de elde edilen polarizasyon eğrileri.....	81
Şekil 6.16	MYH için polarizasyon eğrisi	82
Şekil 6.17	Çıkış gerilimi ve voltaj kayıplarının akımın fonksiyonu olarak çizimi	83
Şekil 6.18	İç direnç değerinin akım fonksiyonu olarak değişimi.....	84
Şekil 6.19	Tüm yakıt hücresi üzerinden Nyquist eğrisi.....	85
Şekil 6.20	Tüm yakıt hücresi üzerinden Bode eğrisi.....	85
Şekil 6.21	Nafion 117 membranın SEM görüntüleri.....	87
Şekil 6.22	Nafion 117 membranın SEM görüntüsü	88
Şekil 6.23	Nafion 117 membranın EDX sonuçları.....	89
Şekil 6.24	Nafion 117 membranın SEM görüntüsü	90
Şekil 6.25	Nafion 117 membranın EDX sonuçları.....	90
Şekil 6.26	Ultrex CMI-7000 membranın SEM görüntüleri.....	91
Şekil 6.27	Ultrex CMI-7000 membranın SEM görüntüsü	92
Şekil 6.28	Ultrex CMI-7000 membranının EDX sonuçları.....	92

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Eysel atıksuların renklere göre sınıflandırılması.....	5
Çizelge 2.2 Atıksu bileşenleri	6
Çizelge 2.3 Arıtılmamış evsel atıksuların sınıflandırılması	7
Çizelge 5.1 Nafion 117 Proton Değişim Membranının Teknik Özellikleri	55
Çizelge 5.2 Ultrex CMI-7000 membranının teknik özellikleri	55
Çizelge 6.1 Ham evsel atıksu karakterizasyonu	66
Çizelge 6.2 Çalışmada kullanılan membran özellikleri	69
Çizelge 6.3 Atıksuyun tipik organik içeriğinin boyut dağılımı	72
Çizelge 6.4 MYH ile yapılan çalışmalar	86

MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİNDE EVSEL ATIKSULARDAN ELEKTRİK ÜRETİMİ

Emre Oğuz KÖROĞLU

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bestamin ÖZKAYA

Son yıllarda enerji ihtiyaçlarını karşılamak için fosil yakıtların kullanımındaki artış çevresel problemleri hızlandırmış ve yenilenebilir enerji ihtiyacını giderek arttırmıştır. Temiz ve yenilenebilir enerji insan yaşamının en büyük ihtiyaçlarından biridir. Bu ihtiyacı karşılamak için insanoğlu sürekli bir arayış içerisinde olmuştur. Zaman geçtikçe bu arayışlar yeni enerji kaynaklarının bulunmasını sağlamıştır. Bu yeni enerji kaynaklarından biri de Mikrobiyal Yakıt Hücresi (MYH)'dir.

Tez çalışması kapsamında iki farklı MYH reaktörü kullanılarak evsel atıksudan elektrik enerjisi üretimi incelenmiştir. Ayrıca MYH sisteminde kullanılan membranların yüzey özellikleri incelenerek membran yüzeyindeki birikimler incelenmiştir.

İki bölmeli MYH ile yapılan çalışmada farklı membran elektrot konfigürasyonları denenerek farklı hidrolik bekletme sürelerinde (HBS) elektrik üretimi incelenmiştir. Maksimum akım yoğunluğu 1385 mA/m^2 ve güç yoğunluğu 16 mW/m^2 , Ti-TiO₂-Nafion, en düşük akım yoğunluğu 480 mA/m^2 ve güç yoğunluğu 2 mW/m^2 Karbon Kağıt-Ultrex elektrot-membran konfigürasyonlarında HBS 1 günde elde edilmiştir. Ti-TiO₂-Ultrex ve Karbon Kağıt-Nafion konfigürasyonlarında ise HBS 1 günde elde edilen akım ve güç yoğunlukları sırasıyla 750 mA/m^2 , 5 mW/m^2 ve 1320 mA/m^2 , 14 mW/m^2 olarak ölçülmüştür. KOİ giderim verimi ise en yüksek Ti-TiO₂-Nafion çiftinde, %78 giderimle gerçekleşmiştir. Ardından %74 giderimle Karbon Kağıt-Nafion gelmiştir. UM²FC'de evsel atıksu konsantresi ile yapılan çalışmada ise maksimum güç yoğunluğu %50 konsantre ile 35 mW/m^2 olarak elde edilmiştir. Ayrıca %50 konsantrede KOİ giderimi %67 olup, yapılan elektrokimyasal ölçümler sonucunda UM²FC'de ohmik direncin 85 ohm, toplam direncin 135 ohm ve yük transfer direncinin ise 50 ohm olduğu tespit edilmiştir. Çalışma

sonucunda membranlar üzerindeki bozulma ve birikintileri görmek amacıyla yapılan SEM ve EDX analizlerinde ise membran yüzeyinde organik ve inorganik birikimlerin olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikrobiyal Yakıt Hücresi, HBS, SEM, EDX

ELECTRICITY PRODUCTION FROM DOMESTIC WASTEWATER WITH MICROBIAL FUEL CELL

Emre Oğuz KÖROĞLU

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Bestamin ÖZKAYA

Increase in the use of fossil fuels to meet energy needs has accelerated environmental problems and the need of renewable energy has increased steadily. Clean and renewable energy is one of the most important needs of human life. Mankind has been in a constant quest to meet this need This quest has found new energy sources as time goes by. One of these new energy sources is Microbial Fuel Cell (MFC).

In this thesis two different MFC reactors were investigated to produce power using domestic wastewater. Also surface properties of the membranes used in MFCs were examined.

Dual-Chamber MFC with different membrane and electrode configurations were tested and electricity generation from different hydraulic retention time (HRT) were investigated. Maximum current density 1385 mA/m^2 and power density 16 mW/m^2 were obtained with, Ti-TiO₂-Nafion, the lowest current density 480 mA/m^2 and power density 2 mW/m^2 were obtained with Carbon paper-Ultrex electrode-membrane configuration for 1 day of HRT. Obtained current and power density from Ti-TiO₂-Ultrex and Carbon paper-Nafion for 1 day of HRT were 750 mA/m^2 , 5 mW/m^2 and 1320 mA/m^2 , 14 mW/m^2 , respectively. The highest COD removal efficiency was obtained 78% with Ti-TiO₂-Nafion couple and 74% with Carbon paper-Nafion.

In the study of UM²FC fed by domestic wastewater concentrate, maximum power density was 35 mW/m^2 with 50% concentrate stream. Also COD removal efficiency was 67% and ohmic resistance was determined to be 85 ohms in UM²FC according to

electrochemical measurements. Total resistance and charge transfer resistance were measured as 135 ohms and 50 ohms, respectively.

In the end of study, the deterioration of the membrane surface was evaluated with SEM and EDX analysis and organic and inorganic deposits were determined on the membrane surface.

Key words: Microbial fuel cell, HRT, SEM, EDX

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde, en temel enerji tüketimi elektrik enerjisi olup, onu ısınma veya ısıtma amaçlı fosil yakıtlar (petrol, kömür, doğal gaz, vd) takip etmektedir. Geçmişten günümüze genel olarak hidroelektrik santraller, nükleer santraller ile veya arazi yapısı ve nehir potansiyeli uygun olmayan ülkeler ise termik santraller vasıtasıyla elektrik ihtiyacı karşılanmıştır. Tüm ülkeler yine ısınma ihtiyacını kömür veya petrol ile karşılamaktadırlar. Diğer taraftan enerji ve yakıt talebi sürekli olarak artmaktadır. Dolayısıyla hidroelektrik santraller veya termik santraller ile kömür veya petrol vasıtasıyla yakıt talebi karşılanamaz hale gelmesi kaçınılmaz bir gerçektir. Özellikle kömür ve petrol rezervlerinin sınırlı olması ve bir gün mutlaka bitecek olması gelecek enerji talebini planlayan enerji projeksiyonları çok önemle değerlendirilmektedir.

Ülke politikalarında hemen hemen enerji başrolü oynamaktadır. Bir noktada bir ülkenin bağımsızlığı “artık kendi enerjisini karşılayabilme potansiyeli” ile belirlenmektedir. Petrol, kömür ve hidrolik potansiyele dayanmayan, bilimsel terminolojide Alternatif Enerji Kaynakları olarak isimlendirilen, yeni enerji kaynakları geliştirmişlerdir. Gelecek nesillere daha iyi bir dünya bırakabilmek amacıyla, artan enerji ihtiyacını karşılamak için alternatif enerji kaynakları için, yeni teknolojiler, çevreye zarar vermeyen sistemler araştırılıyor. Bu sayede kömür, petrol gibi fosil yakıtların yerini alternatif enerji kaynaklarınının alması amaçlanıyor.

Çevre kirliliğinin tehlikeli boyutlara ulaşması alternatif kaynaklarının çevre dostu olmasını zorunlu kılmaktadır. Bu çalışma da incelenen MYH’ler hem enerji elde

edilebilme potansiyeli hem de çevre dostu olması bakımından alternatif enerji kaynakları içinde önemli bir konumdadır.

Biyoelektrokimyasal sistemler arasında önemli bir yer tutan MYH'ler mikroorganizmaların metabolik aktiviteleri vasıtasıyla biyokütlenin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü sistemlerdir. Gelecekte artan enerji ihtiyacını karşılayabilecek sürdürülebilir teknolojiler arasında yer MYH'ler elektrik üretiminde besin olarak atıksuları kullanması, elektrik üretimi esnasında da atıksu arıtımını gerçekleştirmesi hem maliyet hem fayda açısından MYH'leri dikkat çeker hale getirmiştir.

Mikroorganizmalardan elektrik üretimi fikri yeni olmayıp çalışmalar ilk olarak 1911 yılında İngiliz bilim insanı M.C. Potter tarafından yapılmıştır. Potter [1], yakıt hücresi gözlerinin birine katalizör mikroorganizmalar diğerine de steril besleyici tuz koyarak, gözler arasında potansiyel farkın oluştuğunu gözlemlemiştir. Potansiyel farkın elde edilmesiyle Potter, iki göz arasında akım üretilebileceğini görmüştür [2]. Potter'dan sonra 1960'lara kadar her hangi bir gelişme yaşanmamıştır. Bu zaman sürecinde enerjinin öneminin daha iyi anlaşılması nedeniyle günümüze kadar olan süreçte mikrobiyal yakıt hücrelerine olan ilgi giderek artmıştır. 20. yy boyunca yakıtların fiyatının düşük olması ve yakıt hücrelerinden düşük elektrik üretimi, mikrobiyal yakıt hücrelerinin alternatif enerji kaynağı olmasını maalesef engellemiştir. Fakat son 5 yılda, mikrobiyal yakıt hücreleri ilginç bir şekilde ilgi çekmeye başladı ve mikroorganizmalardan elektrik üretimi her geçen gün geliştirilerek araştırmalar devam etti. 2007 yılında Avustralya'da Queensland Üniversitesi dünyanın ilk pilot mikrobiyal yakıt hücresini kurmuştur. Burada tek haneli evin elektrik ihtiyacının karşılanması yanı sıra atıksuyunun arıtılması MYH'lerin gelecekte alacağı yeri şimdiden bizlere göstermektedir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı; alternatif enerji kaynaklarını arasında yer alan MYH'lerin elektrik enerjisi üretimi amaçlı kullanımının araştırılması, kaynak çeşitliliğinin artırılması konusunda fikir vermek, atıkların değerlendirilmesi, çevrenin korunması ve bu amaçların gerçekleştirilmesinde ihtiyaç duyulan bilgilere ulaşılmasını sağlamaktır. Ayrıca membran sistemlerinin en büyük problemlerinden olan konsantre akımının MYH'de elektrik üretiminde kullanılarak bertaraf edilmesi amaçlanmaktadır.

Tez kapsamında ilk olarak çalışmada kullanılan evsel atıksulardan bahsedilmiştir. Ardından mikrobiyal yakıt hücrelerinin çalışma prensibi ve MYH performansının ölçülmesinde kullanılan biyoelektrokimyasal yöntemler ve güç üretimi konusu anlatılmıştır. Çalışmada kullanılan reaktör tipleri, atıksuyun karakteristik özellikleri, kullanılan malzemeler ve yapılan analizler materyal ve metot bölümünde anlatılmıştır. Çalışmanın "Sonuçlar ve Değerlendirmeler" bölümü; (1) Atıksu karakterizasyonu ve Moleküler Boyut Dağılımı analizleri (2) Farklı hidrolik bekletme sürelerinde ham evsel atıksudan iki bölmeli MYH'lerde akım, voltaj, güç ve potansiyel farkların çevrimiçi kaydetme özelliğine sahip bir sistem yardımıyla bilgisayara aktarıldığı sonuçların değerlendirilmesi; (3) Evsel atıksuyun membran proseslerle konsantre hale getirilmesi ve konsantre akımlarından UM²FC'de akım, voltaj, güç ve elektrokimyasal analizlerin çevrimiçi kaydetme özelliğine sahip bir sistem yardımıyla bilgisayara aktarıldığı sonuçların değerlendirilmesi (4) MYH'lerde kullanılan membranların SEM ve EDX sonuçlarının bölümlerinden oluşmaktadır. Sonuçlar ve öneriler bölümünde çalışmadan elde edilen sonuçlar göz önüne alınarak gelecekte yapılacak çalışmalar için öneriler yapılmıştır.

1.3 Orijinal Katkı

Bu çalışma kapsamında evsel atıksu ile beslenen MYH'lerde optimum malzemeler, optimum HBS tespit edilmiş, membran konsantre problemine çözüm aranmıştır. Yapılan bu çalışmanın literatüre önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

EVSEL ATIKSULAR

2.1 Evsel Atıksu

Yerleşim bölgelerinden ve çoğunlukla evsel faaliyetler ile insanların günlük yaşam faaliyetlerinin yer aldığı okul, hastane, otel gibi hizmet sektörlerinden kaynaklanan atıksular olarak tanımlanan evsel nitelikli atıksular askıda, koloidal ve çözünmüş halde organik ve inorganik maddeler içermektedirler. Evlerden kaynaklanan atıksular farklı renklerde de tanımlanabilir. Çizelge 2.1 'de evsel atıksuların renklerine göre sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 2.1 Evsel atıksuların renklere göre sınıflandırılması

Renk	İçerik
Klasik	Tuvalet, banyo mutfak, yıkama
Siyah	Tuvalet
Gri	Banyo, mutfak, yıkama
Açık gri	Banyo yapma, yıkama
Sarı	İdrar
Kahverengi	Dışkı

Evsel atıksuyun özelliklerini yaşam standartları, iklimsel şartlar ve toplumsal alışkanlıklar önemli ölçüde etkilemektedir. Karakterizasyonun oluşturulmasında öncelikli olarak dikkate alınması gereken faktörler vardır. Bu faktörler Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Atıksu bileşenleri

Parametreler	Örnek	Etkileri
Mikroorganizmalar	Patojen Bakteriler, virüsler vb.	Oksijen tükenmesi
Biyolojik Ayrışabilen Maddeler		
Besi maddeleri	Azot, fosfor, amonyak	Ötrofikasyon, Oksijen Eksikliği, Toksik Etki
Organik Maddeler	Deterjan, fenol, azot, fosfor, amonyak vb.	Toksik Etki, biyoakümülyasyon
Metaller	Pb, Cd, Cr, Hg, Cu, vb	Toksik Etki
Diğer İnorganik Maddeler	Asit-Baz	Korozyon, Toksik Etki
Tat-Koku	H ₂ S	Estetik Bozulması, Toksik etki
Termal Etki	Sıcak su	Yaşam Koşullarına Etki
Radyoaktivite		Toksik etki

Çizelge 2.3’de ham evsel atıksuyun tipik özellikleri verilmektedir. Tablodan da görüleceği gibi, atıklar çok büyük oranda karbon, azot, fosfor gibi organik besinlerden ve yüksek konsantrasyonda mikroorganizmalardan oluşmaktadır.

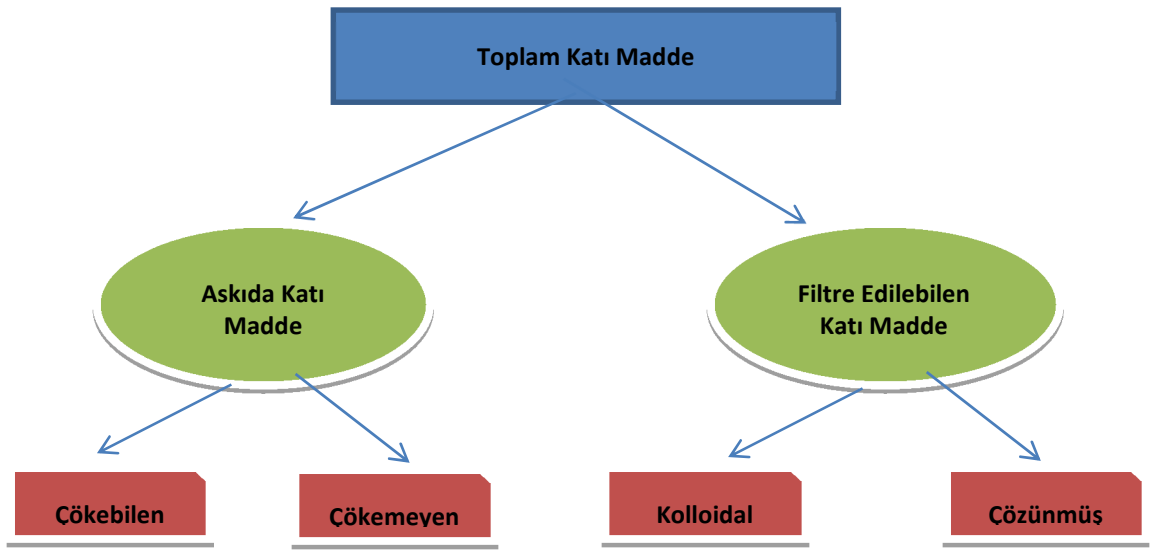
Çizelge 2.3 Arıtılmamış evsel atıksuların sınıflandırılması [3]

Parametre	Değer (g/kişi-gün)
BOİ ₅	45-54
KOI	1.6-1.9xBOİ ₅
Toplam organik karbon	0.6-1.0xBOİ ₅
Toplam katı maddeler	170-220
Askıda katı maddeler	70-145
Kum (inorganik, 0.2mm ve yukarısı)	5-15
Madeni yağ	10-30
Alkalinite (CaCO ₃)	20-30
Klorür	4-8
Toplam azot	6-12
Organik azot	≈0.4xtoplam N
Serbest amonyak	≈ 0.6xtoplam N
Nitrit azotu	-
Nitrat azotu	≈0.0-0.5xtoplam N
Toplam fosfor	0.6-4.5
Organik fosfor	≈0.3 x toplam P
İnorganik (ortho-polifosfatlar)	≈0.7 x toplam P
Potasyum (K ₂ O olarak)	2.0-6.0
Askıda bulunan mikroorganizmalar	100 ml atıksu içinde
Toplam bakteri	10 ⁹ - 10 ¹⁰
Koliform	10 ⁹ - 10 ¹⁰
<i>Faecal streptococci</i>	10 ⁵ -10 ⁶
<i>Salmonella typhosa</i>	10 ¹ -10 ⁴
Protozoa kistleri	10 ³ miktarına kadar
Helminth yumurtaları	10 ³ miktarına kadar
Virüsler (plak oluşturan birimler)	10 ² - 10 ⁴

2.2 Evsel Atıksuların Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Özellikleri

2.2.1 Fiziksel Özellikler

Katı Madde: Evsel atıksularda toplam katı madde konsantrasyonu ortalama 700 mg/L'dir. Toplam katı maddelerin ortalama %70'i çözülmüş formda geri kalan kısmı ise süspansiyon formundadır. Orta kirli bir atıksuda süspansiyon katı maddelerin ortalama %75'i ve çözülmüş filtre edilebilir katı maddelerin ortalama %40'ı organik karakterdedir [3].



Şekil 2.1 Atıksudaki katı maddelerin sınıflandırılması

Koku: Atıksuda ki organik maddelerin, organik çözücülerin, yağ ve petrol gibi maddelerin anaerobik bozunması sonucu oluşan istenmeyen koku, atıksuda bulunan maddelerin türüne, hava ve iklim şartlarına bağlı olarak değişiklik gösterir. Atıksuda oksijen (O₂) veya nitrat (NO₃) eksikliğinde, oluşan anaerobik parçalanma sonucu kötü koku yayan maddeler genel olarak, inorganik gazlar (amonyak, hidrojen sülfür) ve organik gazlar (amin, aldehit, alkol, karbonil merkaptan ve yağ asitleri)'dir. Fakat atıksu kanalizasyon hatlarında veya atıksu arıtma tesislerinde karşılaşılan kokunun büyük bir kısmını Hidrojen Sülfür (H₂S) gazından kaynaklanmaktadır.

Sıcaklık: Atıksuların sıcaklığı yaz aylarında hava sıcaklığından yüksek kış aylarında ise hava sıcaklığından düşüktür. Yağmur durumunda ve yılın mevsimlerine göre atıksuyun sıcaklığı 10-20°C değerleri arasındadır.

Renk: Evsel atıksular bozunmaya uğramadığı sürece açık gri renkte, bulanık ve küf kokuludur. Koyu gri renk ve H₂S kokusu bozulmuşluğu gösterir. Kanalda çok uzun süreli akış ve atık çöplerle bekleme kokuşmaya ve bozulmaya neden olur. Diğer renk ve kokular işletme sularında görülebilir.

2.2.2 Kimyasal Özellikler

Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ): Organik maddenin ölçüsü olarak, oksidasyon (karbonlu maddelerin oksitlenmesi) sırasında harcanan oksijen miktarı esas alınır ve bu değer biyokimyasal oksijen ihtiyacı olarak adlandırılır. Biyokimyasal oksidasyon, su içinde bir yanma olayı olup, bu yanma esnasında suda çözülmüş oksijen kullanılır. Oksijenin fazla sarfedilmesi, sudaki organik madde miktarının o kadar fazla olması anlamına gelmektedir.

Organik madde içeren suların oksijen ihtiyacı, karbonlu maddelerin, tamamen CO₂'ye dönüşmesine kadar artmaktadır. Teorik olarak sonsuz olan bu değer, pratik olarak yaklaşık olarak 20 gün sonunda, bütün karbonlu maddeler ayrışır. BOİ testi için kullanılan 5 günlük sürede ise oksitlenme % 60-70 arasında gerçekleşir. Bu esnada sarf edilen oksijene, birinci kademe nihai biyokimyasal oksijen ihtiyacı denir ve BOİ_u ile gösterilir. Evsel atıksular için BOİ₅ ile BOİ_u arasında; BOİ₅/BOİ_u ≈ 0,68 bağıntısı vardır [3].

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ): Kimyasal olarak oksitlenebilen organik maddelerin oksijen ihtiyacı KOİ ile ifade edilir. KOİ asidik ortamda kuvvetli bir kimyasal oksitleyici vasıtasıyla ölçülür. Kimyasal olarak oksitlenebilen maddeler, biyolojik olarak oksitlenebilenlerden fazla olduğundan, kimyasal oksijen ihtiyacı, biyolojik oksijen ihtiyacından daha büyüktür. Ülkemizde yapılan deneysel çalışmalara göre KOİ/BOİ oranının 1,6-2,5 arasında değiştiği belirlenmiş olup, bu değer ortalama 2 olarak kabul edilebilir.

pH: pH bir çözeltilinin asitlik özelliğinin bir göstergesi olup, hidrojen iyonunun aktivitesinin eksi logaritmasına ($-\log[H^+]$) eşittir. Atıksuyun pH değeri atıksu arıtımında biyolojik ve kimyasal arıtma proseslerin belirlenmesinde önemlidir. Evsel atıksuyun pH değeri 6.5-7.5, içme suyunun pH değeri 6-8 arasında, deniz suyunun 8 ve doğal suların 7 arasındadır.

Azot ve Fosfor: Azot ve fosfor atıksudaki mikroorganizmalar için bir besin maddesidirler ve evsel atıksularda azot ve fosfor biyolojik arıtım için gerekli miktarda vardır. Atıksudaki azot genel olarak proteinli maddelerden ve üreden kaynaklanmaktadır ve son yıllarda deterjan yapımında, katkı maddesi olarak fosfat ve polifosfat bileşikleri, büyük miktarlarda kullanılmaktadır. Bu maddelerin yaklaşık %12-13'ünün fosfor fazlasının polifosfat olduğu düşünülürse, sentetik deterjan tüketiminin artışı ile birlikte yüzeysel sulara fosfor deşarjı da artış göstermiştir. Genellikle evsel atıksularda 4-15 mg/l civarında fosfor bulunur.

Suyun azot ve fosfor miktarı az ise, tasfiye için dışarıdan ilaveleri gerekebilir. Aksine, eğer, yüzeysel sulara verilen atıksu deşarjları sebebiyle oluşan alg ve yosunlarının kontrolü istenirse, alıcı ortamlara verilmeden önce, azot ve fosfor bileşiklerinin uzaklaştırılmasına veya miktarının azaltılmasına ihtiyaç vardır.

Klorür: Evsel atıksularda, klorürün belli başlı kaynağı insan idrarıdır. Su sertliğinin yüksek olduğu bölgelerde, su yumuşatıcılarının kullanılması ile büyük miktarda klorür atıksuya karışmaktadır. Alıcı ortamda yüksek miktarda klorür konsantrasyonlarının bulunması, alıcı ortamın atıksu deşarjına maruz kaldığının bir göstergesidir.

Alkalinite: Atıksuda alkalinite; kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum gibi elementlerin hidroksit, karbonat ve bikarbonatlarının varlığından veya amonyaktan oluşmaktadır. Evsel atıksular genelde alkalidir.

Kükürt: Sülfat iyonu doğal olarak atıksuda mevcuttur. Sülfatlar, kimyasal olarak, anaerobik (oksijensiz) koşullarda, bakteriler tarafından sülfürlere ve hidrojen sülfüre (H_2S) indirgenir. Daha sonra H_2S biyolojik olarak sülfürik asite oksitlenir.

Ağır Metaller ve Zehirli Bileşikler: Nikel, kuşun, krom, kadmiyum, çinko, bakır ve cıva gibi ağır metaller ve oluşturdıkları bileşikler mikroorganizmalar için zehirlidir. Bu nedenle atıksuyun biyolojik arıtımı safhasında sorunlar yaratırlar. Evsel atıksularda ağır metaller ve zehirli elementler bulunmaz.

Gazlar: Evsel atıksularda bulunan gazlar; oksijen, azot, H₂S, CO₂, amonyak ve metandır. Çözünmüş oksijen, aerobik mikroorganizmaların ve diğer aerobik canlıların solunumu için gereklidir. Atıksulardaki oksijen miktarı, mikroorganizmaların oksijen tüketimi sebebi ile çok düşüktür, Atıksuda bulunan organik maddelerin anaerobik parçalanmasının yan ürünlerinden biri metan gazıdır. Bu gaz çabuk alev alan ve patlama tehlikesi olan bir gazdır. H₂S gazının ise toksik etkisi çok fazladır.

2.2.3 Biyolojik Özellikler

Evsel atıksularda bulunan organizma grupları; bitkiler, hayvanlar, fungi, protozoa, virüsler, bakteriler ve algler gibi mikroorganizmalardır. Evsel atıksudaki mikroorganizmaların birçoğu insanlar ve hayvanlar için hastalık yapıcı özelliktedir. Koliform bakterileri insan atıklarından kaynaklanan kirlenmenin bir göstergesi olmaktadır. Algler de tat ve koku problemlerine yol açmaktadır. Atıksuyun arıtımı esnasında organik maddeler bakteriler aracılığıyla parçalanmaktadır.

MİKROBİYAL YAKIT HÜCRESİ

3.1 Çalışma Prensibi

Mikrobiyal yakıt hücrelerinin nasıl çalıştığını anlamak için, öncelikle basit bir pilin nasıl çalıştığını öğrenmek gerekmektedir. 1800'lu yıllarda İtalyan bilim insanı Alessandro Volta, tuzlu suya yerleştirdiği kağıdın karşılıklı taraflarına çinko ve bakır yerleştirdi, gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar neticesinde elektrik akımının oluştuğunu gözledi ve ilk elektrik hücrelerini meydana getirdi. Pillerin doğuşunda bu keşiften sonra başladı. Bildiğimiz gibi pillerde biri anot diğeri katot olmak üzere iki elektrot vardır. Pilde oluşan yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları sonucunda anot ve katot arasında potansiyel fark oluşur. Elektron fazlalığı olan anotta düşük potansiyel, elektron azlığı olan katotta ise yüksek potansiyel oluşarak iki kutbun birbirine iletken bir telle bağlanması halinde anottan katoda doğru elektronlar hareket eder. Pillerin bu kimyası mikrobiyal yakıt hücrelerinde mikroorganizmaların besini parçaladıkları, katabolize ettikleri reaksiyonlar ile aynı özelliklere sahiptir. Yakıt hücresinin anot bölgesinde ki mikroorganizmalar, organik maddenin oksidasyonundan elektron üretirler ve elektronlar anot elektrotta toplanarak harici bir direnç üzerinden katot elektrotta iletilirler ve böylece bir biyolojik pil meydana getirilir [4].

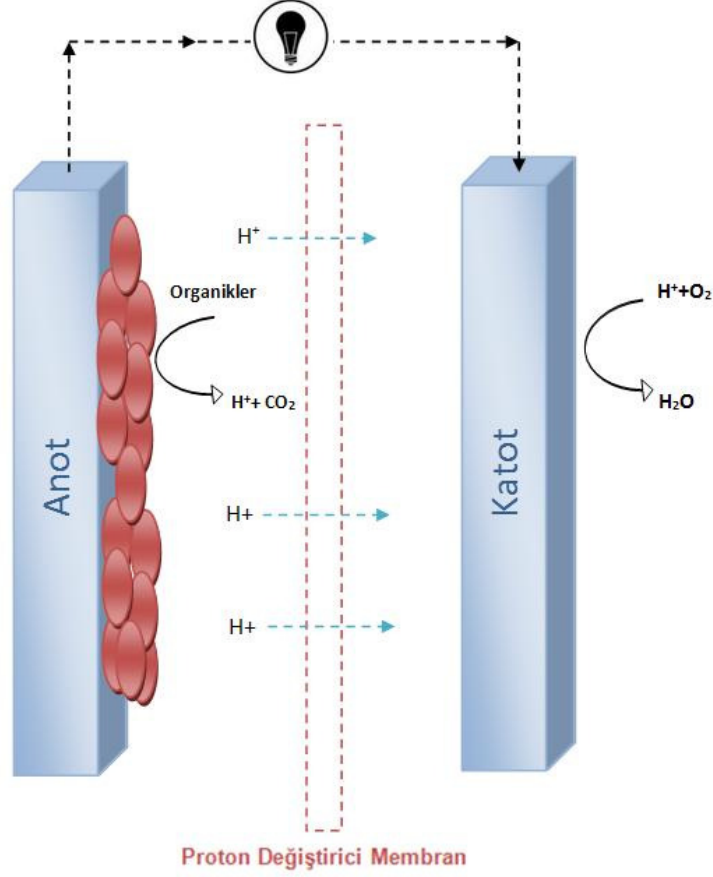
MYH'ler, organik bileşiklerdeki kimyasal enerjiyi mikroorganizmaların anaerobik şartlardaki katabolik reaksiyonları aracılığıyla elektrik enerjisine dönüştüren bir biyoelektrokimyasal reaktördür [5]. Bu sistemlerde, organik maddeyi parçalayıp elektron üreten ve bunları hücre dışına transfer eden bakterilere ekzoelektrojen bakteriler denir [6]. Çoğu anaeroblar elektronları sadece nitrat ya da sülfat gibi

çözünmüş bileşiklere iletebilmektedir ve hücre membranı boyunca ve hücre içine doğru difüze olabilir. Ekzoelektrojenleri anaeroblardan ayıran özellik, elektronları doğrudan hücre dışına transfer edebilmesidir ki böylece MYH’de aktif hale gelirler [7]. Elektrokimyasal aktif biyofilmlerin çevre için büyük ölçüde önemi vardır. Özellikle metal oksidasyonu - giderimi ve mineral çözünmesi üzerine etkileri, karbon döngüsü, fosfor ve ağır metallerin sorpsiyonu gibi konularda önem teşkil etmektedir. Ayrıca elektrokimyasal aktif biyofilmler elektrik oluşumu üzerinden biyoenerji üretimi konusunda da faydalıdır. Ekzoelektrojenik aktiviteye sahip bakterilerin çeşitliliği keşfedilme aşamasındadır. İki farklı katabolik metal indirgeyici tür (*Shewanella* ve *Geobakter*) ile yapılan çalışmalar neticesinde ekzoelektrojenler hakkında büyük miktarda bilgi edinilmiştir. Bununla birlikte MYH’de bulunan elektrokimyasal aktif biyofilmlere yapılan analizler sonucu gözlemlenen ekzoelektrojen çeşitliliği bu biyofilmlerin beklenenden fazla bir çeşitliliğe sahip olduğunu göstermiştir [7].

Bazı MYH tiplerinde mikroorganizmalar substrattan anodik elektrota elektron transferinde katalizör görevi görür. Bu yüzden yüksek performansla sahip mikrobiyal topluluk seçimi oldukça önemlidir. Karışık kültür kullanarak yapılan MYH işletiminde, farklı bakteri türlerinin varlığından dolayı çok daha karmaşık karbon kaynakları substrat olarak kullanılabilir. MYH çalışmalarında, çoğunlukla elektrokimyasal olarak aktif sedimentten ya da atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamurları zenginleştirilerek kullanılmakta ve bu sistemler için tercih edilmektedir [8].

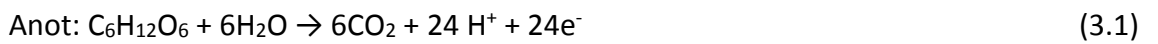
Tipik bir MYH, anot ve katot bölmeleri ile bu iki bölme birbirinden ayıran proton geçiririci membrandan oluşmaktadır. Anot bölgesinde mikroorganizmalar, organik maddenin oksidasyonundan elektron, proton ve nihai ürünler olarak CO₂ ve biyokütle üretirler [9]. Protonlar membran aracılığıyla katot bölgesine geçerken, elektronlar anot elektrotta toplanır ve harici bir direnç üzerinden katot elektrota iletilirler (Şekil 3.1). Katotta bir e⁻ alıcısının (genellikle O₂) varlığı ve membrandan katoda geçen pozitif elektrik yüklü H⁺’lar sayesinde, anottaki elektronlar katoda doğru çekilir. Burada oksijen ve hidrojenlerin birleşmesi sonucu su oluşur. Katot bölgesindeki H⁺’lar tüketilerek yoğunluğu düşürüldüğü için, anot bölgesinden katot bölgesine H⁺ geçişinin sürekliliği sağlanmış olur. Katot üzerindeki elektronlar oksijene aktarıldığı için, katodun pozitif yüklü olması sağlanarak, anottan katoda elektron akışının sürekliliği sağlanır. Bu

durumda devreye bir direnç takılarak (lamba, fan gibi) üretilen elektrik enerjisi kullanılabilir. Elektrik enerjisi üretebilmek için, anot bölgesinde oksijen veya başka bir elektron alıcısı bulunmamalıdır. Tek elektron alıcısı olarak anodun bulunması gerekmektedir. Dolayısıyla, anot bölgesi tamamen anaerobiktir.

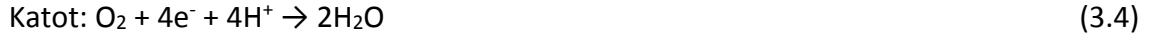


Şekil 3.1 Basit bir MYH yapısı

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

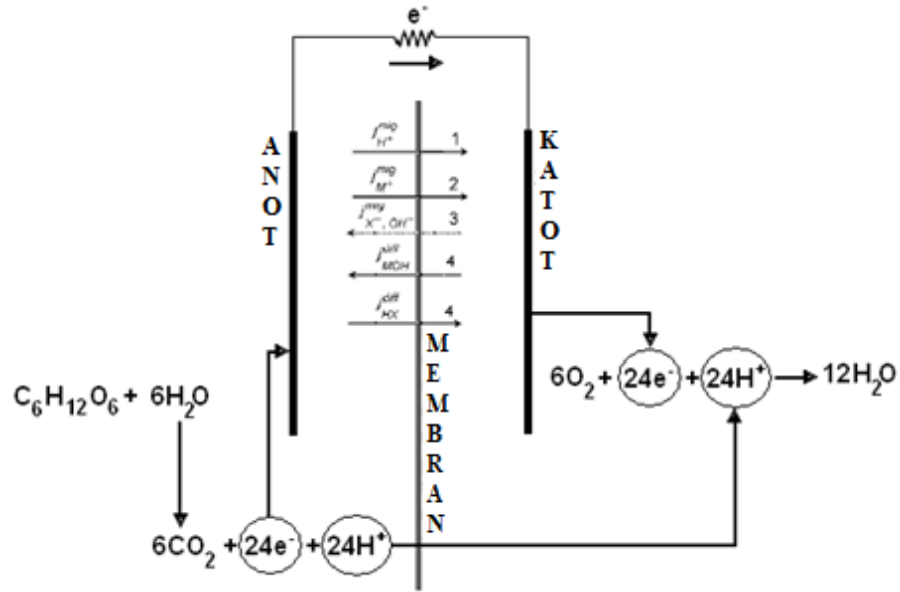


Asetat için benzer reaksiyonlar ise şöyledir:



Susbrat karbondioksit ve suya dönüşürken aynı zamanda elektrik enerjisi de üretilmektedir.

Şekil 3.2’de görüldüğü gibi, organik madde (glikoz), anot bölgesinde parçalanır ve elektronlar elektrik enerjisi üretmek için katot bölgesine transfer edilir. Anot bölgesi anaerobik şartlarda işletilir ve organik madde anaerobik parçalanmaya maruz kalır. Dolayısıyla ortamdaki elektronlar oksijen gibi elektron alıcıları tarafından tüketilmezler. Anotta üretilen protonların (H^+) konsantrasyonu arttıkça katot bölgesine iyon geçiren membran vasıtasıyla difüzyon yoluyla geçerek bu bölmedeki O_2 ’nin veya tercih edilen bir başka oksidanın anotta üretilen elektronlarla birleşmesi sonucu su oluşur. Böylece devre tamamlanır ve sistemden doğrudan elektrik üretimi gerçekleşir. Şekil 3.2’de sistemin mekanizması şematize edilmiştir.



Şekil 3.2 Mikrobiyal yakıt hücrelerinde iyon transferi [10]

3.2 MYH'lerde Kullanılan Malzemeler

Mikrobiyal yakıt hücreleri anot, katot ve membran olmak üzere üç temel bileşenden oluşur. MYH' lerde kullanılan malzemeler, düşük maliyetli, güç üretimini ve kolombik aktiviteyi arttıracak şekilde seçilmelidir [7].

3.2.1 Anot Malzemeleri

Anot malzemesi iletken ve reaktör çözeltisi içerisinde kimyasal olarak kararlı olmalıdır [11]. Aynı zamanda, anot malzemeleri yüksek yüzey alanına sahip, tıkanmayan, düşük maliyetli ve büyük ölçekli uygulamalara uygulanabilen türde olmalıdır [7]. En çok kullanılan elektrot malzemesi karbondur [7,12]. Yüksek iletkenlik ve bakteri gelişimi için uygun olduklarından karbon kağıt, karbon kumaş, karbon köpük ve karbon süngerler anot malzemesi olarak sıklıkla kullanılır [7].

Anot malzemesinin çok iyi derecede iletken, korozif olmayan, büyük yüzey alanına ve yüksek gözenek hacmine sahip, tıkanmayan, düşük maliyetli, yapımı kolay ve büyük ölçekli uygulamalarda da kullanılabilir olması gerekir [7]. Diğer biyofilm reaktörlerinde olması istenen özelliklerden en önemli farkı malzemenin elektriksel iletkenliğe sahip olmasıdır. Voltmetreyle malzemedan belli bir uzaklıkta direncin ölçülmesiyle yapılan basit bir test, malzemeye dair ilk değerlendirme için yeterlidir. Voltmetreyi elektrotların yüzeyinden 1cm uzağına yerleştirerek üretilen direncin okunmasıyla malzemenin iletkenliği sınıflandırılır. Örneğin, bakır 0,1 Ω/cm , karbon kağıt 0,8 Ω/cm , grafit fiber 1,6 Ω/cm , karbon kumaş 2,2 Ω/cm ve iletken polimer kağıt 130 Ω/cm iletkenliğe sahiptir. Bunlara ek olarak bakteri, malzemeye tutunabilmeli ve iyi bir elektrik bağlantısı elde edilebilmelidir. Elektrot malzemesinin bakterinin elektron transferini nasıl etkilediği de bilinmelidir.

Karbon bazlı malzemelerden anot elektrot olarak sıklıkla kullanılan malzemeler, karbon kağıt, karbon kumaş, karbon köpük ve karbon süngerdir. Bu malzemeler yüksek iletkenliğe sahiptirler ve bakteri gelişimi için de uygun bulunmuştur [7]. Karbon kağıt hafif kırılğan bir malzemedir fakat bağlantısı kolaydır. Bakır da iletken bir malzemedir ancak zamanla toksik etki yapacağından tercih edilmemelidir [13]. Bunların dışında grafit

ubuk, grafit keçe, grafit plaka, grafit levha, grafit granül, grafit fiber ve grafit fırça, metal ve metal kaplama malzemeler olarak sıralanabilir [7].

Anodun malzemesi ve yapısı, mikrobiyal gelişimi ve elektron transferini etkilemektedir. Anot olarak kullanılan malzeme, iyi bir elektriksel iletkenliğin yanında, kimyasal olarak stabil, mikroorganizma ile uyumlu ve ucuz olmalıdır. Anot malzemesi olarak paslanmaz elik uygun olabilir [13]. Çalışmalarda anot malzemesi olarak sıklıkla karbon kullanılmıştır [12]. Plaka, ubuk ya da granül olarak kullanılabilceği gibi lifli (fiber) malzeme olarak keçe, kumaş, kağıt, köpük şeklinde de kullanılabilir. Grafit yaygın olarak kullanılan anot malzemedir [11].

3.2.2 Katot Malzemeleri

Katot katı grafit çubuk, grafit granülleri, camsı karbon veya karbon kâğıdı olabilir. İki hazneli tasarımda katot bölmesinde çözünmüş oksijen veya potasyum ferrisiyanür gibi diğer elektron alıcı bileşik kullanılmaktadır. Yüksek redoks potansiyeline (doğal pH'ta +0,8 V) sahip olan oksijen mekanik veya kabarcıklı havalandırma ile sisteme transfer edilmektedir. Ferrisiyanür oksijenle kolay oksitlenmez ve sistem sürekli çalıştırıldığında elektron alarak indirgenen ferik iyonunun tekrar rejenere edilmesi gerekmektedir. Bu sebepten dolayı, sürekli akımlı veya büyük sistemlerde kullanılması mümkün olmayabilir. Katot malzemesi, MYH'lerde gretimini sınırlayan ve performansı büyük lde etkileyen bir diğer faktördür. Çalışmalarda reaktör ve atıksu tipine göre farklı katot malzemeler kullanılmıştır. Genellikle grafit bazlı malzemeler kullanılmakla birlikte anot elektrot olarak kullanılan malzemeler, katot elektrot olarak da kullanılabilir [5].

Karbon kağıt, kumaş, grafit, yönlü grafit, grafit granül, grafit fırça gibi malzemeler katot elektrot olarak kullanılan malzemelerdendir. Katot için bu malzemeler kullanıldığında temel fark, genellikle katalizör kullanılmasıdır (oksijen redüksiyonu için Pt), fakat katalizör her zaman gerekli değildir. Çalışmalarda platin katalizörle kaplanmış katotlar sıklıkla kullanılmaktadır [7].

3.2.3 Membran

Anoda oksijenin difüzyonu sınırlanırken anot bölgesinden katoda hidrojen geçişine izin veren MYH tasarımlarında proton değiştirici membran (PDM) ve katyon değiştirici membran (KDM) genellikle katot ve anot bölmelerinden fiziksel olarak ayrılır. Anot bölgesindeki substratın oksidasyonundan üretilen protonlar, taşınmamış veya nötralize olmamış çözeltinin pH'ını düşürür. Anottaki oksijen difüzyonu, anoda elektronlar transfer edilmeden substratın oksidasyonuna neden olur. Hidrojen yakıt hücrelerde bunların ilk kez kullanımı nedeniyle Nafion (DuPont) membranları genellikle PDM gibi MYH araştırmalarında kullanılırlar. Nafion membranları hidrofilik sülfonat grupları (-SO₃) yapışmış bir hidrofobik florokarbon temelinden oluşmuştur. Birçok membran da MYH substratlarında tipik bulunan sodyum, potasyum, alüminyum, kalsiyum ve magnezyum gibi diğer katyonların yüksek geçişine izin verirler. PDM'e karşı oksijen difüzyonunu için Fick yasasının zamanla değişmez tek boyutlu şekli kullanılabilir. Membran, iki bölmeli MYH'lerde anot ile katot bölmelerini ayıran ve anottan katoda proton transferini sağlayan malzemedir. Membranın diğer bir özelliği de katottan anoda oksijen difüzyonunu ve katot çözeltisindeki diğer katyonların anoda geçişini engellemesidir. Ayırıcının olmaması durumunda oksijen ve substrat difüzyonu artmakta ve böylece kolombik verim ve anot mikroorganizmalarının biyoelektrokatalitik aktiviteleri düşmektedir [14]. Membranların dezavantajları yüksek maliyetli olmaları (Nafion 117 1400 \$/m², CMI-7000 80\$/m²; Membranes International, Inc.) ve sistem performansını düşürmeleridir [7]. Maliyetin yüksek olması büyük ölçekli uygulamalar için malzemenin kullanımını sınırlandırır. Substrat difüzyonunun artması membran yüzeyinin tıkanmasına sebep olur.

Membran içeren MYH sistemlerinde membranın tıkanması bölmeler arasındaki proton taşımını ya da yük transferini azaltabilir. Heijne [15], tarafından yapılan bir çalışmada katolit olarak Fe⁺² kullanıldığında membranın, üzerindeki demir tortusuna bağlı olarak hızla tıkanmaya başladığı görülmüştür. Bu sorun, katyon değiştirici membranı bipolar membranla değiştirerek çözülmüştür.

Membranın iç direnci yükseltmesi performansı olumsuz yönde etkilemektedir. Eğer çözeltinin iletkenliği ya da proton difüzyonu ya da proton taşıyan kimyasal türleri

membran tarafından azaltılıyorsa, bu durumda sistemin iç direnci artacak ve güç üretimi düşecektir [7].

Nafion 117 (117, membranın kalınlığını ifade eden kod), MYH'lerde en sık kullanılan membrandır [7]. Nafion, proton değiştirici membran olarak da adlandırılabilir. Bu membran perflorasülfonatlı polimerik membrandır. Eksi yüklü sülfonat gruplarının varlığından dolayı çeşitli katyonlara yüksek iletkenlik gösterir.

3.3 Mikrobiyal Türler

MYH'lerde ilk olarak kullanılan kültürler *E.coli*, *P. vulgaris* ve *S. cerevisiae*'dir. Son yıllarda elektron transferi açısından üstünlükleri olan *Shewanella oneidensis*, *S. putrefaciens* veya *Geobacter* kullanılmaktadır. *Geobacter spp.* demir ile yerleştirilmiş anot kullanıldığında avantajlıdır. *Shewanella*, elektron transferini kolaylaştıran dış elektron medyatörleri (kinonlar) üretmesi sebebiyle daha avantajlı bir türdür. *S. putrefaciens*, hem doğal hem de atıksu gibi birçok sucul ortamda yaygın olarak bulunan bir türdür. *Shewanella* türünün bir diğer üstünlüğü ise elektron alıcıya karşılık olarak membranın dışından uzanan elektriksel iletkenlikli protein yapılarına sahip "nanoteller" üretiminde bulunmasıdır. Bu pilli gibi yedek uzantılar ortam ve hücre arasındaki elektron transferini kolaylaştırır. *S. oneidensis* zinciri 50 – 150 nm çapında elektrokimyasal aktif yedek uzantıları ve mikron ölçüsünde elektriksel pilleri vardır. Atıksu veya sedimentlerden elde edilmiş heterotrofik bakterilerin karışık kültürleri MYH'lerinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Karışık kültür ile çalıştırılan MYH'leri, birçok koşulda saf kültürlerden daha yüksek akım gücü elde etmektedir. Atıksu ve sedimentlerde MYH'lerinde elektrik üretiminde tespit edilen türler, *Alcaligenes faecalis*, *Brevibacillus agri*, *Enterococcus gallinarum*, sülfür indirgeyen *Geobacter*, metal indirgeyen *Geobacter*, *Proteobacteria spp.*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *S. putrefaciens* 'dir. Anaerobik çamur ya da deniz sedimenti aşılandığında anot bölgesinde karma kültür bulunur. Genellikle karışık kültürle MYH iyi bir performans göstermiştir [5]. *Geobacteraceae* ailesinden olan metal indirgeyen bakteriler elektronları, elektrotlara direk olarak iletirler [16]. Yakıt hücrelerinde kullanılan birçok bakteri türü elektron transferinde etkili değildir. Bu nedenle, sentetik ve doğal bileşikler aracı olarak kullanılır, bunlara redoks medyatörleri de denir. Bunlardan bazıları, nötr kırmızı, metilen mavisi, tiyonin ve humik asittir. Ancak

bunların çoğu pahalı ve toksiktir. Demir indirgeyen *Shewanella putrefaciens*, *Geobacteraceae* ailesinden olup elektronları elektrota direkt iletme yeteneğine sahiptir [4].

Park [17], tarafından yapılan bir çalışmada substrat olarak laktat ve anot elektrot olarak Mn^{+4} kullanılarak *Shewanella putrefaciens* ile hava katot MYH'de $10,2 \text{ mW/m}^2$, piruvat ile $9,4 \text{ mW/m}^2$ güç yoğunluğu elde edilmiştir. Fitzgerald [18], tarafından yapılan bir çalışmada, *Shewanella oneidensis* laktat içerikli bir besi yerinde yetiştirilmiş ve ardından hücrelerde katolit olarak ferrisiyanürün kullanıldığı küçük bir MYH (1.2 m^3) sistemine beslenmiştir. Enerji üretimi, şişedeki kültür miktarını ihmal edip yalnızca MYH'yi temel olarak bakıldığında, oldukça fazla (3 W/m^2 , 500 W/m^3) olarak nitelendirilmiştir. Araştırmacılar elde edilen bu değeri ne farklı kültürler ne de gen dağılımına sahip türlerle karşılaştırmayı denemişlerdir. Sonuç olarak medyatörler elde edilen güç miktarını %30-100 arttırmışlardır [7].

G.metallireducens saf kültürü kullanılarak 2 kademeli hava katot MYH'de maksimum enerji üretimi, atıksu aşılmasından elde edilen karışık kültür ile benzer değerleri vermiştir ($38 \pm 1 \text{ mW/m}^2$) [19]. *G.metallireducens* ile demirsitrat ve sistein ile yapılan denemelerde maksimum güç yoğunluğu $40 \pm 1 \text{ mW/m}^2$, demir sitrat olmadan $37,2 \pm 1 \text{ mW/m}^2$ ve hem demirsitrat hem de sistein ilavesiz $36,1 \text{ mW/m}^2$ olarak bulunmuştur. Elde edilen maksimum değerdeki bu küçük farkların, çeşitli katotların içsel dirençte değişikliğe sebep olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Sürekli enerji üretiminde sistesine ihtiyaç duyulmasa da, enerji üretimi sırasında duraklama fazlarını azaltmada kullanılmaktadır. Saf kültür ile yapılan deneylerde hücre çoğalmasının sistein tarafından desteklendiğine dair herhangi bir kanıt bulunamamış olup, sisteinin karışık kültür ortamlarında yalnızca elektron donörü olarak görev aldığı gözlemlenmiştir [20]. Aelterman [21], tarafından yapılan çalışmada katolit olarak ferrisiyanür kullanılan, glikoz ile beslenen 6 perdeli MYH'de zamanla mikrobiyal türün gelişimi incelenmiştir. Anaerobik çamurda oluşumu gözlemlenen ilk türler başlıca Proteobacteria ve sonrasında Firmicutes ve Acinobacteria grubundan türemiştir. Zamanla tür yapısında bir değişim görülmüştür ve 16S rRNA geninde yapılan analizler doğrultusunda tüm klonların Firmicutes'in *Brevibacillus agri* türüne (>%99) benzer olduğu görülmüştür. Türlerin

değişimine eşlik eden içsel dirençteki düşüşün, anot aşırı potansiyellerinin azalması sebebiyle artan baskın mikroorganizmalardan kaynaklandığı düşünölmektedir [7].

BİYOELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER VE GÜÇ ÜRETİMİ

4.1 Biyoelektrokimyasal Yöntemler

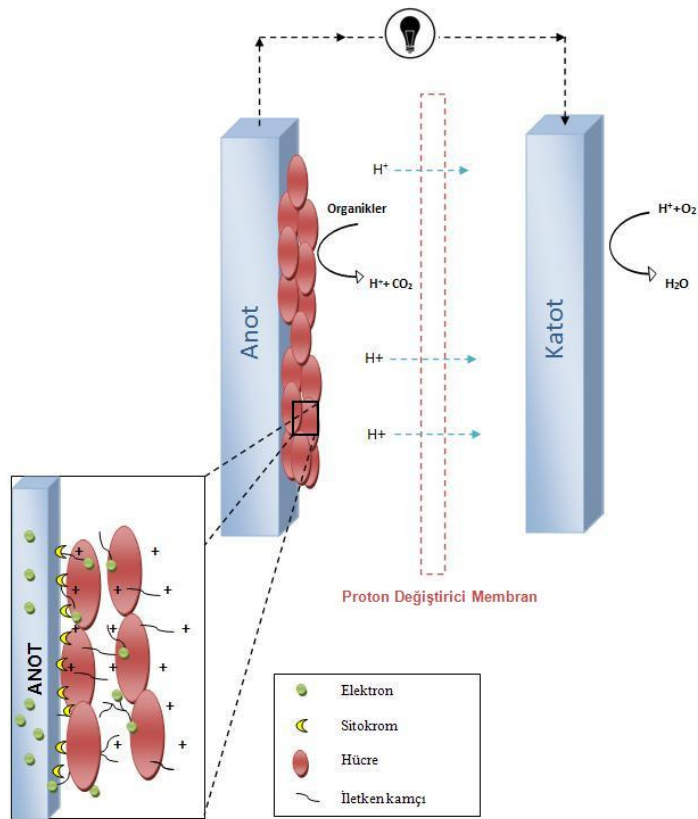
Biyokimyasal reaksiyonlar hem elektrokimya hem de reaksiyon mühendisliği ile ilişkilidir. Elektrokimyasal bir proses sistem içindeki elektronların ve iyonların bir noktadan başka bir noktaya hareketine yol açan redoks reaksiyonlarını içermektedir. Bir elektrokimyasal hücre, elektronların taşınmasına izin veren elektronik iletkenlik (elektrolit) ve iyonların taşınmasını sağlayan bir iyonik iletkenlik (elektrotlar, elektrik bağlantılar) arasında bir bağlantıyı gerektirir. Elektrokimyasal hücrelerde veya proseslerde elektrik bağlantısını gerçekleştirebilmek için iki elektrot (anot ve katot), iyonik iletken faz (elektrolit) ve yük taşıyıcıları (elektronlar ve iyonlar) gerekmektedir. Dış elektrik güç kaynağına bağlı veya elektrokimyasal reaksiyonların kendiliğinden oluşan iki tür elektrokimyasal hücre vardır. Her bir elektrokimyasal hücre iki nicelik tarafından karakterize edilebilir. Bunlarda ilki akım ve ikincisi ise voltajdır. Akım, hücre boyunca geçen yükün akış hızını ifade ederken; voltaj ise seçilen bölgedeki elektrik enerjisini ölçer.

Elektrokimyasal reaksiyonlar elektrot yüzeyindeki elektron transferinden de meydana gelmektedir. Bu tür reaksiyonlar elektrolit direncini, elektroaktif adsorpsiyon türlerini, elektrot yüzeyindeki yük transferini, çözüldüden elektrot yüzeyine kütle transferini içermektedir. Her bir proses bir elektrik bileşeni veya basit bir elektrik devresi olarak tanımlanabilir. Bütün reaksiyon prosesi direnç, kapasitör ve sabit faz elemanının seri veya paralel bağlanmasından meydana gelen bir elektrik devresi olarak ifade edilebilir. En popüler ve en basit elektrik devresi Randles–Ershler eşdeğer devresidir ve elektrolit

direnci, elektrot/elektrolit ara yüzünde yük transfer direnci, çift tabaka kapasitansı ve kütle transfer direncini içermektedir.

Birden çok elektrokimyasal ölçüm yöntemi bulunmaktadır. Son yıllarda MYH çalışmalarında yaygın olarak kullanılan ve bu proje çalışmasında da tercih edilen Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Yöntemi (EES) bu tür devrelerdeki her bir elemanın ayrı ayrı analiz edilmesi için çok etkili bir yöntemdir. Bu yöntem, elektrokimyasal sistemlere uygulandığında elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında detaylı bilgi verebilmektedir.

Bu çalışmada biyoelektrokimyasal proses ile doğrudan elektrik enerjisi üretiminin sağlandığı Mikroyal Yakıt Hücresinde (MYH) biyolojik ve kimyasal reaksiyonlar oluşmakta ve bunların birkaçı sadece elektrotta elektron transfer prosesine katkı sağlamaktadır. Bunun şematik gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir.



MYH'deki mekanizmayı daha iyi anlayabilmek ve performansını arttırabilmek için reaktör ve sıvı kimyasının özelliklerinin iyi bir şekilde anlaşılması gerekmektedir. Substrat giderimi sırasında reaktör içindeki redoks potansiyellerinin ve pH değişimlerinin izlenmesi gerekmektedir. Redoks medyatörlerinin elektron transferini hızlandırdığı literatürde yer alan bazı çalışmalarda kesin olarak gösterilmiştir. Ancak elektron transfer mekanizması tam olarak anlaşılammıştır.

Bir sistemin elektrokimyasal olarak izlenmesi için bir veya daha fazla kanala sahip olunması gerekir. Bu kanallar referans elektrodu, anot veya katot çalışma elektrodu olmak üzere üç elektrotlu bir düzeneğe sahiptir. Potansiyostat kullanılarak, sistemi kontrollü koşullar altında çalıştırmak için, devredeki akım ya da potansiyel belli bir değere ayarlanabilir.

Yapılan çalışmalardan sadece bir tanesinde özellikle ayarlanmış potansiyelin bakteri biyofilminin üzerindeki etkisi incelenmiştir. Finkelstein [22], sediment MYH'de asetat oksidasyonu koşullarında, katotta farklı indirgeme reaksiyonu potansiyellerini taklit edecek şekilde (Ag/AgCl) anotların potansiyellerini üç farklı şekilde ayarlamışlardır: 0,058 V (Arsenat; AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}), 0,103 V (Selenit; SeO_3^{2-}/SeO), 0,618 V (O_2/H_2O). Mikroorganizmaların enerjilerinin büyük çoğunluğunu (%95) asetatın oksidasyonundan elde ettiklerini bulmuşlardır. Sistemleri açık devre koşullarına çevirdiklerinde, potansiyeller her birinde sadece 0,040-0,050 V düşmüştür (aynı değere düşmemişlerdir). Bununla birlikte sistemin açık devre voltajını (OCV) elde etmesine sadece 30 saniye izin verilmiştir, yani daha fazla zaman verildiğinde her bir reaktörün ulaşacağı son potansiyel bilinmemektedir. Bu çalışma; bakterilerin elektrotu nihai elektron alıcısı olarak kullanmalarından dolayı karışık kültürün ayarlanmış potansiyele adapte edilmesini önermektedir.

Ayarlanmış potansiyeller ile başka çalışmalar da yapılmıştır. Örneğin; Bond ve Lovley [23], anot potansiyelini 0,200 V (vs. Ag/AgCl) olarak ayarlamış ve sonucunda katotta hidrojen gazı üretimi sağlanmıştır. Yukarıda özetlenen sonuçların aksine, potansiyostat kapatıldığında potansiyel 02 – 0,42 V aralığında (vs. Ag/AgCl) düşmüştür. Bu durumun açık devre modunda -0,17 V'luk (SHE: standart hidrojen elektrodu) bir anot potansiyeline

eşdeğer olduğu belirtilmiştir. Ayarlanmış potansiyel kullanımı ile katotta oksijen kullanımı ihtiyacı ortadan kalkmaktadır ve potansiyelin ayarlanmasının iki etkisi vardır:

(1) Devreye net miktarda bir enerji girişi olur,

(2) Hidrojen oluşumu sonucu, hidrojenin anot bölmesine geri difüzyonu gerçekleşebilir.

Oksijen kullanılmaması, bu çalışmada kullanılan *G. sulfurreducens* gibi zorunlu anaerobların anoksik koşullarda yaşamlarını sürdürmesi anlamına gelmektedir. Karışık kültürle yapılan çalışmalarda oksijenin olmaması tür gelişimini etkiler. Hidrojenin anot bölmeye geçiş potansiyeli, hidrojenin katottan anota doğru geri devri gibi bir durum ortaya çıkarmasıyla bakterilere ilave bir enerji kaynağı sağlamaktadır. Hidrojenin geri difüzyonu, ayarlanmış elektrot testlerinden hesaplandığına göre kolombik verimine önemli derecede katkıda bulunurken (%96,8 gibi yüksek değerler), diğer çalışmalarda ise tipik olarak maksimum % 85 civarında değerler bulunmuştur.

4.2 MYH'de Güç Üretimi

4.2.1 Güç Hesabı

MYH'leri elektrik üretimi açısından kullanışlı bir teknik haline getirebilmek için, sistemi güç üretimi açısından optimize etmek gerekmektedir. Güç, gerilim ve akımdan $P=IE$ şeklinde hesaplanmaktadır. MYH'nin güç çıkışı, yük üzerindeki gerilim (E_{MFC}) ve akımın ölçülmesi ile aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$P = IE_{MFC} \quad (4.1)$$

Laboratuvar ölçekli bir MYH'de üretilen akım, yük üzerindeki potansiyel farkın ölçülmesi (örn. harici direnç, R_{ext}) akabinde $I=E_{MFC}/R_{ext}$ formülü kullanılarak hesaplanabilir. Güç çıkışı aşağıdaki şekilde de hesaplanabilir:

$$P = \frac{E_{MFC}^2}{R_{ext}} \quad (4.2)$$

Alternatif olarak güç çıkışı, $I= E_{MFC}/R_{ext}$ ilişkisine dayanarak, hesaplanan akım cinsinden aşağıdaki formülle de gösterilebilir:

$$P = I^2 R_{ext} \quad (4.3)$$

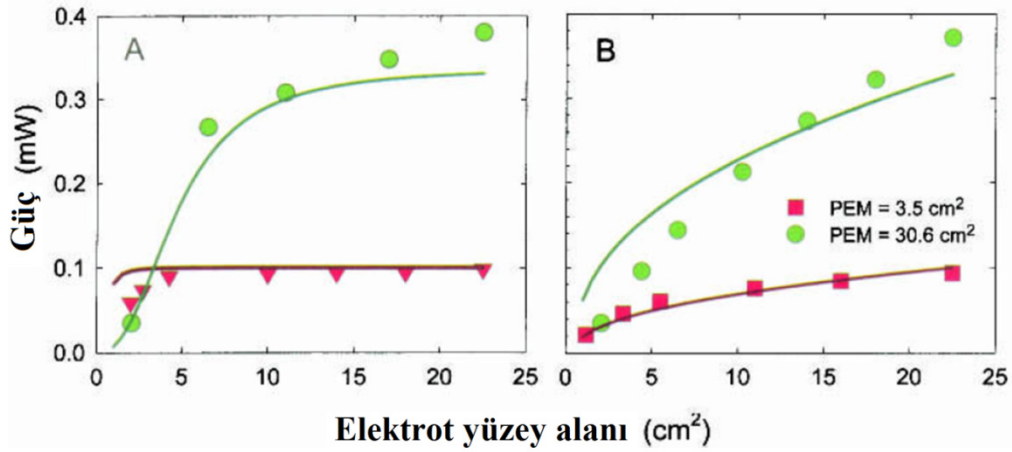
Güç çıkışının yüzey alanı ile normalizasyonu: MYH tarafından ne kadar güç üretildiğinin bilinmesi, belirli bir sistem tarafından gücün hangi verimle üretildiğini yeterince açıklamamaktadır. Örneğin, bakterilerin üzerinde büyümesi için gerekli olan anot yüzey alanının büyüklüğü, üretilen güç miktarını etkilemektedir. Bu sebeple, güç üretimini anotun yüzey alanı (A_{an}) ile normalize etmek yaygındır. Bu durumda MYH tarafından üretilen güç yoğunluğu aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$P_{an} = \frac{E_{MFC}^2}{A_{An} R_{ext}} \quad (4.4)$$

A_{An} değerini hesaplamak için kullanılan yüzey alanı tüm çalışmalarda aynı değildir. Örneğin anodun suda askıda olduğu reaktörlerde alan, elektrotun her iki tarafını da kapsayan izdüşüm veya geometrik yüzey alanı olarak tanımlanır. Anot bir yüzeye sabitlendiğinde sadece tek tarafı kullanılabilir. Diğer durumlarda, elektrotun toplam yüzey alanı ulaşılabilen tüm yüzeyleri kapsamaktadır [7]. Boşluk büyüklüğü mikrondan küçük olan yüzeyler bakteriler tarafından erişilemez olduğundan dolayı, toplam yüzey alanı gaz adsorpsiyon verileri kullanılarak hesaplandığında (örneğin Argon kullanılarak) kullanılabilen yüzey alanı büyüklüğü olduğundan yüksek çıkmaktadır (Diğer taraftan spesifik yüzey alanı geometrisine bağlı olarak nanoteller veya medyatörler erişim sağlayabilir). İzdüşüm yüzey alanına bağlı olarak anot malzemelerin karşılaştırılması, üstün nitelikli anot malzemelerin belirlenmesi için daha doğrudan bir yöntemdir (güç anot yüzey alanı tarafından sınırlandırıldığı ve iç direnç gibi diğer faktörlerden etkilenmediği sürece geçerlidir).

Anotun yüzey alanı her zaman güç üretimini etkilememektedir (Şekil 4.2). Bu nedenle, anotun reaktör içinde döndüğü bazı sistemlerde ya da katot yüzeyine göre oldukça büyük miktarda anot yüzey alanına sahip sistemlerde, güç üretiminin katot yüzey alanına (A_{Cat}) göre normalizasyonu daha faydalıdır [24].

$$P_{Cat} = \frac{E_{MFC}^2}{A_{Cat} R_{ext}} \quad (4.5)$$



Şekil 4.2 MYH’de güç üretiminin anot ve katot yüzey alanına bağlı olarak değişimi [7]

İki elektrot haznesi membranla ayrılmış sistemlerde, gücü membran izdüşüm yüzey alanı (A_m) ile normalize etmek de mümkündür [25]. Bu durum, reaktör sistemini sabit bir tabana indirgeyerek, ilgili elektrot yüzey alanlarının üretilen gücü nasıl etkilediği hakkında analiz yapılmasına olanak sağlar. Oh ve Logan [25], güç üretiminin farklı boyutlardaki anot, katot ve proton geçirgen membrana (PEM) bağlı olarak değiştiğini belirlemişler ve sistem performansının eşit boyutlardaki anot, katot ve membran ile değerlendirilmesini önermişlerdir.

Güç çıkışının hacim ile normalizasyonu: MYH, toplam sistem gücünü maksimize etme amacıyla tasarlandığı için, nihayetinde en önemli faktör toplam reaktör hacmine dayanarak güç üretimidir. Bu aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$P_v = \frac{E_{MFC}^2}{v R_{ext}} \quad (4.6)$$

P_v hacimsel enerji (W/m^3) ve v reaktörün toplam hacmidir (örn. boş yatak hacmi). Ayrıca reaktörün sıvı hacmi de kullanılabilir, ancak çevre mühendisliğinde eğilim toplam reaktör hacminin kullanılmasıdır. Bazen araştırmacılar güç üretimini anot hacmine veya anot sıvı hacmine göre de normalleştirmektedirler. Ancak bu yöntem her iki elektrot haznesinin de toplam reaktör büyüklüğüne katkı sağladığı gerçeğini göz ardı etmektedir. Besleme kabı hesaplamalarda toplam reaktör hacmine katılmazken, eğer hücreler reaktör dışında büyütülüyorsa bu hacim katılmalıdır. Örneğin; Ringeisen [26] küçük bir reaktörde ($1,5 \text{ cm}^3$) 500 W/m^3 üretmişlerdir, ancak hücrelerin büyütüldüğü 100 cm^3 ’lük reaktörü hesaba katmamışlardır. Hava-katot sisteminde reaktörün dış kısmında hava ile ilişkili

herhangi bir boşluk bulunmamaktadır, ancak yakıt hücreleri birbirine yapışık ise katotun hava tarafı için sıvı bölmeleri arasında bir boşluk olmak zorundadır.

Toplam güce kıyasla güç çıkışı – İç direnç ve OCV (açık devre gerilimi)'nin etkileri: Bazı MYH'ler reaktör hacmi başına birkaç miliwatt güç üretirken diğerleri yüzlerce watt üretebilmektedir. Bu durumun başlıca sebebi, anot ve katottaki kimyasal reaksiyonlardan ötürü oluşabilecek maksimum içsel potansiyelin (örn. hücre için E_{emf}), reaktörün iç direncine oranıdır. Üretilen gücün toplam miktarı, sistemin sadece iç direnç dolayısıyla güç kaybetmesine bağlı değildir. MYH'leri, biri harici yük (örn. R_{ext}) diğeri iç direnç (R_{int}) olmak üzere birbirine seri bağlı iki dirençten geçen akıma sahip sistemler olarak görebiliriz. Teorik olarak mümkün olan toplam maksimum güç:

$$P_{t,emf} = \frac{E_{emf}^2}{(R_{int} + R_{ext})} \quad (4.7)$$

Güç, maksimum potansiyelin karesi oranında artış göstermektedir. Bir önceki bölümde açıklandığı üzere, OCV (açık devre gerilimi) her zaman E_{emf} 'den daha az olacaktır. Bu sebepten dolayı, Denklem 3.7 kullanılarak hesaplanan güç miktarı elde edilemez. Ölçülen OCV'ye dayalı oluşabilecek maksimum güç miktarı:

$$P_{t,OCV} = \frac{OCV^2}{(R_{int} + R_{ext})} \quad (4.8)$$

Oluşan bu gücün bilinmesi önemlidir ancak daha da önemlisi maksimum güç çıkışıdır (örn. sistem tarafından üretilen faydalı güç). Hesaplanmış bir hücre elektromotif gücü için oluşabilecek maksimum güç miktarı, P_{max} :

$$P_{max,emf} = \frac{E_{emf}^2}{(R_{int} + R_{ext})} \frac{R_{ext}}{(R_{int} + R_{ext})} = \frac{E_{emf}^2 R_{ext}}{(R_{int} + R_{ext})^2} \quad (4.9)$$

Yukarıda da bahsedildiği üzere, maksimum güç ölçümü için OCV daha kullanışlıdır. Bu sebepten maksimum güç için en yararlı formül, ölçülen OCV'ye bağlı olarak aşağıdaki gibidir:

$$P_{max} = \frac{OCV^2 R_{ext}}{(R_{int} + R_{ext})^2} \quad (4.10)$$

Hava-katot MYH'de, OCV fark edilebilecek derecede değişiklik göstermemektedir. Bu yüzden elde edilen gücü etkileyecek olan ana faktör R_{int} 'tir. Denklem 3-10'a göre, eğer $R_{int} = R_{ext}$ ise, $P_{max} = E_{emf}^2 / 4R_{int}$ olur.

Bu nedenle maksimum güç en küçük iç direnç ile üretilebilmektedir. Bu sebeple MYH kurulumunda amacımız iç direnci minimize etmektir. İç direnci ölçme, anlama ve geliştirme yöntemleri aşağıda tartışılmıştır.

Örneğin 4,9 cm² yüzey alanına sahip hava-katot MYH sisteminde oluşabilecek maksimum güç yoğunluğunu (mW/m²), akım yoğunluğunun (mA/cm²) bir fonksiyonu olarak hesaplanacak olursa:

R_{int}=50 Ω ve R_{ext}=100 Ω için OCV değerini 0.8 V olarak varsayılmıştır.

Denklem 4-10'u kullanarak sistemde oluşabilecek güç miktarını bulabiliriz ama OCV değerini kullanmamız gerekmektedir. R_{int}=R_{ext}=50 Ω durumuna göre;

$$P_{max} = \frac{OCV^2 R_{ext}}{(R_{int} + R_{ext})^2} = \frac{(0.8 V)^2 (50 \Omega)}{(50 \Omega + 50 \Omega)^2} = 0.0032 W$$

Katot yüzey alanını da katarak ve istenilen birim çevirmelerini de gerçekleştirerek;

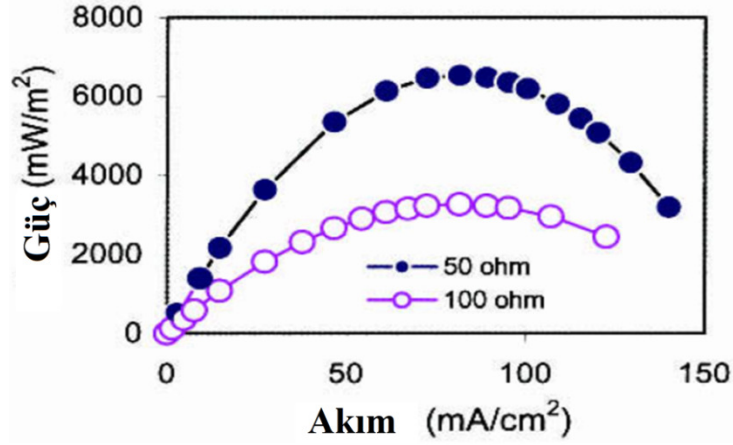
$$P_{max,Cat} = \frac{P_{max}}{A_{cat}} = \frac{(0.0032 W)}{(4.9 cm^2)} \frac{10^3 mW}{W} \frac{10^4 cm^2}{m^2} = 6530 \frac{mW}{m^2}$$

Akımı hesaplamak için, P=I²R formülünü kullanabiliriz ancak akım değerini kullandığımızdan emin olmamız gerekmektedir (alana göre normalize edilmemiş hali).

Alan düzeltmesiyle birlikte yeniden düzenledikten sonra;

$$I_{cat} = \frac{(P_{max} R_{int})^{1/2}}{A_{cat}} = \frac{[(0.0032 W)(50 \Omega)]^{1/2} 10^3 mA}{(4.9 cm^2)} \frac{1}{A} = 82 \frac{mA}{cm^2}$$

Aynı işlemleri R_{int}=100 Ω için yaptıktan sonra maksimum güç 2900 mW/m² olarak hesaplanmıştır. Bu iç dirençlerin daha geniş aralıktaki dış dirençler (300 Ω'a kadar) ile kıyaslanması Şekil 4.3'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere maksimum güç, iç ve dış dirençler birbirine eşit olduğunda oluşmaktadır.



Şekil 4.3 Polarizasyon eğrisi [7]

Burada elde edilen güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu MYH'de elde edilen değerlere kıyasla oldukça yüksektir. Güç yoğunluğunun bu denli yüksek olmasının sebebi, maksimum güç noktasında 0,8 V gerilim elde ettiğimizi varsaymamızdır. Genel olarak bu denli yüksek gerilimi sadece açık devre koşullarında elde edebiliriz.

4.2.2 Kolombik Verim ve Enerji Verimi

MYH'lerde en önemli amaç güç üretimi olsa da, biyokütle içerisinde depolanmış olan elektronların olabildiğince akım olarak çıkarılmasına ve sistemden olabildiğince enerji geri kazanılmasına da çalışılmaktadır. Elektronların geri kazanımı "kolombik verim" olarak adlandırılmakta ve akım olarak geri kazanılan elektronların başlangıçtaki organik maddenin elektronlarına oranı (veya yüzdesi) olarak tanımlanmaktadır. Substratın oksidasyonu elektron giderimi ile meydana gelmektedir ve her substrat (b_e) için tanımlanan mol elektronlar, yarı reaksiyonlara dayanmaktadır. Asetatın tam oksidasyonu için $b_e=8$ mol- e^- /mol gerekirken, glikoz için $b_e = 24$ mol- e^- /mol gerekmektedir. Coulomb verimi (C_E) aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır:

$$C_E = \frac{\text{Üretilen Kolomb Miktarı}}{\text{Substrattaki Toplam Kolomb}} \quad (4.11)$$

Bir amper, saniyede 1 kulon yükün geçmesi olarak tanımlanır ya da 1 A=1 C/s. Bu sebepten akımın zamana göre integralini alırsak, sistemde taşınan toplam kulonu belirlemiş oluruz. C_E kesikli sistemlerde aşağıdaki formülle hesaplanabilir [11,27]:

$$C_E = \frac{M_s \int_0^{t_b} I dt}{F b_{es} v_{An} \Delta c} \quad (4.12)$$

Δc : Kesikli döngü boyunca zaman göre (tb) değişen substrat konsantrasyonu (asetat gibi belirli substratlar için genellikle başlangıç konsantrasyonundan (c_0) başlayıp bittiği varsayılmaktadır veya $\Delta c = c_0 - c = c_0 - 0 = c_0$), M_s : substratın moleküler ağırlığı, F = Faraday sabiti ve V_{An} = Anot haznesindeki sıvı hacmi. Kompleks substratlar için, substrat konsantrasyonunun ölçüsü olarak KOİ kullanımı daha uygundur ve bu doğrultuda CE;

$$C_E = \frac{8 \int_0^{t_b} I dt}{F v_{An} \Delta KOİ} \quad (4.13)$$

8, KOİ için kullanılan bir sabit olup O_2 'nin moleküler ağırlığına dayanmaktadır $M_{O_2} = 32$, $b_{es} = 4$; oksijen başına verilen elektron sayısıdır. Sürekli sistemlerde CE substrat konsantrasyonu (ya da KOİ) ve akı (q) kullanılarak hesaplanır:

$$C_E = \frac{M_s I}{F b_{es} q \Delta c} \quad (4.14)$$

$$C_E = \frac{M_s I}{F q \Delta KOİ} \quad (4.15)$$

MYH içerisinde ki enerji verimi, sistemden kazanılan enerji miktarının, malzemenin başlangıçtaki enerji içeriğine olan oranına dayanmaktadır. Enerji verimi (η_{MFC}) hücre tarafından belirli bir zaman aralığında (t) üretilen gücün organik substratın yanma ısısına oranıdır.

$$\eta_{MFC} = \frac{\int_0^t E_{MFC} I dt}{\Delta H n_s} \quad (4.16)$$

ΔH : yanma ısısı ($J mol^{-1}$) ve n_s : eklenen substrat miktarı (mol). ΔH değeri belirli bileşikler için referans kaynaklardan elde edilebilirken, gerçek atıksu için değerler genel olarak bilinmemektedir. Kolay biyobozunabilen substratlar kullanıldığında, MYH için %2 - %50 aralığında η_{MFC} değerleri literatürde bildirilmiştir [28,29]. Metanın termik olarak dönüşümünden elde edilen elektrik enerjisi verimi %40'tan küçüktür.

Örneğin, kesikli beslenen bir MYH sisteminde ortalama 35 saatlik bir döngüde asetat ilavesi (1 g/l) ile 0,2 mA/cm² akım elde edilmekte olup (anot yüzey alanı 7,1 cm²), sistemin hacmi 28 ml'dir. Kolombik verim hesaplanacak olursa;

Asetatın tamamen parçalandığı varsayılarak;

Bu örnekte, Denklem 4-14'te ki integrali kullanabiliriz. Asetat için, mol başına 8 elektron transfer edilmektedir ve moleküler ağırlık $M= 59 \text{ g/mol}$. Bu sebeple, CE aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır:

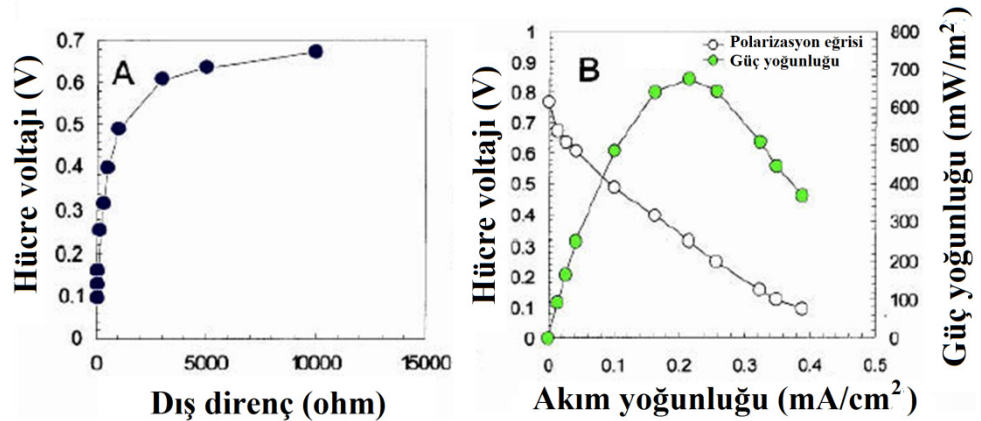
$$C_E = \frac{M_s I t_b}{F b_{es} v_{An} \Delta C}$$
$$= \frac{(59 \text{ g/mol})(0.2 \text{ mA/cm}^2)(35 \text{ h})(7.1 \text{ cm}^2)}{(96,500 \text{ C/mole}^-)(8 \text{ mole}^-/\text{mol})(0.028 \text{ L})(1 \text{ g/L})} \frac{1 \text{ A}}{10^3 \text{ mA}} \frac{3600 \text{ s}}{\text{h}}$$
$$= 0.49$$

Görüldüğü üzere kesikli döngüde elde edilen Coulomb verimi % 49 civarındadır.

4.2.3 Polarizasyon ve Güç Yoğunluğu Eğrileri

Polarizasyon eğrilerinden hesaplanan gücün (ya da güç yoğunluğunun) akımın (ya da akım yoğunluğunun) fonksiyonu olarak çizilen eğriler güç eğrileridir (Şekil 4.4).

MYH'de ölçülen OCV değeri, spesifik bakteri topluluğu ve katottun OCP'si (açık devre potansiyeli) gibi sınırlandırmalarla birlikte, sistemden elde edilebilecek maksimum gerilimdir. Herhangi bir güç kaynağında olduğu gibi MYH'de de amaç güç çıkışını maksimize etmek ve böylelikle maksimum gerilim koşullarında en yüksek akım yoğunluğunu elde etmektir. OCV sadece sonsuz direnç ortamında elde edilebilmektedir. Direnç azaltıldıkça gerilim de düşmeye başlar. Bu yüzden, güç üretim miktarını ilgili akım aralığında maksimize edebilmek amacıyla, akım arttıkça gerilim mümkün olan en az şekilde düşürülmeye çalışılır.



Şekil 4.4 Polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri [7]

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi devre yükü (dış direnç) değiştirilerek direncin bir fonksiyonu olarak hücre gerilim verileri elde edilir. Bu veriler kullanılarak akım hesaplanır ve gerilim-akım (veya akım yoğunluğu) grafiği ile polarizasyon eğrisi, güç-akım grafiği ile güç yoğunluğu eğrisi elde edilir.

Polarizasyon eğrisi genellikle akımı gerilimin bir fonksiyonu olarak karakterize eder. Sistemin sahip olduğu devre dış direnci (yük) değiştirilerek yeni bir gerilim elde edilir, akabinde dirençte yeni bir akım oluşur. Bu sebeple polarizasyon eğrisini oluşturabilmek için Şekil 4.4 A'da gösterildiği üzere öncelikle devre üzerinde farklı dirençler denenir ve her bir direnç için gerilim ölçülür. Daha sonra $I=E/R_{ext}$ formülünden akım veya elektrot yüzey alanına normalize edilmiş akım yoğunluğu (genellikle anot) hesaplanır ve polarizasyon eğrisini elde edebilmek için gerilim-akım grafiği çizilir. Bu eğri, akım üretiminin bir fonksiyonu olarak MYH'nin ne kadar gerilim sağlayabildiğini göstermektedir. Şekil 4.4B'de OCV 0.78 V'dur (akım yok, sonsuz direnç). 0.1mA/cm²'lik akım yoğunluğunda gerilim hızlı bir şekilde 0.5V değerine düşmüş ve bu noktadan sonra akım yoğunluğu lineer olarak azalmıştır.

Güç yoğunluğu eğrisi, ölçülen gerilim kullanılarak $P=E^2/R$ veya alternatif olarak $P=I^2.R$ formülünden hesaplanır. Güç hesaplanırken yüzeye göre normalize edilmiş akımın (örn. akım/elektrot yüzey alanı) kullanılmamasına dikkat edilmelidir, aksi halde değer in karesi alındığında güç yanlış hesaplanmış olacaktır.

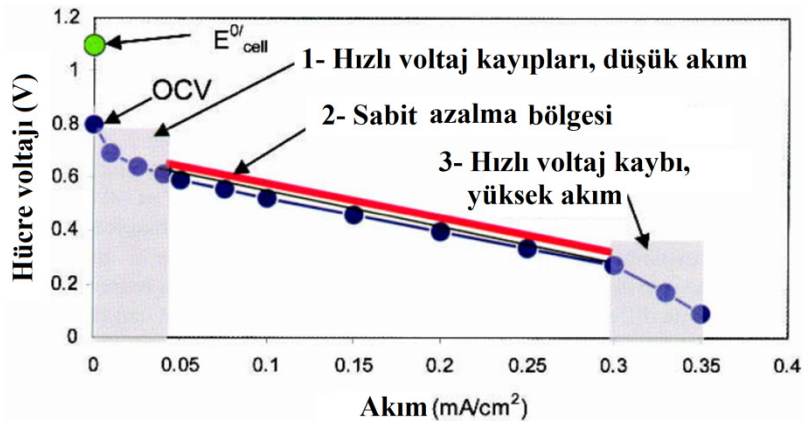
MFC araştırmacıları genellikle eğrinin en pik yaptığı noktayı 'maksimum güç' olarak bildirmektedirler. Şekil 4.4'de bu nokta 700 mW/m² değerini göstermektedir. Polarizasyon ve güç yoğunluğu hakkında bildiri yazılırken OCV'nin de dahil edilmesi, maksimum güce kadar tüm eğrinin gösterilmesi ve maksimum gücün sağ tarafına birkaç değer in daha eklenmesi, güç yoğunluğu eğrisinde pik noktasının tam anlamıyla gösterilebilmesi açısından önemlidir.

4.2.4 Hücre Gerilimine Etki Eden Faktörler

Hava-katot MYH için maksimum hücre gerilimi $E_{0cell}=1,1$ V olup bu değer asetat-oksijen ikilisi için reaksiyon potansiyellerinden hesaplanmıştır. MYH tarafından üretilen OCV, hücre için yapılan maksimum potansiyel hesaplarından daha düşük çıkmaktadır. Bu zamana kadar, katotta oksijen kullanarak en yüksek 0,8 V civarında OCV elde edilebilmiştir [30].

Şekil 4.5’de görüldüğü üzere MYH’de ki gerilim kaybının üç karakteristik bölgesi bulunmaktadır: (1) devreden akım geçmesiyle ani gerilim düşüşü (yüksek dış dirençte); (2) gerilimin doğrusala yakın lineer olarak azalması; (3) yüksek akım yoğunluklarında ikinci bir ani gerilim düşüşü. Herhangi bir akım değerinde üretilen hücre geriliminin, elektrot aşırıgerilimi ve ohmik kayıplar sonucu oluşan gerilim düşüşlerinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir, ya da;

$$E_{emf} = E^0 - (\sum OP_{An} + |\sum OP_{Cat}| + IR_{\Omega}) \quad (4.17)$$



Şekil 4.5 Polarizasyon eğrisinin özellikleri

Farklı tipteki kayıpların faydalı akımı düşürdüğü bölgeler gösterilmiştir. Sabit gerilim düşüşünün olduğu bölge kırmızı çizgi ile gösterilmiştir [7].

$\sum OP_{AN}$ ve $|\sum OP_{cat}|$ simgeleri sırasıyla anot ve katotun aşırı gerilimidir. IR_{Ω} terimi, üretilen akım (I) ve sistemin ohmik direnci (R_{Ω}) ile orantılı tüm ohmik kayıplardır. Elektrotların aşırıgerilimi (örn. gerilim kayıpları) en çok gerilimin hızlı bir şekilde düşüş gösterdiği düşük akım yoğunluklarında belirgindir, ancak fark edildiği üzere herhangi bir noktada ki

büyükükleri akıma bağlıdır (örn. Aşırı gerilimler belirli bir akım ile değişmektedir). Elektrot aşırı gerilimlerinin üç temel kayıptan kaynaklandığı düşünölmektedir:

- (i) Aktivasyon
- (ii) Bakteri metabolizması
- (iii) Kütle transferi

Aktivasyon kayıpları, indirgenme ya da yükseltgenme reaksiyonlarından kaynaklı enerji kayıpları (ısı olarak) ile elektronların hücrenin son proteininden veya enzimden anot yüzeyine transferi sırasındaki enerji kayıplarıdır (örn. hücre yüzeyindeki nanotel, medyatör veya nihai sitokrom). Bu kayıplar genellikle düşük akım yoğunluklarında fark edilmektedir (örn. Şekil 4.5 ilk bölge). Bu kayıplar katotta gelişmiş katalizörler kullanılarak, anotta farklı bakteriler kullanılarak ya da bakteri ile anot arasındaki elektron transferi geliştirilerek azaltılabilir.

Bakteri metabolizmasından kaynaklı gerilim kayıpları, bakterilerin substrat oksidasyonu ile enerji üretiminin bir sonucu olarak kaçınılmazdır. Temelde, bakterinin enerjiye sadece sitrik asit döngüsünü (CAC) kullanarak bir protonu membrandan geçirebilmek için ya da substrat fosforilasyonu ile 1 ATP üretmek için ihtiyacı vardır. Diğer taraftan, bakteriler okside olan substrat başına sınırlı sayıda proton üretecek şekilde mühendislik yöntemleriyle üretilmediği sürece (veya yeni bir tür keşfedilmedikçe), CAC döngüsü kullanan çoğu bakteri okside olan NADH başına membrandan birçok proton dışarı atmaktadır. Benzer şekilde, substratları fermente eden bakteriler, asetat oksidasyonundan çok sayıda ATP üretebilirler. MYH'de geri kazanılan gücü maksimize etme perspektifine göre, elektron transferine olanak verecek şekilde anot potansiyeli mümkün olduğunca negatif yapılmaya çalışılmalıdır.

Konsantrasyon ya da kütle transfer kayıpları, elektrotta giden reaktant akısının ya da elektrottan gelen ürün akısının yetersiz olması sebebiyle reaksiyon hızının kısıtlanmasıyla oluşmaktadır. Yüzeye doğru substrat akısına dayalı maksimum oluşabilecek güç yoğunluklarına ulaşabildiğine dair çok az kanıt olduğundan dolayı, anotta anoda doğru olan substrat akısı MYH'nin işletilmesinde hala bir sorundur. Diğer taraftan anottan proton akısı da sorun olabilmektedir, zira proton birikiminin pH değerini düşürmesiyle bakteri kinetiği etkilenmektedir. Anot çevresindeki sıvıda pH

değerinin düştüğü gözlenmiştir ve biyofilm içindeki pH daha da düşük olabilir [31]. Katoda doğru proton transferini sınırlayan kütle transferi, güç üretimini de sınırlayabilir ve bunun sonucu olarak katotta pH yükselebilir [31]. Sistem içerisinde yeterli tampon kapasitesinin sağlanması önemlidir. Katot üzerinde malzeme biyofilm birikmesi katoda doğru proton difüzyonunu engelleyebilmektedir. Ortam kaynaklı kütle transfer dirençleri de (örn. sıvıdan ve varsa membrandan proton difüzyonu) olabilmekte ancak bunlar aşağıda açıklandığı üzere ohmik direnç olarak belirtilmektedir.

Ohmik kayıplar, optimum bir MYH reaktörü tasarlayabilmek için üstesinden gelinmesi gereken en önemli kayıplardır. Bu kayıplar, iyonların (proton) sıvıdan ve (var ise) membrandan geçiş direnci sebebiyle, elektronların elektrottan bağlantı noktasına (örn. elektrotların bir kabloya bağlandığı nokta) doğru akımı sırasında ve herhangi bir iç bağlantı nedeniyle oluşabilir. Ohmik kayıplar elektrot boşluğunu azaltarak, düşük dirençli membran veya (eğer varsa) elektrot kaplaması seçilerek, devre ve elektrotlar arasında düzgün bir bağlantı sağlayarak ve sıvının iletkenliği ile tamponlama kapasitesi artırılarak engellenebilir.

Kullanılan sıvının iletkenliğinden dolayı, referans elektrot ve bipolar membran arasında oluşan ohmik kayıplar ter Heijne' e göre [15] şu şekilde hesaplanmaktadır;

$$\Delta V_{\Omega} = \frac{\delta_w I}{\sigma} \quad (4.18)$$

δ_w : Sudaki mesafe (cm), I : akım yoğunluğu (A/cm^2) ve σ : sıvının iletkenliği (S/cm). $0,2 mA/cm^2$ 'lik akım yoğunluğunda ve $2,5 mS/cm$ iletkenlikte, sıvı içerisinde ki her $1 cm$ 'lik mesafe $0,08 V$ ohmik dirence tekabül etmektedir. Elektrotların olabildiğince birbirlerine yakın olması ve sıvı iletkenliğinin artırılması sonucu ohmik direncin düşmesi ve akabinde güç üretiminde artış beklenir.

MYH ile üretilebilecek olan güç miktarını arttırabilmek adına yapılan çalışmalarda, ohmik direnci düşürmekle güç her zaman artmamaktadır. Örneğin; eğer elektrotlar birbirine çok yakınsa, ohmik direncin azalmasına rağmen güç üretimi düşüş gösterebilmektedir [24]. Bakteriler sadece belirli tuzluluk limitlerinde büyüyebilmektedirler ve bu sebepten sıvının iletkenliği belli aralıklardan daha fazla artış gösteremez [25]. Proton geçirgen membranlar (örneğin Nafion) düşük dirence sahiptir ancak katoda bağlandığında güç üretimi düşmektedir [28]. Anyon geçirgen membranların kullanımının Nafiona kıyasla

daha fazla iç dirence sahip olduğu bulunmuştur. Ancak iç direnci minimize edebilmek için kullanılan malzemelerin maliyeti de nihai MYH tasarımında önemli bir faktördür.

4.3 Reaktörlerin Biyokimyasal Analizi

Son yıllarda mikrobiyal yakıt hücreleri üzerine yapılan çalışmalar da artış olduğu görülmektedir. Bu alanda yapılan bilimsel çalışmalar yakıt hücresinin içinde gerçekleşen elektrokimyasal prosesleri ve akışkan mekaniğini anlamaya yöneliktir. Yakıt hücresinde gerçekleşen elektrokimyasal prosesleri anlamak ve bunlar arasında ilişki kurabilmek için çeşitli elektrokimyasal yöntemlerden faydalanılmaktadır. Bu elektrokimyasal yöntemler arasında akım-gerilim ölçüm yöntemi (I –V veya polarizasyon eğrileri ve güç eğrileri), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve akım kesme (IR) en popüler olanlarıdır.

Bu çalışmada, akım (I)– potansiyel (V) ve EIS yöntemleri kullanılacağından aşağıda sadece bu iki yöntem hakkında bilgi sunulmuştur.

4.3.1 MYH İç Direnci

Polarizasyon eğrisinin özelliği, faydalı akım aralığı boyunca üretilen gerilim ve akım yoğunluğu arasında doğrusal bir ilişki bulunmasıdır (Şekil 4.5). Bu durum aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$E_{emf} = OCV^* - IR_{int} \quad (4.19)$$

IR_{int} ; MYH içerisindeki tüm iç direnç kayıplarının toplamıdır. Bu değer hücrenin iç direncine (R_{int}) ve akıma bağlıdır. Düşük akımda, gerilimin doğrusal olmayan ve ani şekilde düşmesi sebebiyle, akımın bu formüle göre Şekil 4.5’de y eksenini keseceği nokta gerçek OCV değeri değildir. Bu sebeple y eksenini kesen nokta Denklem 4-19’da OCV olarak belirtilmiştir ki bu değer ile eğrinin doğrusal kısmının y eksenine ekstrapolasyonu ima edilmiştir. Yüksek iç direnç sebebiyle, potansiyel ve akım arasındaki bu doğrusal ilişki MYH’nin tanımlayıcı özelliğidir. Hidrojen yakıt hücrelerinde, anot kısımda bakteriler tarafından substrat fermantasyonu ile hidrojen üretenler de dahil olmak üzere, akım ve gerilim genellikle işletme aralığının çoğunda doğrusal olmayan eğilimler göstermektedir.

Aşağıda açıklandığı üzere, MYH’de ki doğrusal eğilimler hücre içi direnci tanımlama da kolaylık sağlamaktadır.

Denklem 4-17 ve 4-19 karşılaştırıldığında göstermektedir ki, ohmik kayıplar ($R\Omega$), elektot aşırıgeriliminden dolayı oluşan kayıplardan ayrıdır, ancak MYH’nin iç direnci (R_{int}) akımla değişen aşırı gerilimi de içermektedir. Bu sebepten ohmik ve iç direnç terimleri birbirlerinin yerine kullanılabilirken, aslında bu iki kavramın birbirinden farklı olduğunu bilmek gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda başarısız olunan kısım, MYH’nin iç direncini artıran aşırıgerilim ve ohmik kayıpların birbirinden ayrıştırılamaması ve MYH’yi sınıflandıracak R_{int} değerinin kullanım için uygun hale getirilememiş olumasıdır. Diğer taraftan güç üretimi arttıkça ve polarizasyon eğrisi daha doğrusal olmayan bir şekil aldıkça, bu direnç tanımlamalarını ayırmak için daha dikkatli olunması gerekmektedir.

4.3.2 İç Direncin Ölçülmesi

MYH iç direncini belirleyebilmek için çeşitli metotlar bulunmaktadır. Bu metotlar arasında; polarizasyon eğimi, güç yoğunluğu pik noktası, Nyquist eğrisi kullanarak elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) ve akım kesme yöntemleri bulunmaktadır. Bu metotların ilk ikisi kolaylıkla yapılabilen ve iç direnç tahmininde hızlı sonuç alınan metotlardır. Son iki metot daha tercih edilmektedir ancak potansiyostat kullanımı gerektirmektedir.

Polarizasyon eğimi metodu:

Denklem 4-19’da görüldüğü üzere, ölçülen gerilim ile akım grafiğinin eğimi R_{int} ’dir. Bu sebepten polarizasyon eğrisi doğrusal oldukça, iç direncin ilgili aralıkta polarizasyon eğrisinin eğiminden belirlenmesi kolaylaşır.

Güç yoğunluğu pik noktası metodu:

Maksimum güç iç ve dış dirençlerin birbirine eşit olduğu noktada üretilmektedir. Bu şekilde maksimum güç çıkışının olduğu dış direnç kaydedilerek iç direnç de belirlenebilir.

Örneğin, Şekil 4.5’da gösterilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri için (a) pik güç değeri ve (b) polarizasyon eğrisini kullanarak iç dirençleri karşılaştırılacak olursa, anot yüzeyinin $7,1 \text{ cm}^2$ olduğunu varsayınız.

Şekilde görüldüğü üzere pik güç değeri 680 mW/m^2 'dir. Bu değeri sistemden elde edilen güç miktarına çevirecek olursak;

$$P = P_{An}A_{An} = \left(\frac{680 \text{ mW}}{\text{m}^2}\right) (7.1 \text{ cm}^2) \frac{W}{10^3 \text{ mW}} \frac{\text{m}^2}{\text{cm}^2} = 4.83 \times 10^{-4} W$$

R_{int} ve R_{ext} değerlerinin eşit olduğunu varsayabiliriz. Şekilden elde ettiğimiz, maksimum güç yoğunluğunda ki $0,22 \text{ mA/cm}^2$ akım değerini kullanarak dış direnci hesaplayabiliriz;

$$R_{ext} = \frac{P}{I^2} = (4.83 \times 10^{-4} W) \left[\left(\frac{\text{cm}^2}{0.22 \text{ mA}} \right) \left(\frac{1}{7.1 \text{ cm}^2} \right) \frac{10^3 \text{ mA}}{A} \right]^2 = 200 \Omega$$

Bu sonuç doğrultusunda $R_{int}=200 \Omega$ olarak tahmin edilmiştir.

İkinci yöntem eğimin hesaplanmasını gerektirmektedir. Grafikten iki nokta için akım ve gerilim için değerleri okunur (0.1 mA/cm^2 , 0.5 V ve 0.3 mA/cm^2 , 0.2 V) ve eğim hesaplanır;

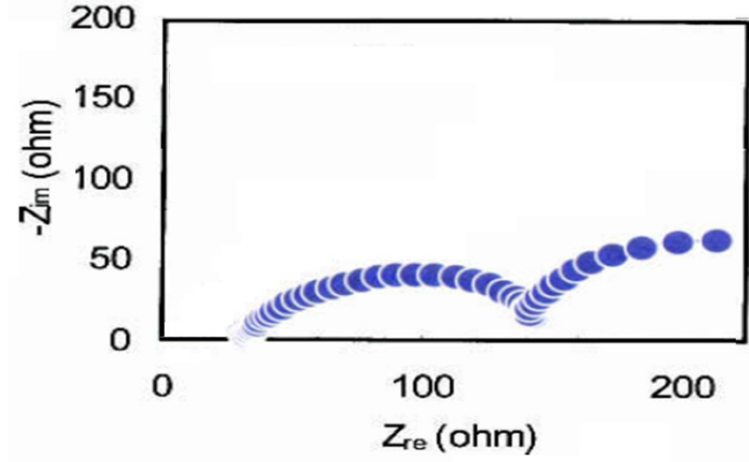
$$R_{int} = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{(0.2 - 0.5) V}{(0.1 - 0.3) \text{ mA/cm}^2} \left(\frac{1}{7.1 \text{ cm}^2} \right) \frac{10^3 \text{ mA}}{A} = 210 \Omega$$

Görüldüğü üzere ikinci yaklaşımda 210Ω sonucu bulunmuştur ve bu değer ilk yaklaşımla elde edilen değere oldukça yakındır. Her iki durumda da grafikten okunan değerler yaklaşık değerlerdir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) metodu:

Sistemin dinamik olarak verdiği karşılığın ölçülmesinden dolayı bu yöntem yukarıda ki iki yönteme kıyasla daha çok tercih edilmektedir. Ancak veri elde edebilmek için EES yazılımı içeren bir potansiyostata ihtiyaç duyulmaktadır. EES, çalışmakta olan bir elektrotta uygulanan potansiyelin üzerine düşük şiddette sinüzoidal sinyaller uygulanmasını temel almaktadır. Sinüzoidal sinyallerin frekansının geniş bir aralıkta değiştirilmesi suretiyle (genellikle 10⁻⁴ - 10⁶ Hz) ölçülen elektrot empedansının grafiği çizilerek sistem hakkında detaylı bilgi elde edilir [7]. MYH için empedans ölçümleri OCV'de kolayca elde edilebilmektedir. Gerçek empedansın (Z_e) x eksenini kestiği noktadan başlayarak (sanal empedans $Z_{im}=0$) empedans spektrumu kullanılarak potansiyostat yazılımı ile Nyquist eğrisi çizilir [32,33].

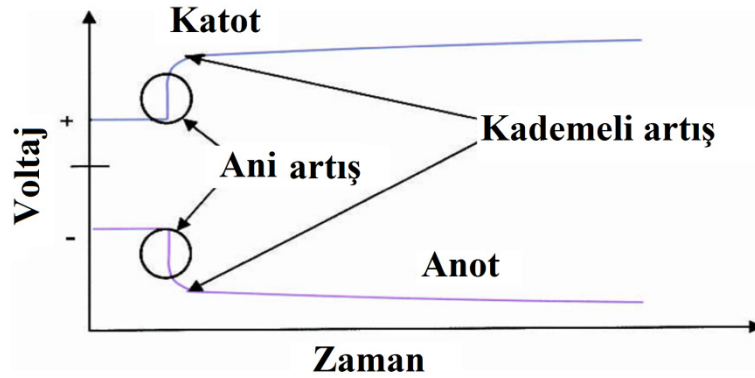
10 mV büyüklüğünde 105 ile 0,005 Hz aralığında değişen sinüzoidal pertürbasyon ile çizilen örnek bir Nyquist eğrisi Şekil 4.6'de gösterilmiştir [34]. Bu yöntem hakkında ayrıntılı bilgi Bard ve Faulkner' de [35] bulunabilir.



Şekil 4.6 Nyquist eğrisinden elde edilen iç direnç değerleri [7]

Akım kesme metodu:

Bu yöntem için potansiyostat kullanılır. Potansiyeli hassas olarak belirleyebilmek için akım kesildikten sonra potansiyel değerinin çok hızlı bir şekilde kaydedilmesi gerekmektedir (μs ölçeğinde) [36]. MYH, konsantrasyon kayıplarının olmadığı kararlı koşulda işletilmelidir. Bu metodu uygulayabilmek için, elektriksel devrenin açık ve sıfır akım üretiyor olması (örn. sonsuz direnç) ve ilk adımda gerilimin hızlı bir şekilde artırılması gerekmektedir (Şekil 4.7). Daha sonra gerilim yavaşça artırılır ve nihayetinde OCV'ye ulaşır. Denklem 4-17 gösterildiği üzere, ohmik kayıplar akım ile orantılıdır (örn. $I R\Omega$), yani akım kesildiğinde ohmik kayıplar da ani bir şekilde kaybolur. Bu durum, $R\Omega$ ve kesilmesinden önceki akım (I) ile orantılı olan potansiyelde (ER) ani artışa sebep olur. Ohmik direnç, Ohm yasası yani $R\Omega = ER/I$ kullanılarak hesaplanabilir. Potansiyelin (EA) OCV'ye yaklaştıkça yavaşça artışı, akım üretimi sırasında elektrot aşırı gerilimi oluşumunun bir kanıtıdır.



Şekil 4.7 Akım kesme metodu ile mikrobiyal yakıt hücrelerinin elektrokimyasal analizi iki noktada ki ani artışlar iç direnci belirlemede kullanılmıştır. Sonraki kademedeki yavaş artışlar aktivasyon aşırı gerilimi sebebiyle oluşan gerilim kayıplarını göstermektedir [7].

Polarizasyon eğrisi veya iç direnç ölçümleri için gerekli koşullar:

MYH'de iç direnç ölçümü veya polarizasyon eğrisi çizimi öncesi sağlanması gereken koşullar üzerine herhangi bir genelleme yapılmış değildir. Bazı çalışmalarda 1 dakikadan az bazılarında bir kaç saat kullanılmış, bazı deneyler de birkaç gün boyunca birçok kesikli besleme döngüsü gerçekleştirilmiştir [22,30,37]. Verileri elde etmeden önceki en önemli kriter, sistemin farklı dış dirençlerde kararlı hal koşullarında çalışıyor olmasıdır. Kesikli

besleme döngülerinde bu durum güç üretimi ve süreklilik bakımından karşılaştırılabilir iki veya üç tam döngü anlamına gelebilir. Sürekli beslenen sistemlerde ise farklı hidrolik bekleme sürelerinde devamlı bir güç üretimi olduğuna dair iyi bir kanıt olması gerekmektedir. Polarizasyon eğrisi çiziminde devre yükünü değiştirebilmek için potansiyostat kullanılabilir. Ancak çok sayıda reaktör işletilirken pratik olması açısından direnç serisi veya değişken direnç kutusu kullanılabilir. Potansiyostat kullanılırken uygun tarama değeri 1 mV s^{-1} civarındadır [38].

OCV'yi tam olarak belirleyebilmek için polarizasyon eğrisi çiziminden önce, MYH birkaç saat (veya gece boyunca) açık devre modunda bırakılmalıdır. Reaktör kesikli besleme modunda çalıştırılırken en iyi yaklaşım, her bir tam döngü için farklı bir direnç kullanılmasıdır (örn. besleme sonrasında substratın tüketilmesine kadar). Bu yöntem çoklu-döngü metodu olarak bilinir ve tam bir veri setinin tamamlanması için birçok kesikli besleme döngüsünün tamamlanması gerekmektedir. Kesikli reaktörler uzun döngü sürelerinde çalıştırıldığında (örn. bir ya da birkaç hafta) tek döngü metodu kullanılır. Bu yöntemde dış direnç, tek bir kesikli besleme döngüsünde maksimum güç çıkışı koşullarında (örn. substratın güç çıkışını etkileyecek kadar azalmadığı bir zamanda) değiştirilmektedir. Maksimum güce çıkışı ve maksimum güç noktasını detaylı bir şekilde gösterecek şekilde birçok direnç serisi için veri elde edilmelidir. Daha sonra dirençlerin sırası değiştirilir (örn. düşükten yüksek dirence doğru). Diğer taraftan, iyi anlaşılammış nedenlerden dolayı bazen gerilimler gecikme göstermektedirler (örn. polarizasyon eğrileri her iki taraftan üst üste çakışmaz). Dirençler için belli bir zaman belirlenmesinin amacı, her direnç ile ölçümde kararlı hale yakın koşulların elde edilmesidir (örn. gerilimin makul bir zaman aralığı boyunca sabit kalması). Her bir direnç için literatürde 3 dakika, 15 dakika, ve 7 saat gibi farklı süreler bildirilmiştir ve bu sebepten dolayı kullanılması gereken zaman ile ilgili kesin bir bulgu yoktur [34,37,39]. Eğer zaman çok kısa ise sistem dengelenmeyecektir. Diğer taraftan zaman çok uzun ise, tür yapısının değişmesi mümkün olabilir. Belirli bir MYH'de tepki süresi özelliklerinin belirlenmesine, sadece o sistemde elde edilen tecrübe yardımcı olabilir. Genel olarak, zamana bağlı olarak polarizasyon eğrisinde farklılıklar oluşsa da, bunlar substratlardan, bakterilerin uzun sürede ortama alışmasından ve sistem mimarisinden dolayı oluşan farklılara kıyasla

oldukça düşüktür. Tek ve çoklu-döngü yöntemlerinin karşılaştırılması ile ilgili örnek Heilman ve Logan'da [37] bulunmaktadır.

4.3.3 Polarizasyon Eğrileri

Polarizasyon terimi, yakıt hücresindeki denge durumundan uzaklaşıldığında yani akım akışının olduğu durumda elektrotun yüzey potansiyeli ya da MYH'nin gerilimi olarak tanımlanabilir. Polarizasyon eğrileri, yakıt hücre performansının karakterizasyonu için kullanılan standart elektrokimyasal yöntemdir ve elektrot potansiyelinin (ya da MYH geriliminin) akımın (ya da akım yoğunluğunun) fonksiyonu olarak çizilen eğrileridir. Kısaca, yakıt pilinden çekilen akıma bağlı olarak gerilim değişimini gösterdiği söylenebilir.

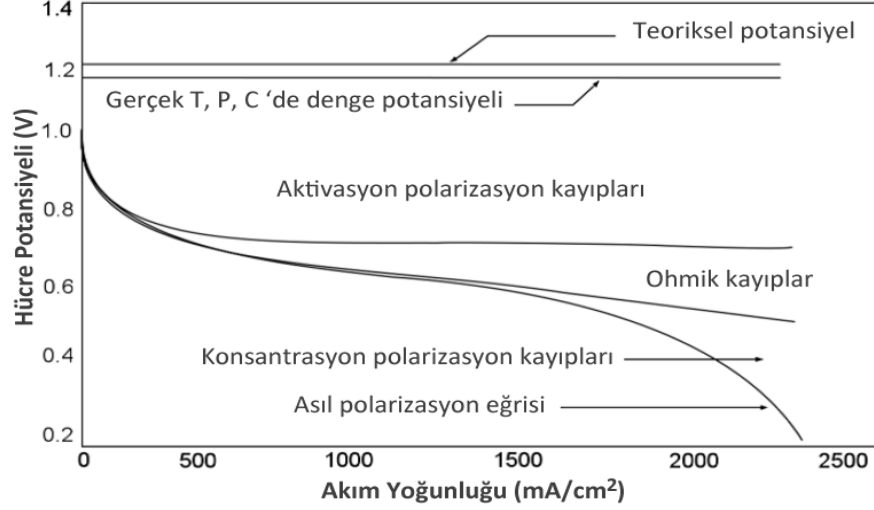
Bir yakıt hücresinin verimliliği hücreden elde edilen güç ile ilişki olduğundan hücrenin gerilimi ile de orantılıdır. Dolayısıyla, bir mikrobiyal yakıt hücresinde meydana gelen kayıpları genellikle voltaj düşmeleri sayesinde gözlemlemek mümkün olduğu için, polarizasyon eğrileri hücre hakkında oldukça önemli bilgiler içerirler. Bu tür eğriler anot, katot veya tüm MYH için kolaylıkla uygun bir potansiyostat ya da değişken bir dış direnç kullanılarak elde edilebilir.

Yakıt hücrelerinde polarizasyon eğrilerinin ölçümü için dört seçenek vardır. Bunlar;

1. MYH'ne farklı dirençler bağlanarak elde edilen akım ve voltajın ölçümü ile sabit direnç deşarj ölçümü,
2. Düşük voltaj tarama hızında (1 mV/s gibi) akım ölçümü ile potansiyodinamik polarizasyon (lineer sweep voltammetry-LSV) ölçümü,
3. Akımı kontrol altında tutarak elde edilen voltajın ölçümü ile galvanostatik deşarj ölçümü,
4. Voltajı kontrol altında tutarak elde edilen akımın ölçümü ile potansiyostatik deşarj ölçümüdür.

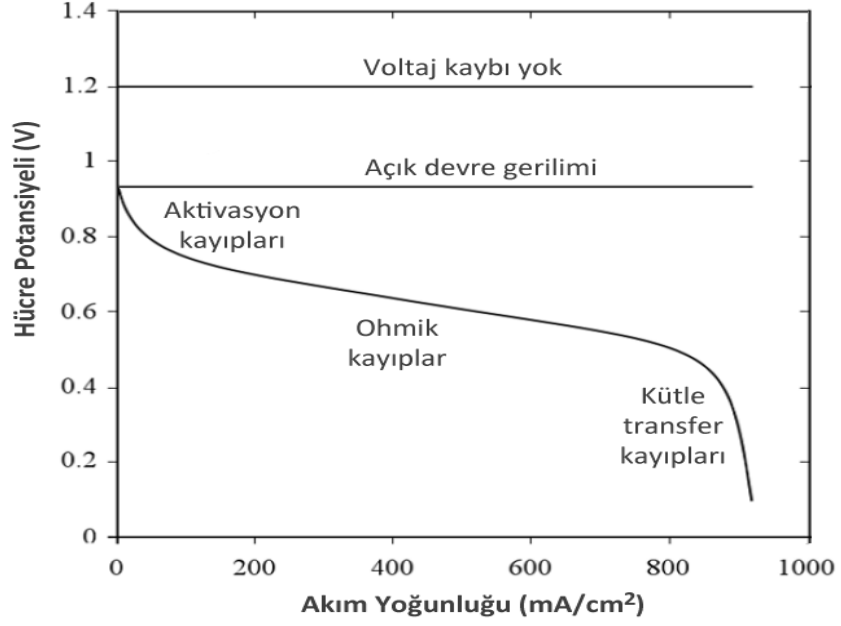
Bu ölçüm seçeneklerinden potansiyostatik deşarj ölçümü biyoyakıt hücre araştırmalarında çok elverişli olmayabilir. Örneğin, enzimlerin voltaj değerine bağlı olarak aktivitelerini hızlıca değiştirebilmeleri ve bazen de potansiyel belli bir değere ulaştığında aniden etkisiz hale gelmeleri sebebiyle bu yöntem uygun olmayabilir. Ayrıca

sabit direnç ölçümlerinde, özellikle MYH'lerinin farklı boyutları ve konfigürasyonlarının karşılaştırılmasının yapılabilmesi için yeterli derecede kullanılabilir bilgi vermez. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da görüldüğü tipik bir polarizasyon eğrisi üç farklı bölgeye sahiptir.



Şekil 4.8 MYH için tipik bir polarizasyon eğrisi ve voltaj kayıpları

1. Düşük akım yoğunluklarında aktivasyon polarizasyon bölgesi; hücre voltajı keskin bir düşüğe sahip olduğu bölgedir.
2. Orta akım yoğunluklarında ohmik polarizasyon bölgesi; hücre voltajında lineeer bir azalmanın görüldüğü bölgedir ve hücre performansını etkileyen anahtar faktörü oluşturmaktadır. Bu bölgede meydana gelen ohmik kayıplar, elektrolitteki iyon migrasyon direncinden ve elektrottaki elektron akış direncinden kaynaklanmaktadır. Bu bölgede, voltaj artan akıma bağlı olarak neredeyse lineer bir azalma gösterirken aktivasyon polarizasyonu nispeten sabit bir değere ulaşır.
3. Yüksek akım yoğunluklarında konsantrasyon polarizasyon bölgesi; hızlı bir düşüğe sahip olduğu bölgedir.



Şekil 4.9 Tipik bir polarizasyon eğrisinde voltaj kayıp bölgelerinin gösterimi

Yapılan incelemeler sonucunda voltaj kayıplarının polarizasyon eğrilerinden analiz edilebileceği görülmektedir. Genellikle voltaj kayıpları dört parçadan oluşur ve bu kayıplar:

1. Gaz geçişinden oluşan kayıplar, bu kayıplar termodinamik voltaj değerinden düşük olan açık devre gerilimi (V_{OCV}) ile gösterilir.
2. Aktivasyon direncinden kaynaklanan kayıplar $V_{act} = V_a + V_c$
3. Ohmik dirençten kaynaklanan kayıplar V_{ohm} ve

Kütle transferinden kaynaklanan kayıplar (V_{conc}) şeklindedir.

4.3.4 Aktivasyon Kayıpları

İndirgenme ya da yükseltgenme reaksiyonlarından kaynaklı enerji kayıplarıdır ve enerji elektronların enzimden anota doğru transfer edildiği sırada kaybolmaktadır. Bu kayıplar genellikle düşük akım yoğunluklarında fark edilmektedir. Bu kayıplar katotlarda gelişmiş katalizörler kullanılarak ya da bakteri ile anot arasındaki elektron transferini geliştirerek azaltılabilir. Aktivasyon kayıpları Tafel eşitliği ile ifade edilebilir [40].

$$V = A \log \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (4.20)$$

burada V aşırı-potansiyeli (V), A reaksiyon tarafından belirlenen korelasyon katsayısını, i akım yoğunluğunu (A) ve i_0 da limit akım yoğunluğunu (aşırı-potansiyelin sıfır olduğu yerdeki akım yoğunluğunu) göstermektedir. Denklem 4.20'den görüldüğü gibi aktivasyon kayıpları akım yoğunluğuna ve korelasyon katsayısına bağlı olarak değişmektedir.

4.3.5 Ohmik Kayıplar

MYH reaktörünün optimum şartlarda kurulabilmesi için dikkat edilmesi gereken en önemli kayıplardır. Bu kayıplar, temel olarak elektrotların, elektrolitin ve membranın elektriksel dirençlerinden kaynaklanırlar. Ohmik kayıpların oluşması için iki tür yük transferi vardır: Elektrotlar aracılığıyla elektron transferi ve elektrolit aracılığıyla da iyon transferi. Ohmik voltaj kayıpları, böylelikle bir taraftan farklı kondüktörlerin (elektrotlar, akım toplayıcılar, kablolar, membranlar ve elektrolit) öz dirençleri ile diğer taraftan hücrenin konfigürasyonu ile belirlenebilir. Açık olarak yazılırsa, bu kayıplar, protonun çözültiden ya da var ise membrandan geçişi sırasında, elektronların elektrottan bağlantı noktasına doğru akımı sırasında ve herhangi bir şekilde sistemle alakalı dış bağlantılar nedeniyle oluşabilir. Ohmik kayıplar elektrot boşluğunu azaltarak, uygun membran seçilerek ve düşük dirençli malzemelerle elektrot kaplaması yapılarak, sistemin döngüsü ve elektrotlar arasında düzgün bir bağlantı sağlayarak, sıvının iletkenliğini arttırarak engellenebilir.

Kullanılan sıvı iletkenliğine göre, referans elektrodu ve bipolar membran arasındaki ohmik kayıplar Heijne [15] tarafından aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\Delta V_{\Omega} = \frac{\delta_w I}{\sigma} \quad (4.21)$$

burada, δ_w : suda ki elektrot ve membran arasındaki mesafeyi (cm), I: akım yoğunluğunu (A/cm^2) ve σ : sıvının iletkenliğini (S/cm) göstermektedir. Sıvı içerisinde ki her 1 (cm)'lik mesafede $0.2 (mA/cm)^2$ 'lik akım yoğunluğunda iletkenlik 2.5 (mS/cm) olup, ohmik direnç katkısında 0.08 (V)'dur. Bu sayısal sonuçlar göstermektedir ki elektrotların olabildiğince

birbirlerine yakın olduğu ve sıvının iletkenliğinin arttırdığı görülmektedir. Böyle durumlar da ohmik direncin düşmesiyle orantılı olarak güç üretiminin artması beklenmektedir.

4.3.6 Konsantrasyon-Kütle Transfer Kayıpları

Reaktantların elektroda akışı ya da elektrottaki ürünlerin akışı yetersiz olduğunda ve dolayısıyla reaksiyon hızının kısıtlanmasıyla oluşmaktadır. Kütle transferi proton transferini sınırlandırarak katotta ki enerji üretimini de kısıtlayabilir ve sonuç olarak katot pH'ın da yükselme gözlenebilir [41]. Sistem içerisinde yeterli tampon kapasitesinin sağlanması ve katot üzerinde katota doğru olan proton difüzyonunu engelleyebilecek materyal (ve belki de bakteri) birikiminin minimum seviyeye indirilmesi büyük önem taşımaktadır.

MYH nin çıkış gerilimi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\Delta E = E_{OCV} - IR_{int} \quad (4.22)$$

burada R_{int} hücrenin iç direncini göstermektedir ve MYH hücresindeki iç kayıpların toplamı olarak denklem 4.23'deki gibi ifade edilir.

$$\Delta E = E_{OCV} - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc} \quad (4.23)$$

burada $V_{ohm} = IR_{ohm}$ ifadesi denklem 4.22'de yerine yazılırsa;

$$\Delta E = E_{OCV} - V_{act} - V_{conc} - IR_{ohm} \quad (4.24)$$

biçimine dönüşür. Ohmik direnç iyonik ve elektronik dirençlerin bir kombinasyonudur ve elektrot, elektrolit ve aralarındaki ilişkilerden gelen dirençleri içermektedir:

$$(R_{ohm} = R_{ion} + R_{elec})$$

Elektrolitin iyonik direnci yani elektrolitin ohmik direnci:

$$R_{ion} = \frac{l}{AK} \quad (4.25)$$

olarak verilebilir. Burada l elektrotlar arasındaki ortalama yük transfer mesafesini (cm), A gerçekleşen iyonik iletim üzerindeki tesir kesit alanını (cm^2) ve K 'da elektrolitin spesifik iletkenliğini $(\Omega cm)^{-1}$ göstermektedir.

4.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemi

Akım-gerilim ölçüm yöntemi hücre performansı üzerinde bilgi sağlayabilir, fakat spesifik operasyon koşulları altında hücre içinde her bir bileşenin performansı hakkında yeterli bilgi sağlama konusunda zayıf kalabilmektedir. Bu sebeple farklı elektrokimyasal yöntemler önerilmiştir. Son yıllarda bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılmakta olan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) yöntemidir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) ile farklı proseslerden kaynaklanan etkilerin ayırt edilmesi mümkündür. Özellikle, sistem çok-adımlı reaksiyonlar, paralel reaksiyonlar veya adsorbsiyon gibi ek prosesler içeriyorsa, EES sistemin analiz edilmesi için daha uygundur. EES yöntemi ve analizi, polarizasyon eğrileri ile yapılan analiz ile karşılaştırıldığında çok daha karmaşıktır. EES ölçümleri ve polarizasyon eğrileri arasındaki korelasyona göre, hücrenin belirli bir voltaj değerinde ölçülen polarizasyon direnci, o voltaj değerinde ölçülen polarizasyon eğrisinin tanjant değerine karşılık gelir. Örneğin, polarizasyon eğrisinin negatif eğim değeri empedans spektrumundaki polarizasyon direncine eşittir.

Sadece ohmik bileşenlerin dikkat çektiği, frekansın sıfıra yaklaştığı yerdeki polarizasyon direnci AC empedansıdır. Yakıt hücresinin polarizasyon direnci, çok düşük frekanslarda (1 nHz gibi) simüle edilen EES empedansından ekstrapolasyon yapılarak veya eşdeğer devre ile ölçülen spektrumun fit edilmesi yoluyla belirlenen bireysel dirençlerin toplanması ile belirlenebilmektedir [42].

Elektrokimyasal sistemlerin empedansı genellikle kartezyen koordinatlar ifade edilir ve empedans aşağıdaki denklem ile verilmektedir:

$$Z(w) = Z_{re} + iZ_{im} \quad (4.26)$$

burada Z_{re} (ya da Z') ve Z_{im} (ya da Z'') empedansın sırasıyla reel ve imajiner kısımlarını göstermektedir. Empedansın polar koordinatlarda gösterimi ise;

$$Z(w) = |Z|e^{i\theta} \quad (4.27)$$

şeklindedir. Burada $|Z| = \sqrt{(Z_{re}^2 + Z_{im}^2)}$ mutlak empedansı yani genlik değerini, θ ise verilen frekansa karşılık gelen faz açısını yani ve $\tan\theta = Z_{im}/Z_{re}$ ifade göstermektedir.

4.4.1 Nyquist ve Bode Eğrileri

Elektrokimyasal empedans spektrumunda, empedansın frekansın fonksiyonu olarak gösterildiği iki grafiksel gösterim vardır.

1. Nyquist çizimleri

2. Bode çizimleri

Her iki grafikte yüksek frekans değerlerinden başlar ve düşük frekanslarda sona erer. Nyquist grafiklerinde frekans gösterilmez. Bunun yerine, ölçülen n sayıdaki her bir frekans değerindeki empedansların imajiner kısımları onlara karşılık gelen reel kısımlarının fonksiyonu olarak gösterilir (Şekil 4.10).

$$Z(Z_{re,i}, Z_{im,i}, \omega_i) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (4.28)$$

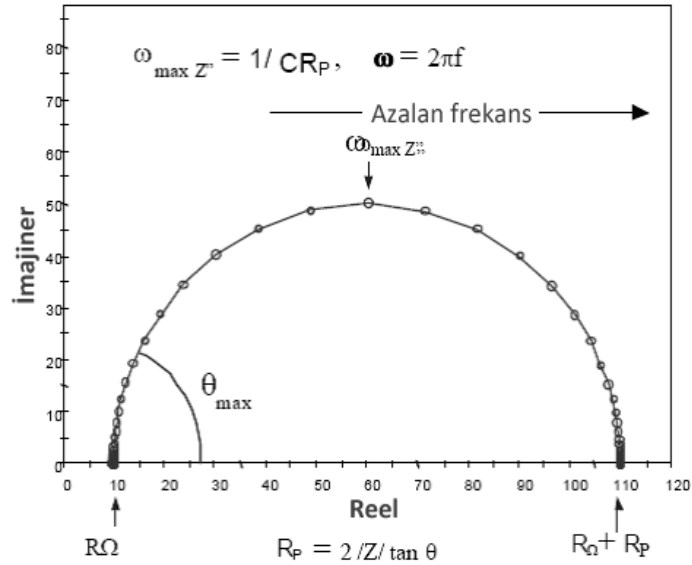
Bu çizim aynı zamanda Cole-Cole çizimi ve kompleks empedans düzlemi olarak da bilinir. Şekil 4.10'de yarı-dairenin en solunda yani yarı-dairenin x-eksenine dokunduğu noktada frekansın en yüksek limit değerine ulaşılır ve bu elektrolit direnci (R_Ω) olarak bilinir. Düşük frekans limitinde yani yarı-dairenin en sağında x-eksenine dokunduğu noktada ise saf direnç değerine yaklaşılır ve bu direncin değeri $R_\Omega + R_p$ şeklinde ifade edilir. Burada R_p polarizasyon direncini göstermektedir.

Nyquist çiziminin en önemli avantajlarından birisi, ohmik direnç etkilerinin kolaylıkla görülebilmesidir. Yüksek frekanslarda yeterli sayıda veri alındığında, ohmik direnç değerinin okunabilmesi için yarı-dairenin soluna doğru x-eksenine kolaylıkla ekstrapolasyon yapılabilmektedir. Ayrıca, eğrinin şekli ohmik direnç değeri değişse de değişmeyecektir. Her ne kadar, ohmik ve polarizasyon dirençleri Nyquist çiziminden kolaylıkla okunabilse de, frekans bilgisini göstermediği için elektrot kapasitans değeri ancak frekans değeri bilindiğinde hesaplanabilmektedir. Eğer R_p değeri biliniyorsa, yarı-dairenin tepesine karşılık gelen frekans değeri $\omega(\Theta = \max)$ kapasitansı hesaplamak için kullanılabilir.

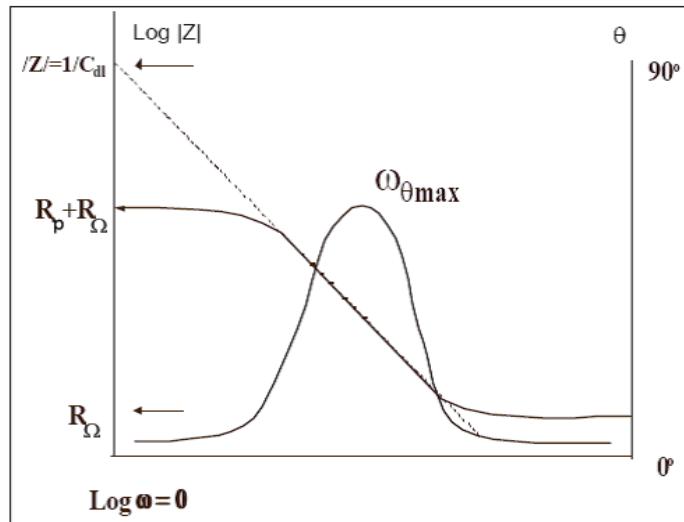
Bode grafiklerinde ise frekans bilgisi, farklı frekanslara karşılık gelen empedans vektörlerinin genlik veya faz açısı bilgilerinin fonksiyonu olarak verilir. Genellikle de, ölçülen frekans aralığı üzerinden logaritmik olarak gösterilir (Şekil 4.11).

$$\log|Z| \sim \log \omega \text{ (ya da } |Z| \sim \log \omega) \text{ ve } \Theta \sim \log \omega \quad (4.29)$$

Bode çiziminde frekans gösterildiği için, empedansın frekansa bağlı olarak nasıl değiştiği kolaylıkla gözlemlenebilir. Ayrıca, bu çizimde frekansın logaritmik çizimi yapıldığından çok geniş bir aralık için frekans değerlerini tek bir çizimde göstermek mümkün olur. Aynı zamanda, genlikte logaritmik olarak çizilebileceği için, çok geniş bir aralıktaki empedans değerleri tek bir eksenle kolaylıkla gösterilebilir. Bu gösterim şekli bize, empedansın frekansa güçlü bir şekilde bağlı olarak değiştiği zamanlarda avantaj kazandırır.



Şekil 4.10 Basit bir MYH için Nyquist çizimi



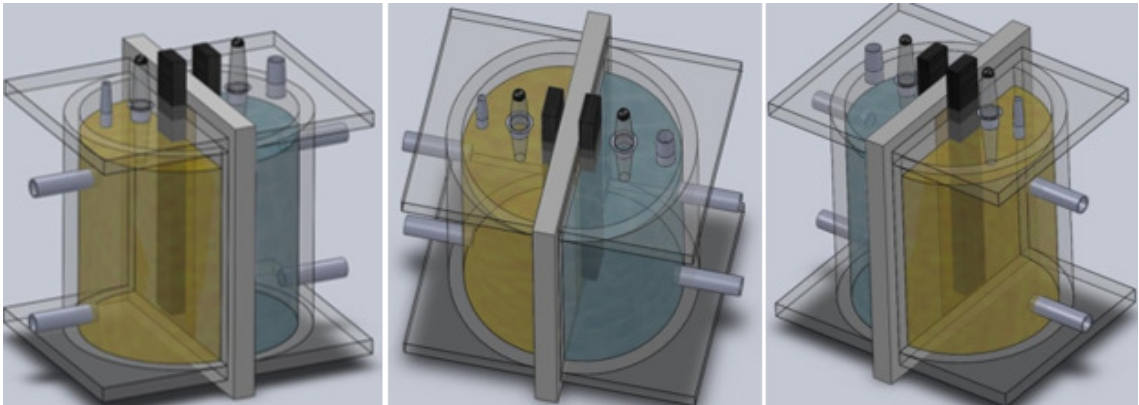
Şekil 4.11 Bode çizimi

MATERYAL VE METOD

5.1 MYH Reaktörleri

5.1.1 İki Bölmeli MYH

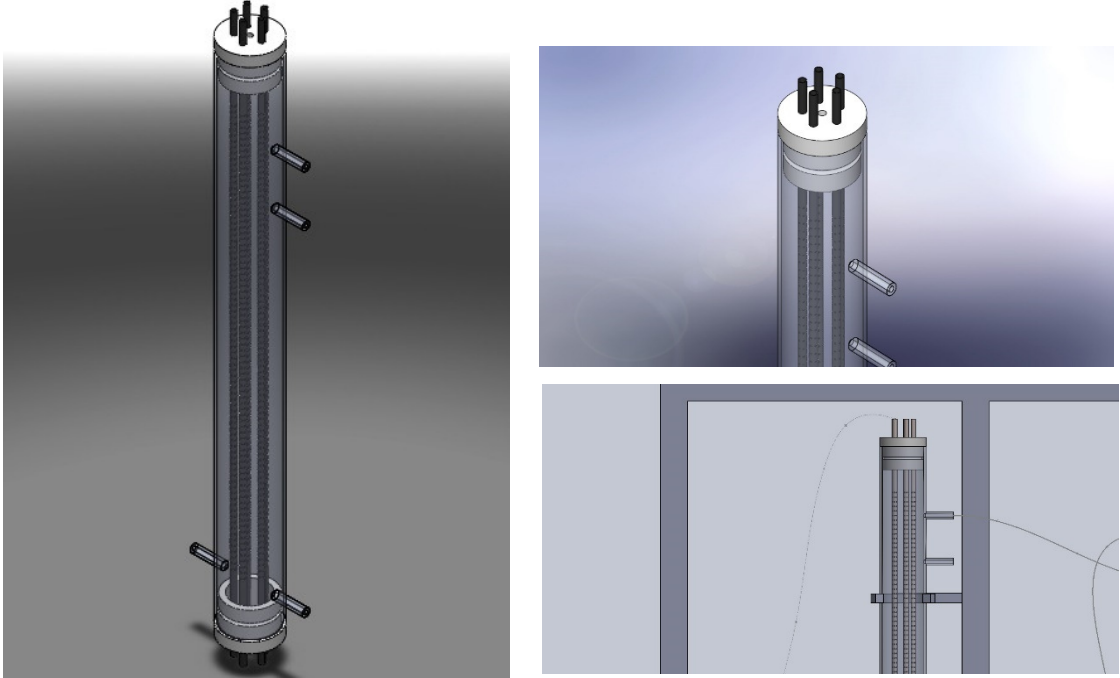
Çalışmada kullanılan klasik iki bölmeli MYH'ler 275 ml hacime sahip pleksiglass malzemeden yapılmıştır. Bölmeler birbirinden Nafion-117 (Dupont) ve CMI-7000 (Ultrex) membranları ile ayrılarak katot bölgesi saf su ile doldurulmuş ve havalandırılmıştır. Elektrot yüzey alanı 7 cm²'dir. Her iki bölme 200 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve MYH başlangıç aşamasında anaerobik şartların sağlanması için anot bölgesine azot gazı verilmiş ve L-Cystine (0.1g/L) eklenmiştir. Çalışmada kullanılan iki bölmeli MYH'ye ait detaylar Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 İki bölmeli MYH reaktörü

5.1.2 Çapraz Akışlı Çoklu Tüp Mikrobiyal Yakıt Hücresi: UM²FC

Çalışmada kullanılan bir diğer reaktör türü de tübular MYH'dir. Bu reaktör Türk Patent Enstitüsü tarafından 2011/06609 sayılı ulusal patentli, tüp şeklinde çok sayıda iç ve dış elektrotlara sahip çapraz akışlı bir reaktör haznesidir. UM²FC sisteminde yer alan çoklu tüp elektrotlar sayesinde faydalanılan etkin elektrot yüzey alanı artmış olup, birim reaktör hacmindeki elektrot yüzey alanı verimli hale getirilmektedir. Bu şekilde diğer tasarımlara göre daha az alan işgal eden daha az hacimli ve birim elektrot yüzey alanından etkin yararlanılabilen bir sistem haline gelmektedir. Çalışmada kullanılan UM²FC reaktörünün hacmi 0,5 L olup elektrotların toplam yüzey alanı 15,81 cm²'dir.



Şekil 5.2 UM²FC reaktörü

5.2 Çalışmada Kullanılan Elektrot Malzemeleri

5.2.1 Ti-TiO₂ ve Karbon Kağıt

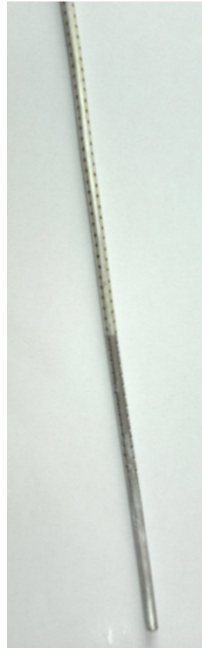
Titanyum elektrot, elektrokatalitik kaplama tekniği ile titanyum üzerine püskürtülmüş Titanyum oksit, Niobiyum oksit, Rutenyum oksit, Mangan oksit gibi soy metal oksitler (grup 8) metal tuzlarının ısı ayrışması ile yapılır. Ti-TiO₂ şerit elektrot etrafı karbon dolgu

ile çevrelenmiş özel bir elektrottur. 6-12 gr/cm³ yoğunluğu ile kristal bir yapıya sahip ve öz direnci 0.00001 ohm x cm'dir. Hali hazırda katodik koruma için kullanılan Ti-TiO₂ şerit elektrotlar PRO-TEK Müşavirlik Mühendislik'ten temin edilmiştir.

Karbon kağıt elektrotlar (Toray paper, LLC) ise ağırlıkça %5 teflon kaplı olup %99 karbondan imal edilmiştir.

5.2.2 Paslanmaz Tüp Elektrot

UM²FC çalışmasında katot malzemesi olarak dış çapı 4,5 mm, et kalınlığı 0,5 mm olan % 99,75 saflıkta paslanmaz düz borular kullanılmıştır. Elektriksel iletkenliği 36,9 mega.siemens/m olan çubuklar 40 cm boyutlarında kesilmiştir. Katot malzemesi iç kısımda yer alacak şekilde dizayn edilen tüp şeklinde bu elektrotların içerisinde elektron alıcısı olarak O₂ geçirilecektir. Proton değiştirici membrandan geçen H⁺ atomlarının katot elektrotun iç kısmına geçebilmesi için alüminyum borulara CNC'de 4 mm aralıklarla 1,2 mm çapında delikler açılarak gaz difüzyon tabakası oluşturulmuştur.



Şekil 5.3 Membranla kaplı tübular elektrot

5.2.3 Karbon Fiber Hortum

UM²FC çalışmasında anot malzemesi olarak kullanılan ve çapı 3mm'den 16mm'e kadar genişleyebilen bu hortum $1,7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ elektriksel dirence sahip karbon fiberlerden oluşmaktadır. Elektriksel iletkenliğinin yanısıra korozif olmayan bu malzeme yüksek yüzey alanı ve yüksek gözenekli olduğundan biyofilm oluşumu için elverişlidir.



Şekil 5.4 Karbon fiber hortum

5.3 Çalışmada Kullanılan Proton Değiştirici Membranlar

5.3.1 Nafion-117

Proton ileten polimer membran, PEM tipi yakıt pillerinde elektrolit olarak kullanılır. Ticari olarak kullanılan elektrolit, Dupont firmasının ürettiği Florinli Teflon (Perflorosulfonik asit-PFSA) malzemesidir. Dayanıklı ve yüksek protonik iletkenliğe sahiptir (0.2 S/cm) Bu malzemenin ticari adı Nafion' dur ve en sık kullanılan tipi 117 modelidir. Nafion-117 proton değiştirici membran olup teknik özellikleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.1 Nafion 117 Proton Değişim Membranının Teknik Özellikleri

Özellik	Değer
Kalınlık	0,183 mm
Ağırlık	360 g/m ²

Nafion-117 membranı kullanılmadan önce bir şartlandırma prosedürüne maruz bırakılmaktadır. Bu çalışmada da membranlar ilk olarak 1 saat 85 °C'de H₂O₂'de, 1 saat 85°C deiyonize suda, 1 saat 85°C'de 0,5 M H₂SO₄'de ve son olarak 1 saat tekrar deiyonize suda şartlandırılarak kullanılabilecek kadar geçen sürede saf su içerisinde bekletilmiştir.

5.3.2 Ultrex CMI-7000

CMI-7000, MYH'lerde kullanılan diğer bir proton değiştirici membrandır. Çapraz bağlı yapısıyla jel polistiren ve divinilbenzenli güçlü asit polimer membrandır. CMI-7000 membranı Nafion-117'ye göre biraz daha kalın, daha sert ve düşük maliyetlidir. Teknik özellikleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Ultrex CMI-7000 membranının teknik özellikleri

Özellik	Değer
Polimer yapısı	Jel polistiren
İşlevsel grup	Sülfonik asit
İyonik form	Sodyum
Standart kalınlık, mm	0.45±0.025
Toplam değiştirme kapasitesi (meq/g)	1.6±0.1
Isı kararlılığı (°C)	90

Çizelge 5.2 (devam)

Özellik	Değer
Kimyasal kararlılık aralığı (pH)	1-10
Ohmik rezistans ($\Omega \text{ cm}^2$) 0.5M NaCl	<30

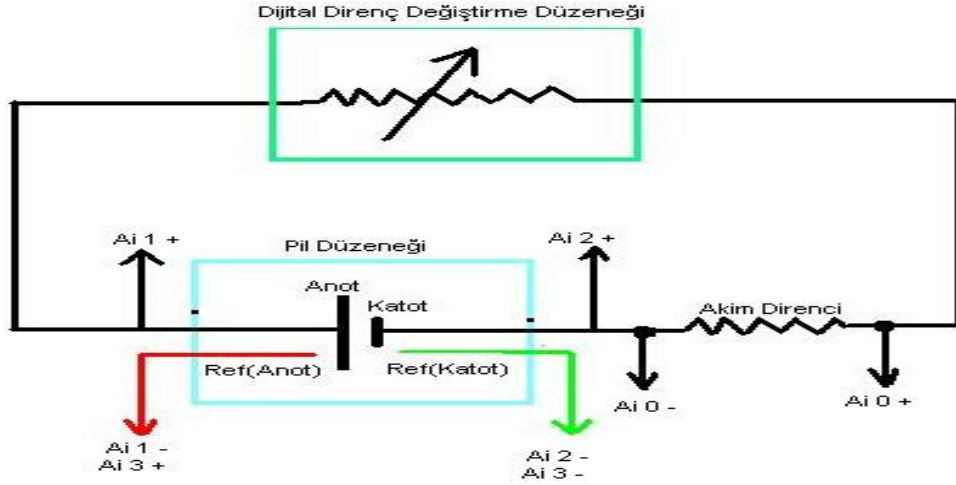
Ultrex membranının şartlandırma prosedürü 40 °C sıcaklıkta %5'lik NaCl içeren çözelti içerisinde 24 saat bekletilmesi şeklinde olup kullanılmadan önce prosedür uygulanarak saf su içerisinde bekletilmiştir.

5.4 Ölçüm Sistemi

Elektrokimyasal ölçümler aşağıda detayları verilen potansiyostat sistemi kullanılarak yapılmıştır. Bu ölçümler bir yazılım kullanılarak otomatik olarak gerçekleştirilmiş ve ölçüm sonuçları kayıt edilecektir (Şekil 5.5). Bu sistemle, öncelikle V-t, I-t, I-V ve Elektrokimyasal Empedans (EES) ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçüm sistemi eş zamanlı olarak iki MYH için ölçüm yapma kabiliyetine sahiptir. MYH de üretilen akım değeri, kapalı devre üzerine bağlanan akım direnci üzerinden okunan voltaj değerinden hesaplanır. Anot-Referans elektrot, Katot- Referans elektrot ve referans elektrotlar arasındaki voltaj ölçümleri ise doğrudan yapılabilir. Voltaj izleme düzeneğinin devresi de Şekil 5.6'de verilmiştir.



Şekil 5.5 MYH ölçüm sistemi



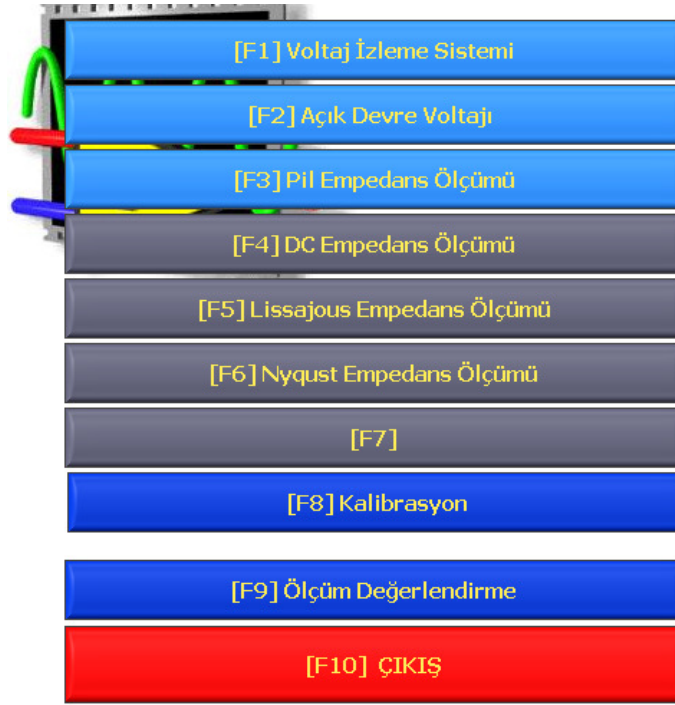
Şekil 5.6 Ölçüm düzeneği devresinin şematik gösterimi

Potansiyostat sistemi kullanılarak yapılabilecek başlıca ölçümler ve ölçüm aralıkları aşağıda verildiği gibidir.

- MYH nin doğrudan açık devre gerilimi,
- Çalışma elektrodunda akımın anlık olarak değiştirildiği durumda sabit akım altında zamana bağlı olarak potansiyelin 1-65535 Ω direnç aralığında ölçümü (Chronopotentiometry),
- Çalışma elektrodunda gerilimin anlık olarak değiştirildiği durumda sabit potansiyel altında zamana bağlı olarak akımın 1-65535 Ω direnç aralığında ölçümü (Chronoamperometry),
- Sistem potansiyeli değiştirilerek akımın 1-65535 Ω direnç aralığında potansiyele bağlı olarak değişiminin ölçümü (potential sweeps),
- Alternatif akım (AC) EIS ölçümleri (Nyquist empedans) anot, katot ve MYH için 0.05 Hz-50 Hz frekans ve 0-1 mA akım aralığında ve doğru akım (DC) EIS ölçümleri de 0-1mA akım aralığında sabit akım için yapılabilir.
- Bu sistem ile deneyler sırasında eş zamanlı olarak pilin iç direncinin de ölçülmesi mümkündür.

5.4.1 Potensiyostat ve Otomasyon Sistemi

Şekil 5.7 - Şekil 5.11’de potansiyostat ve yazılım kullanılarak yapılacak bu işlemler için seçim ekranı gösterilmiştir. Giriş menüsü renklerine göre gruplara ayrılmıştır. Açık mavi ile gruplanmış menüde Cdaq donanımı kullanılır ve düşük hızlarda yüksek doğruluklu ölçümler yapılır. Gri renk ile gruplanmış fonksiyonlar yüksek frekansta ölçüm yapabilen NI 6111 donanımını kullanırlar.



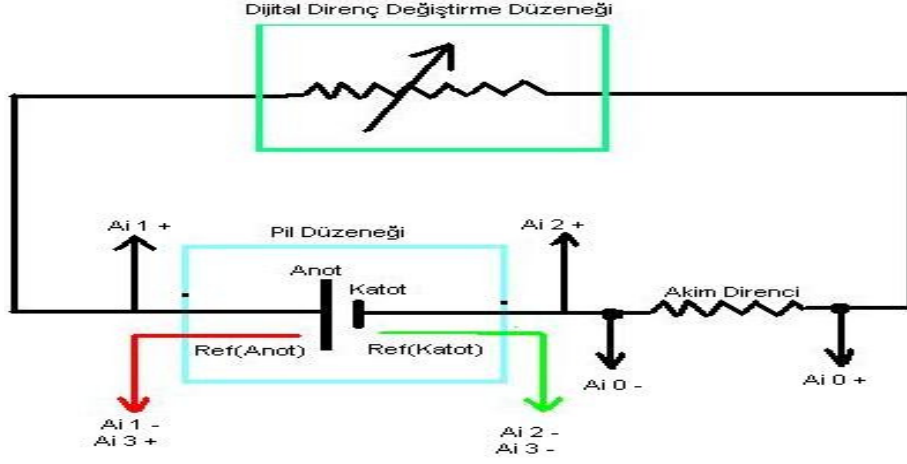
Şekil 5.7 Giriş menüsü

5.4.2 Voltaj İzleme Sistemi

Pil üzerinden voltaj dataları kanallar arası izole 24 bit hassasiyetli analog giriş modülleri ile okunmaktadır. Pilin üretmiş olduğu akım kapalı devre üzerine bağlanan akım direnci üzerindeki voltaj okunarak hesaplanır. Anot-Ref, Katot-Ref, Ref-Ref voltaj ölçümleri direkt bağlıdır.

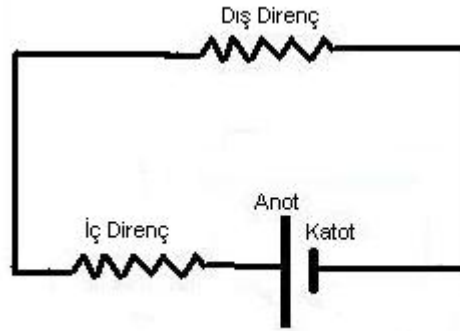
Kapalı devre üzerine yerleştirilmiş dijital direnç değiştirme düzeneği 8 bit hassasiyetindedir ve direnç değeri 0-256 ohm arasında ayarlanabilmektedir. Bu düzenek

sayesinde pil üzerindeki yük direnç istenilen değere ayarlanabilir veya otomatik değiştirilerek pilden sabit akım çekilebilir. Bu düzenek ayrıca pilin ölçüm esnasında iç direncini tespit etmekte kullanılır.



Şekil 5.8 Voltaj izleme sistemi

DC ortam için pilin iç direncini devreye seri bağlanmış bir direnç olarak sembolize edilebilir. Bu durumda devre yapısı aşağıdaki gibi olacaktır.



Şekil 5.9 Devre yapısı

Bu yapıda iki farklı dış direnç için iki devre kurulacak olur ise;

$$V[\text{Pil}] = I[1] * (\text{Dış Direnç}[1] + \text{İç Direnç})$$

$$V[\text{Pil}] = I[2] * (\text{Dış Direnç}[2] + \text{İç Direnç})$$

Bu denklemlerin çözümü ile iç direnç değerine ulaşılabilir.

5.4.3 Açık Devre Voltajı

Analog giriş modülünün direkt bağlı Ai 1, Ai 2, Ai girişleri kullanılarak herhangi bir işlem den geçirilmeden voltaj ların okunduğu fonksiyon.

5.4.4 Pil Empedans Ölçümü

Yukarıda konusu geçen dc ortamda pilin iç direncini ölçüm fonksiyonu değişik direnç değerleri ile tarama yaparak çıkardığı grafik tir.

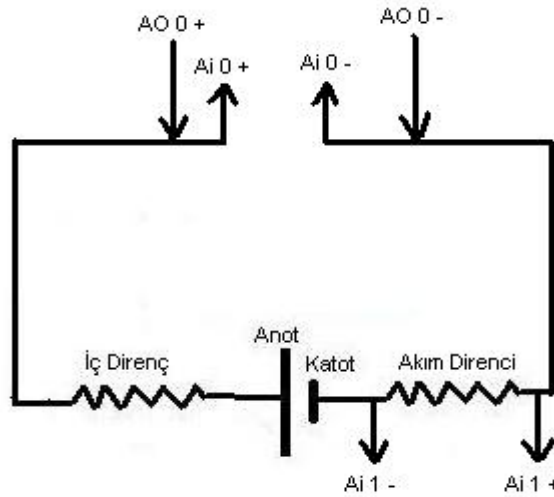
$$V[\text{Pil}] = I[1] * (\text{Dış Direnç}[1] + \text{İç Direnç})$$

Formülünden yararlanılarak yapılan iç direnç ölçümünde dış direnç değişik değerler olarak pilin iç direncinin verdiği akıma göre grafiği elde edilir.

5.4.5 DC Empedans Ölçümü

Bu bölüme kadar herhangi bir dış kaynak uygulamadan pilin kendi ürettiği akıma göre ölçümler yapıldı. Bundan sonraki ölçüm değerleri pilin dışarıdan bir güce bağlanarak klasik empedans ölçüm metotlarıdır.

DC empedans ölçüm metodu birçok metot gibi değeri bilinen bir değ erle karşılaştırarak sonuca ulaşan bir yöntemdir. Bu ölçüm için aşağıdaki devre yapısı kullanılır.



Şekil 5.10 DC empedans devre yapısı

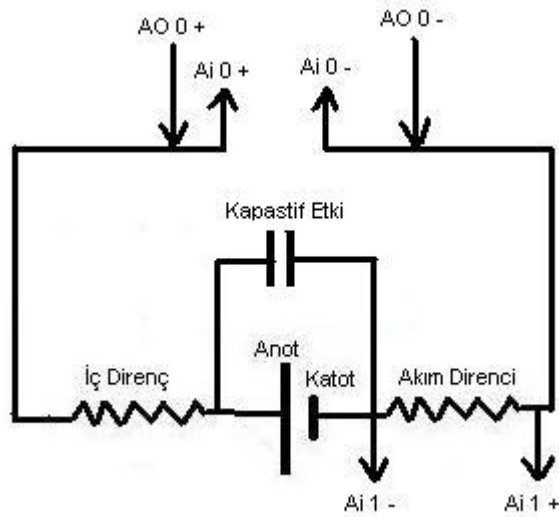
Devre üzerinden (AO 0 + , AO 0 -) uygulanan voltaja göre sistemden bir akım geçer. Geçen akım direnci üzerinden okunan voltaj ile hesaplanır. Devre üzerindeki net voltajında okunmasıyla aşağıdaki formüle göre iç direnç hesaplanır.

$$V (\text{Devre üzerindeki voltaj}) = I (\text{Geçen akım}) * R (\text{Akım Direnci} + \text{İç Direnç})$$

Ölçüm sonucu elde edilen grafik dışardan uygulanan voltaja göre hesaplanan iç direnç grafiğidir. Elektrolit olmayan ortamlar için bu değer sabit olması beklenebilir. Elektrolit ortamlarda bu metotla elde edilen iç direnç değeri çevre koşullarına çok bağlıdır ve bu sebeple güvenilir değildir. Aynı zamanda ölçümler arasındaki bekleme süreleri elektrotlar üzerindeki iyonlaşmayı artıracaktır. Aynı koşullarda bekleme süresi değiştirilerek elde edilen grafikler arasındaki fark iyonlaşma konusunda bilgi verebilir.

5.4.6 Lissajous Empedans Ölçümü

Ohm kanununa göre bir sistemin empedansı uygulanan voltaj ile orantılı, sistemden geçene akım ile test orantılıdır. Ancak iyonik ortamlarda dışarıdan uygulanan voltajın AC olması durumunda akım ile uygulanan voltaj arasında faz farkları görülür. Ölçüm sistemi için eş değer devre aşağıdaki şekilde olacaktır;



Şekil 5.11 Eşdeğer devre yapısı

Dışarıdan uygulanan (AO 0 + , AO 0 -) AC sinyale karşı okunan Voltaj bilgisi (Ai 0 +, Ai 0) X eksenini, okunan akım değeri (Ai 1 +, Ai 1 -) Y eksenini olacak şekilde çizilen XY grafiği Lissajous empedans grafiğidir. Bu grafik katı ortamlar için faz farkı oluşturmadığı için XY eksenleri arasında düz bir çizgi olacaktır. Ancak pil gibi elektrolit ortamlarda farklı frekanslar için farklı faz farkları oluşacak ve grafik elips şeklini alacaktır.

5.4.7 Nyquist Empedans Ölçümü

AC ortamlar için;

Uygulanan potansiyel : $E_t = E_o \sin(\omega t)$

$\omega = 2\pi f$

Sistemden geçen akım : $I_t = I_o \sin(\omega t + \phi)$

Şeklinde zamana bağlı fonksiyonlar olarak ifade edilirse ve bu fonksiyonlar klasik ohm kanununda yerine konursa ;

Z (empedans vektörü) = $E_t/I_t = (E_o \sin(\omega t))/(I_o \sin(\omega t + \phi)) = Z_o [\sin(\omega t)/\sin(\omega t + \phi)]$

Formülü elde edilir. Formüldeki ϕ faz farkıdır ve empedans ile ilişkili olduğu görülmektedir.

Aynı şekilde empedansı kompleks bir fonksiyon olarak tanımlar isek;

$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi$

$E_t = E_o \exp(j\omega t)$

$I_t = I_o \exp(j\omega t - \phi)$

$Z(\omega) = E/I = Z_o \exp(j\phi) = Z_o (\cos \phi + j \sin \phi)$

Formülü elde edilir.

Nyquist grafiği yukarıdaki formülde yer alan $Z_o \cdot \cos \phi$ gerçel kısma karşı $Z_o \cdot \sin \phi$ sanal kısmın farklı frekanslarda çizilmiş grafiğidir. Her bir frekans için empedans orijin ile sanal ve imajiner kısmın kesim noktası arasında uzanan vektöre eşittir.

Nyquis grafiği için örnek:

1000 hz frekansında 2,5 V rms değerinde üretilen voltaja karşı sistemden 1000 hz frekansında 1 V rms değerinde akım verisi toplandığında faz farkı 30 derece olsun.

$$Z(\omega) = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi)$$

Formülünde yer alan Z_0 değerı $2,5 / 1 = 2,5$ ohm olacaktır. Empedans vektörünün gerçek kısmı;

$$\text{Re}Z = 2,5 * \cos(30) = 2,16$$

Sanal kısmı;

$$\text{Im}Z = 2,5 * \sin(30) = 1,25$$

Olacaktır. Bu frekansa karşılık gelen empedans formülü;

$$Z(\omega) = (\text{Re}Z^2 + \text{Im}Z^2)^{1/2} = (4,6656 + 1,5625)^{1/2} = 2,49 \text{ ohm hesaplanır.}$$

5.4.8 Program Dışı Ayarlar

Bağlantılar

Programın kurulmuş olduğu dosya yolu üzerindeki “data” klasörü altında yer alan “baglantilar.txt” dosyası ölçümler öncesi bağlantılar konusunda bilgi verir. Bu dosya içerisine istenilen açıklamalar girilebilir. Ölçümler arası açıklamalar dosya içerisinde “***” sembolü ile ayrılmış ve ölçüm sırasına göre gitmektedir.

Kalibrasyon Verileri

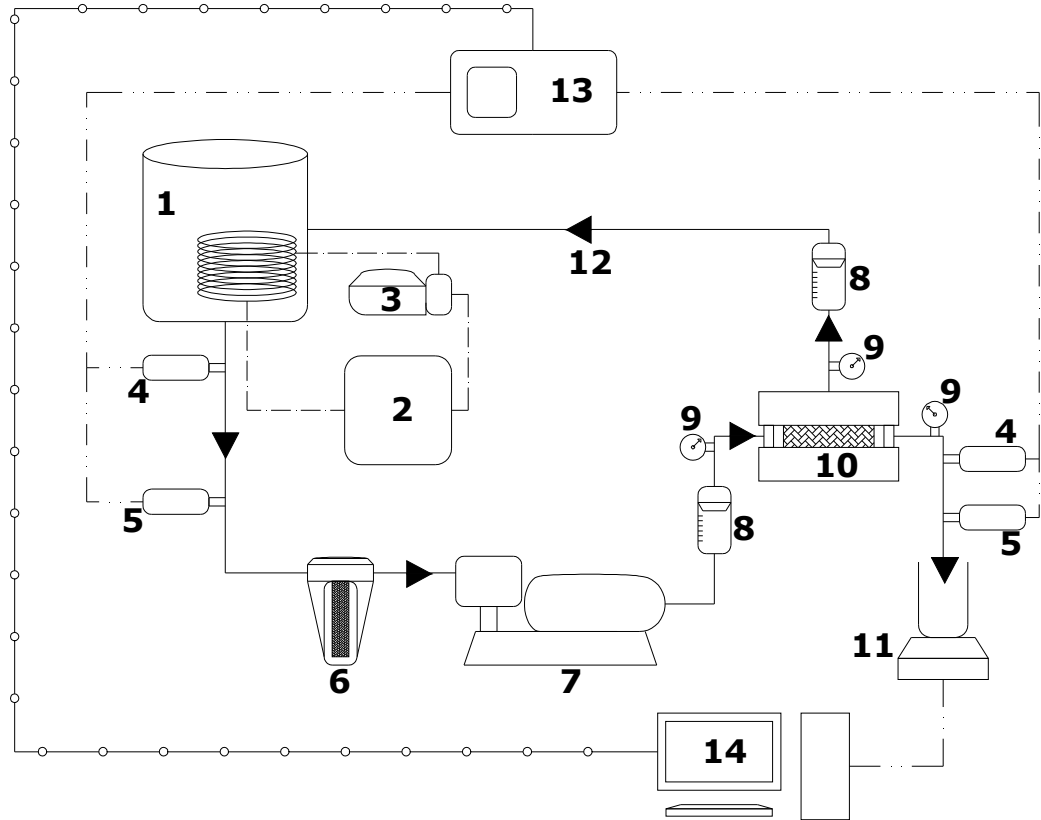
“data” klasörü altında yer alan “cal0.txt” ve “cal1.txt” dosyaları otomatik direnç ayarlama sistemine ait kalibrasyon verileridir.

Analog Giriş Konfigürasyonları

“data” klasörü içerisinde yer alan “cdaq_ai_config.txt” dosyası pillere ait ölçümlerde ölçüm değerlerinin maksimum ve minimum değerlerinin girildiği dosyadır.

5.5 Membran Konsantresi Üretimi

Çalışmada laboratuvar ölçekli tabaka (flat sheet) membran düzeneği kullanılmıştır. Tabaka membran düzeneği ile moleküler boyut dağılımında seçilen uygun membran ile konsantre üretimi yapılmıştır. Tabaka membran düzeneğinde membran hücresinin etkili alanı 155 cm²'dir. Membran düzeneğinde bulunan ekipmanlar ile düzeneğin akım diyagramı Şekil 5.12'te görülmektedir.



Şekil 5.12 Flat sheet membran sistemi akım şeması

(1. Atıksu tankı, 2. Sıcaklık kontrol ünitesi, 3. Sirkülasyon pompası, 4. İletkenlik ölçer, 5. pH sensörü, 6. Kartuş filtre haznesi, 7. Yüksek basınçlandırma pompası, 8. Debimetre, 9. Manometre, 10. Flat sheet membran modülü, 11. Hassas terazi, 12. Konsantre hattı, 13. Veri deposu, 14. Bilgisayar)

5.6 Elektron Mikroskobu Çalışmaları

Çalışma kullanılan elektrotların ve membranların kullanıldıktan sonra yüzeyinde meydana gelebilecek oluşumu gözlemlemek amacıyla kullanılan membranlar etüvde 24 saat bekletilmiştir. Burada elektrot ve membran yüzeyinde bulunan mikroorganizma ve diğer yapının ortamda sabitlenmesi amaçlanmıştır. Numuneler kurutulduktan sonra vakum altında altın ile kaplanmıştır. JEOL JSM-7001F marka elektron mikroskobu cihazı kullanılarak SEM ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.7 Analizler

Çalışma boyunca belirli aralıklarla MYH reaktörlerinden numuneler alınarak KOİ, iletkenlik ve pH analizleri yapılmıştır. Ayrıca atıksu karakterizasyonunun çıkarılmasında BOİ₅, AKM, NH₄-N, toplam-P, iletkenlik, alkalinite, çözünmüş organik karbon ve UV analizleri yapılmış olup tüm analizler APHA-AWWA-WEF "Su ve atıksu için Standart Metodlar" kitabı referans alınarak yapılmıştır.

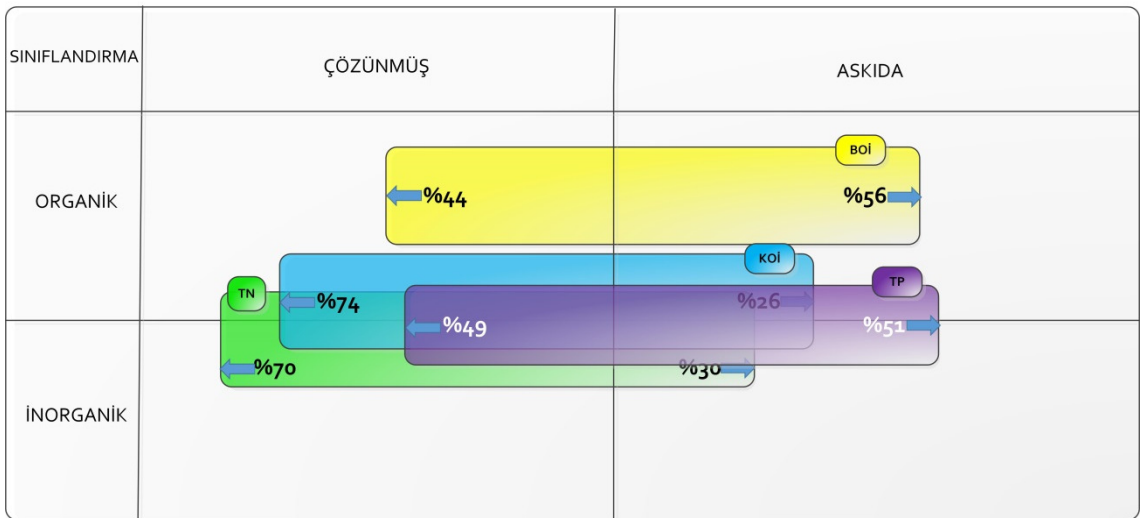
DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER**6.1 Atıksu Karakterizasyonu**

Atıksu arıtımında birincil amaç atıksu içeriğindeki organik ve inorganik maddelerin alıcı ortama deşarj edildiklerinde çevresel zarara yol açmayacak seviyelere indirilmesidir. Bu nedenle atıksuda bulunan organik içeriğın belirlenmesi, arıtma performansının değerlendirilmesi açısından önem arz etmektedir. Eysel atıksular çözünmüş ve askıda halde organik ve inorganik maddeler içermektedir. Çizelge 6.1’de çalışmada kullanılan Yenikapı Atıksu Ön Arıtma Tesisi Atıksu Karakterizasyonu karakterizasyonu verilmiştir. Tablo’daki değerler mikrobiyal yakıt hücresi reaktörlerine beslenen evsel atıksuyun özellikleridir. Çizelge 6.1 toplam on aylık periyotda Yenikapı Atıksu Ön Arıtma Tesisi’nden gelen numulerin ortalama ve standart sapma değerlerini temsil etmektedir.

Çizelge 6.1 Ham evsel atıksu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Konsantrasyon (mg/L)
BOİ ₅	mg/L	208 ± 33.5
KOİ	mg/L	477 ± 69.9
AKM	mg/L	240 ± 27.8
NH ₄ -N	mg/L	28 ± 6.9
Toplam-P	mg/L	6 ± 1.2
İletkenlik	mS/cm	9.005 ± 3.096
Tuzluluk	%	5 ± 1.8
pH	-	6.9 ± 0.8
Alkalinite	mg/L	190

Çizelge 6.1'den de görüleceği gibi evsel atıksuyun büyük bir kısmını karbon, bunun yanında azot, fosfor gibi organik besinler oluşturmaktadır. Bu maddeler ortam şartları sağlandığında biyolojik bozunmaya yatkın olup, zamanla atıksuyun özellikleri değişebilmektedir. Bu nedenle atıksu çalışma boyunca aylık periyotlarla laboratuvara getirilmiş ve +4 °C'de muhafaza edilmiştir. Evsel atıksuyun uzun süreli örnekleme ve analizleri sonucunda atıksudaki kirleticilerin karakteristikleri incelenmiş olup, atıksuyun askıda ve çözülmüş maddelerin organik ve inorganik miktarı Şekil 6.1'de verilmiştir.

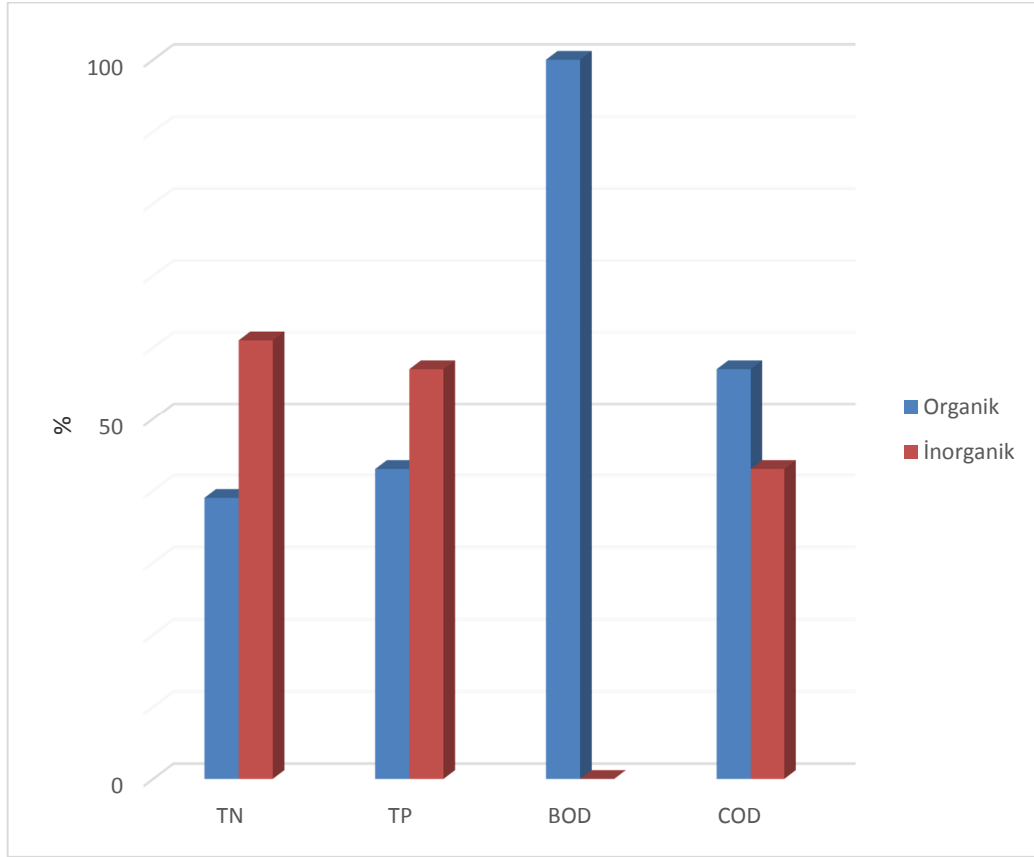


Şekil 6.1 MYH'de kullanılan evsel atıksu kirleticilerinin sınıflandırılması

Kirleticilerin sınıflandırılması için hazırlanan matriste, kirleticiler çözülmüş-organik, askıda-organik, çözülmüş-inorganik ve askıda-inorganik olmak üzere dört gruba ayrılmıştır. Organik ve inorganik fraksiyon 0.45 µm'lik filtre kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de görüldüğü gibi Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ) tamamen biyolojik olarak parçalanabilir organikleri ifade etmekte olup, %44 oranında çözülmüş ve %56 oranında askıda halde bulunmaktadır. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) organik ve oksitlenebilir inorganikleri ifade etmekte olup [43], atıksuda %74 oranında çözülmüş %26 oranında askıda halde bulunmaktadır. KOİ'nin organik ve inorganik fraksiyonu ise sırasıyla %57 ve %43 olduğu tespit edilmiştir.

Toplam fosfor bileşikleri incelendiğinde çözülmüş ve askıda madde fosfor miktarları ile organik ve inorganik fraksiyonu birbirine çok yakın olup, atıksuda %43 oranında organik fosfor bulunmaktadır. Toplam azot bileşikleri ise %70 çözülmüş, %61 inorganik formda olup, inorganik ve çözülmüş fraksiyonun toplam azotun büyük bir kısmını oluşturduğu

görülmektedir. Bir kısım çözülmüş maddelerin askıda maddelerin yüzeyine tutunabileceği varsayımı da göz önünde bulundurulacak olursa Şekil 6.1'deki sınıflandırma kirleticilerin kesin değerlerini vermeyebileceğini fakat bu tarz bir matrisin oluşturulması uygun atıksu arıtma prosesinin seçilmesine yardımcı olacaktır.



Şekil 6.2 Evsel atıksuyun organik ve inorganik fraksiyonu

6.2 Kirleticilerin Moleküler Boyut Dağılımı

Biyolojik arıtma proseslerinde giderme verimini etkileyen önemli faktörlerden biriside atıksudaki kirleticilerin boyut dağılımıdır [44,45]. Biyofilm reaktörlerde kirletici giderme veriminde kütle transferinin sınırlayıcı faktör olduğu ve organik madde giderim oranının, bakteriler tarafından parçalanan organik maddelerin biyofilme difüzyon oranıyla orantılı olduğu tespit edilmiştir [46]. Bu nedenle bu çalışmada kullanılan evsel atıksuyun ayrışma mekanizmalarının daha iyi anlaşılabilmesi için organik kirleticilerin boyut dağılımı analizi gerçekleştirilmiştir.

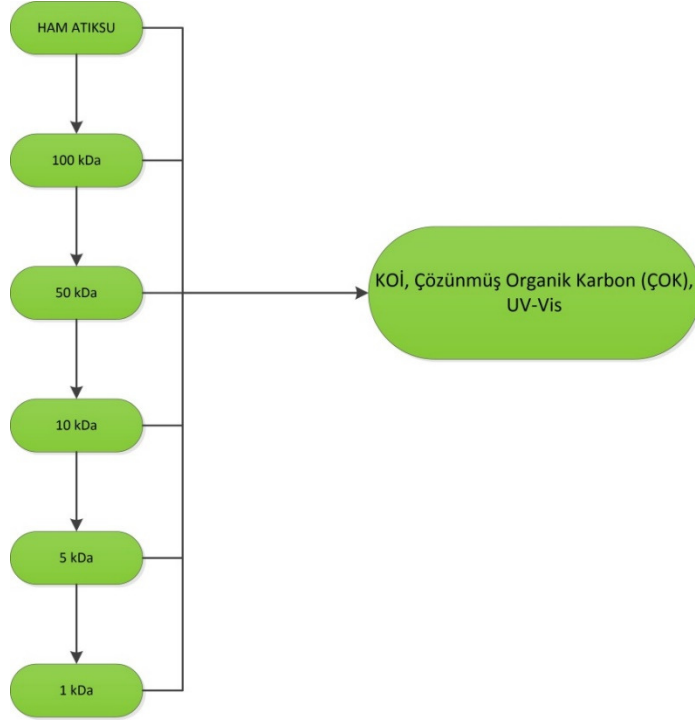
Moleküler boyut analizinde Çizelge 6.2’de özellikleri verilen farklı moleküler ağırlıklara (NMWL) sahip ultrafiltrasyon membranları (PALL Co.) ile yürütülmüştür. Farklı nominal moleküler ağırlıklara sahip membranlar, %90 oranında çözeltideki o NMWL’ye sahip maddeleri tuttuğu belirtilmiştir [47,48].

Çizelge 6.2 Çalışmada kullanılan membran özellikleri

Membran Adı	Nominal Por Boyutu, nm	Nominal Moleküler Ağırlığı NMWL (kDa)	Su Akısı* (ml/dk/cm ²)	pH Aralığı	İşletme Sıcaklığı (°C)
OM100076	7.9	100	5-14	1-14	0-40
OM050076	6.3	50	2.3-4.5		
OM010076	3.5	10	0.7-1.9		
OM005076	2.8	5	0.25-0.5		
OM001076	2	1	0.01-0.1		

*25 °C 3.7 bar basınç altında deiyonize su akısı

Çalışmada 5 farklı membran kullanılmış olup deneysel akım şeması Şekil 6.3’de gösterilmiştir.



Şekil 6.3 Deneysel akım şeması

Evsel Atıksu Şekil 6.4’de gösterilen hacmi 350 ml ve efektif membran alanı 41.8 cm² olan tam karışım hücresinde (Amicon, Model 8400) ardışık filtrasyona tabi tutulmuştur. Filtrasyon işlemi 2 bar pozitif basınç altında N₂ gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her çalışma öncesi membranlar 0.5 N NaOH çözeltisi içerisinde 20 dk bekletilerek şartlandırılmış ardından deiyonize su süzülerek temizlenmiştir.

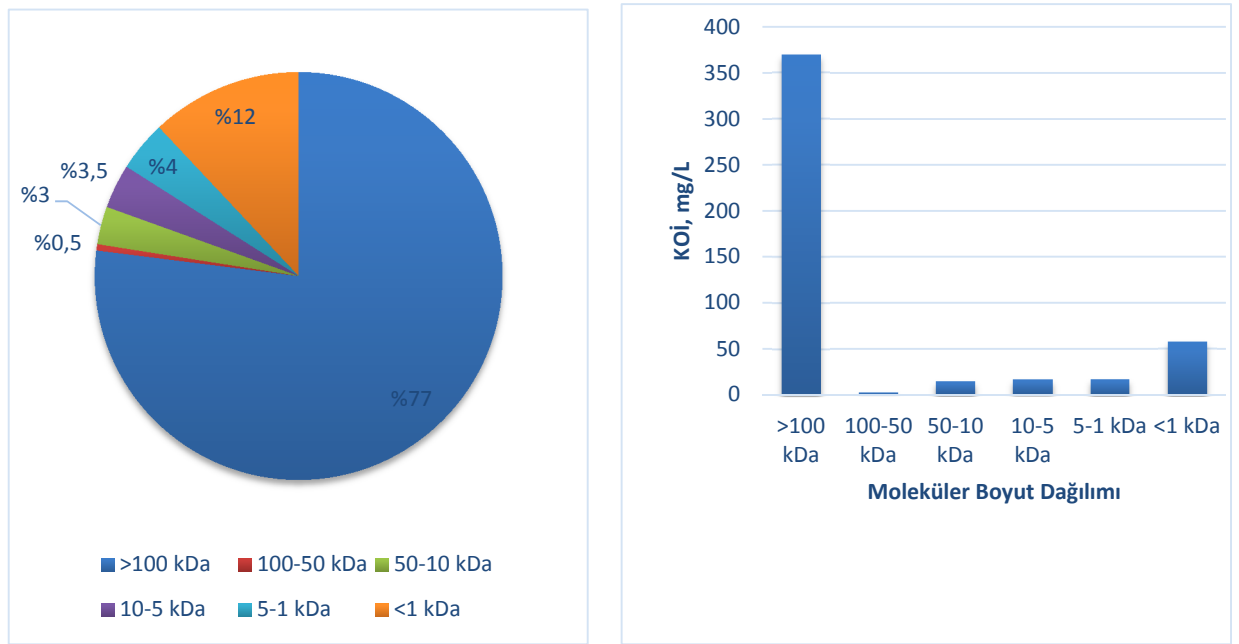


Şekil 6.4 Çalışmada kullanılan filtrasyon mekanizması

Tüm analizler, APHA-AWWA-WEF “Su ve atıksu için Standart Metodlar” kitabına göre yapılmıştır. Kimyasal Oksijen İhtiyacı, kapalı-reflüks kolorimetrik metoduna göre (5220-D), çözünmüş organik karbon (ÇOK) analizleri TOC cihazında (5310B), UV-Vis spekturumu

ise 254, 280 ve 320 nm dalga boylarında UV-Vis Spektrofotometresinde (Shimadzu UV-1800) yapılmıştır. Membranlardan geçen kısımda ölçülen değerler o filtre boyutundan küçük tüm KOİ ve ÇOK değerlerini içermektedir. İki filtre arasındaki değerlerin bulunabilmesi için filtre süzöntü sularında ölçülen değerlerin farkı alınmıştır.

Analiz sonuçları 0.45 µm filtre kullanılarak gerçekleştirilen KOİ'nin organik-inorganik içeriğini belirleyen çalışma sonuçları ile birlikte incelendiğinde KOİ'nin büyük bir miktarının yüksek moleküler ağırlıklı maddelerden oluştuğu (Şekil 6.5) ve bu maddelerin büyük bir kısmının atıksu içerisinde çözünmüş formda olduğu belirlenmiştir.



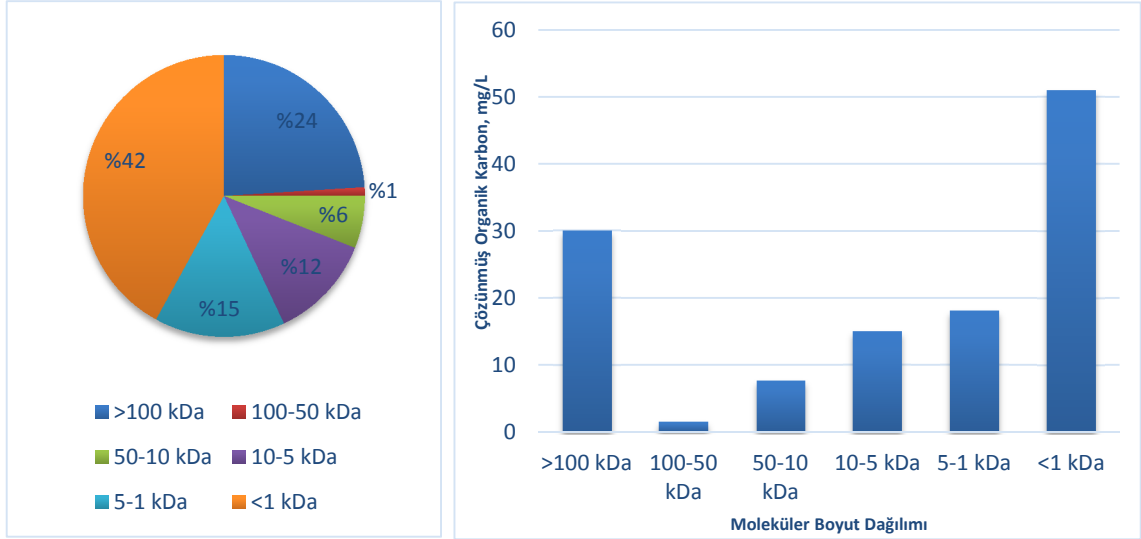
Şekil 6.5 KOİ içeriğinin moleküler boyut dağılımı

Bazı araştırmacılar evsel atıksu içeriğinin boyut dağılımını incelemişler ve başlıca dört boyut fraksiyonu tespit etmişlerdir. Bunlar çökebilir madde (>100 µm), supra koloidal (1-100 µm), koloidal (0.08-1 µm) ve çözünmüş (<0.08 µm) maddelerdir (Huang vd., 2010). Bu organik kompozisyon genel olarak %50 protein %40 karbonhidrat ve %10 iz maddelerden oluşmaktadır. Bu maddelerin yaklaşık boyut dağılımı Çizelge 6.3'de gösterilmiştir.

Evsel atıksuyun çözünmüş organik madde içeriği incelendiğinde (Şekil 6.6), bileşenlerin büyük bir kısmının 10^3 daltondan küçük moleküler ağırlığa sahip karbonhidrat, aminoasit, vitamin gibi maddelerden oluştuğu görülmektedir [49].

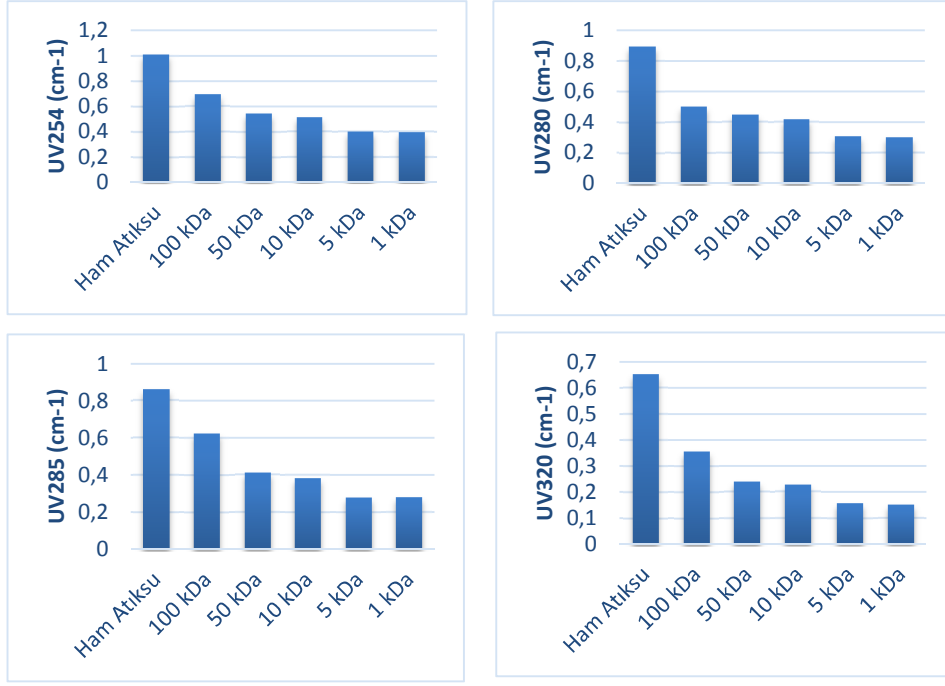
Çizelge 6.3 Atıksuyun tipik organik içeriğinin boyut dağılımı [50]

Organik Bileşen	Boyut (µm)	Moleküler Ağırlık (dalton)
Partiküler Organik Karbon (POC)		
Bakteri	10-10 ¹	
Organik Birikinti	10-10 ³	
Alg ve Protozoa	10-10 ³	
Çözünmüş Organik Karbon (DOC)		
Rekalsitran Madde		5x10 ¹ -10 ³
Hümkik Asit		10 ³ -10 ⁶
Nütrient		10-10 ²
RNA		10 ⁴ -10 ⁷
Hücre		10 ⁷ -10 ⁹
Klorofil		5x10 ² -10 ⁴
Polisakkarit		10 ⁴ -10 ⁷
Karbonhidrat		10 ² -10 ³
Protein		10 ⁴ -5x10 ⁸
Aminoasit-Vitamin		5x10 ¹ -5x10 ²
Vitamin		10 ³ -10 ⁴
Virüs		10 ⁶ -10 ⁹
Yağ Asitleri		10 ² -10 ³
Ekstraselüler Enzim		10 ⁴ -10 ⁵
DNA		10 ⁸ -10 ⁹

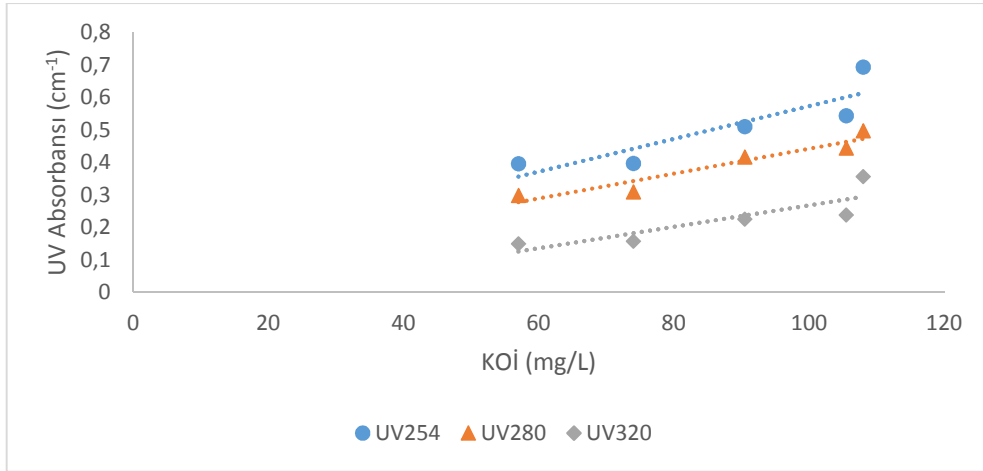


Şekil 6.6 Çözünmüş organik karbon içeriğinin moleküler ağırlık dağılımı

UV-Vis absorpsiyonu aromatik ve organik maddelerin moleküler boyut dağılımını verebilen bir parametre olarak ele alınmaktadır [52,52]. UV-Visible analizleri dört farklı dalgaboyunda incelenmiş olup, UV_{254} genel olarak atıksu numunesindeki elektronegatif organik polar grupları (karbonhidroksil ve hidroksil organikler) [53], UV_{285} çözünmüş organik karbonu, UV_{320} toplam organik karbonu ve çözünmüş organik karbonu, UV_{280} ise atıksuyun aromatik içeriğini ifade etmede kullanılmaktadır.



Şekil 6.7 UV absorpsiyon değerleri



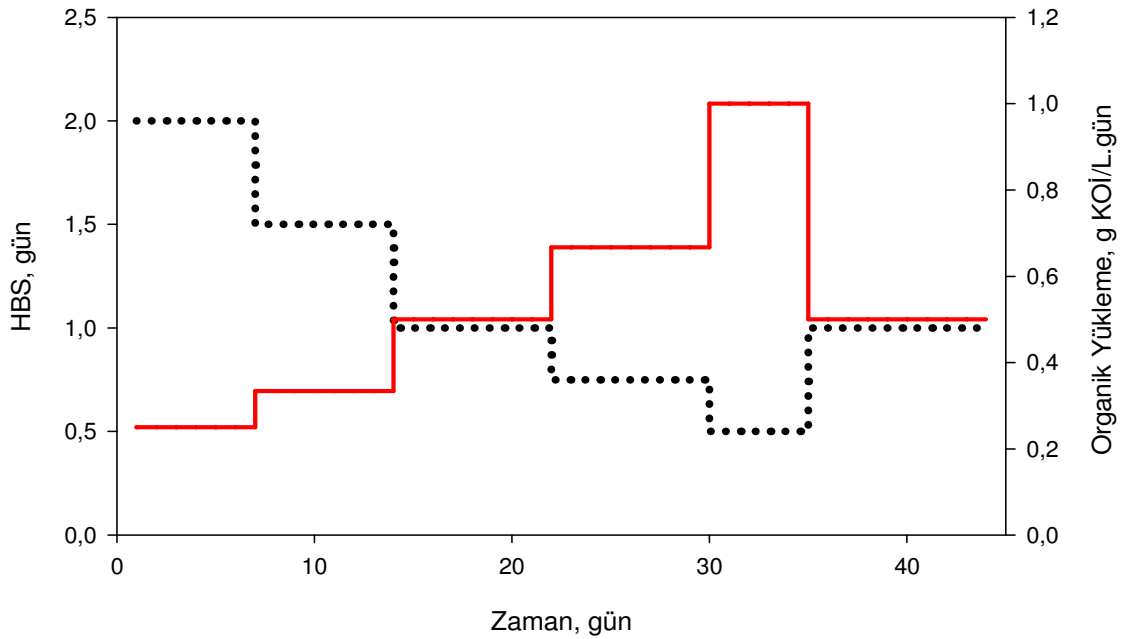
Şekil 6.8 Evsel Atıksuda dalga boyu ve organik madde arasındaki ilişki

Evsel atıksu UV-Vis değerleri endüstriyel atıksu değerleri ile karşılaştırıldığında düşük kirlilik yüküne sahip olduğu görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde UV-Vis absorbans değerinin moleküler boyut küçüldükçe azaldığı görülmektedir (Şekil 6.7). Evsel atıksuda organik madde ve UV dalga boyu arasındaki ilişkiyi ifade etme açısından KOİ değişimine göre absorbans değerleri ölçülmüştür. UV absorbans değerlerinin KOİ'ye göre değişimi

incelendiğinde UV₂₈₀ %90 değerinde korelasyon gösterdiğinden, bu evsel atıksuda, KOİ parametresinin izlemesinde 280 nm absorpsiyon değeri indikatör olarak kullanılabilir (Şekil 6.8).

6.3 İki Bölmeli MYH ile Elektrik Üretimi

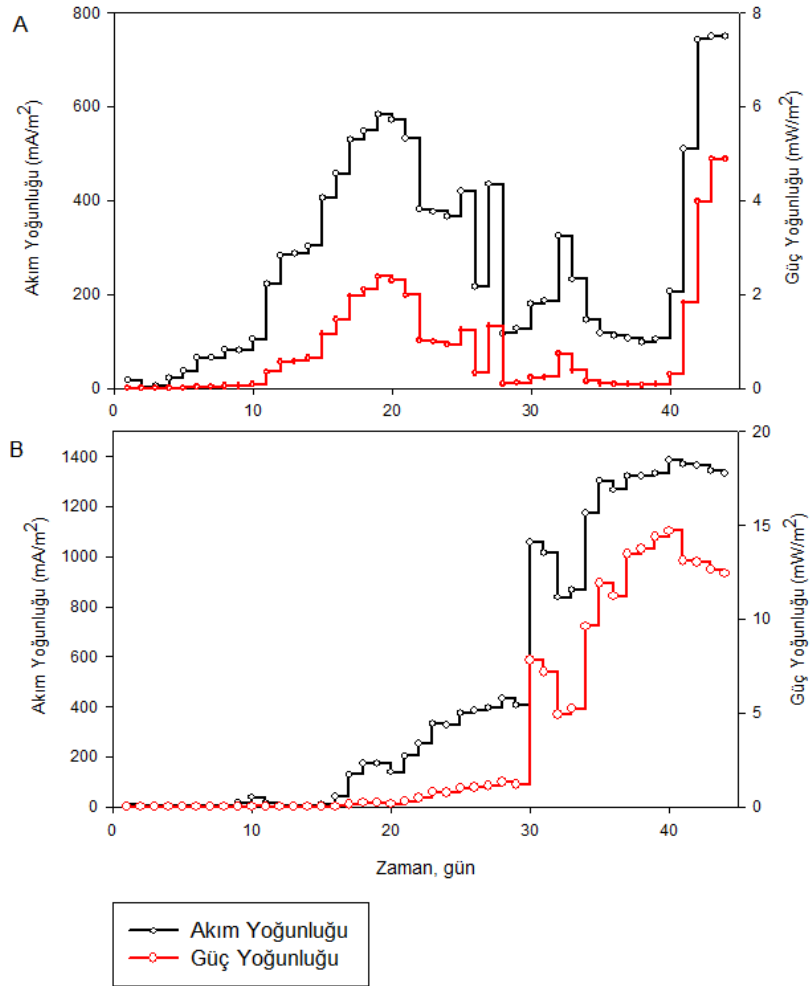
Çalışmanın bu aşamasında MYH’de farklı elektrotlar ve membranlar kullanılarak evsel atıksudan elektrik üretimi incelenmiştir. Sırasıyla Ti-TiO₂/Nafion, Ti-TiO₂/Ultrex, Karbon kağıt/Nafion ve Karbon kağıt/Ultrex elektrot/membran konfigürasyonlarıyla kurulan MYH reaktörleri farklı hidrolik bekletme sürelerinde işletilerek elektrik üretim kapasiteleri tespit edilmiştir. MYH’ler sürekli modda 45 gün boyunca Şekil 6.9’de gösterildiği gibi sırasıyla 2, 1,5, 1, 0,75 ve 0,5 gün hidrolik bekletme sürelerinde, 22 °C oda sıcaklığında işletilmiştir.



Şekil 6.9 Hidrolik bekletme süreleri ve organik yükleme oranları

6.3.1 Ti-TiO₂/Nafion ve Ti-TiO₂/Ultrex Konfigürasyonu

Ti-TiO₂ elektrotun Nafion-117 ve Ultrex membranı ile konfigürasyonlarında elde edilen akım ve güç yoğunlukları Şekil 6.10'da gösterilmiştir. Ti-TiO₂/Ultrex elektrot-membran ikilisiyle yapılan çalışmanın sonuçları incelendiğinde reaktörün 2 gün gibi kısa sürede devreye girdiği görülmektedir. Hidrolik bekletme süresinin düşürülmesiyle artan elektrik üretimi HBS 1 günde maksimuma ulaşmıştır. HBS 1 günde elde edilen akım ve güç yoğunlukları sırasıyla 750 mA/m² ve 5 mW/m² ve KOİ giderimi %63 ölçülmüştür. HBS'nin 0,5 güne kadar düşürülmesiyle elektrik üretimininde de düşüşün görülmesinden dolayı HBS maksimum akımın elde edildiği 1 güne tekrar çıkartılarak çalışma bu HBS'de devam ettirilmiştir.



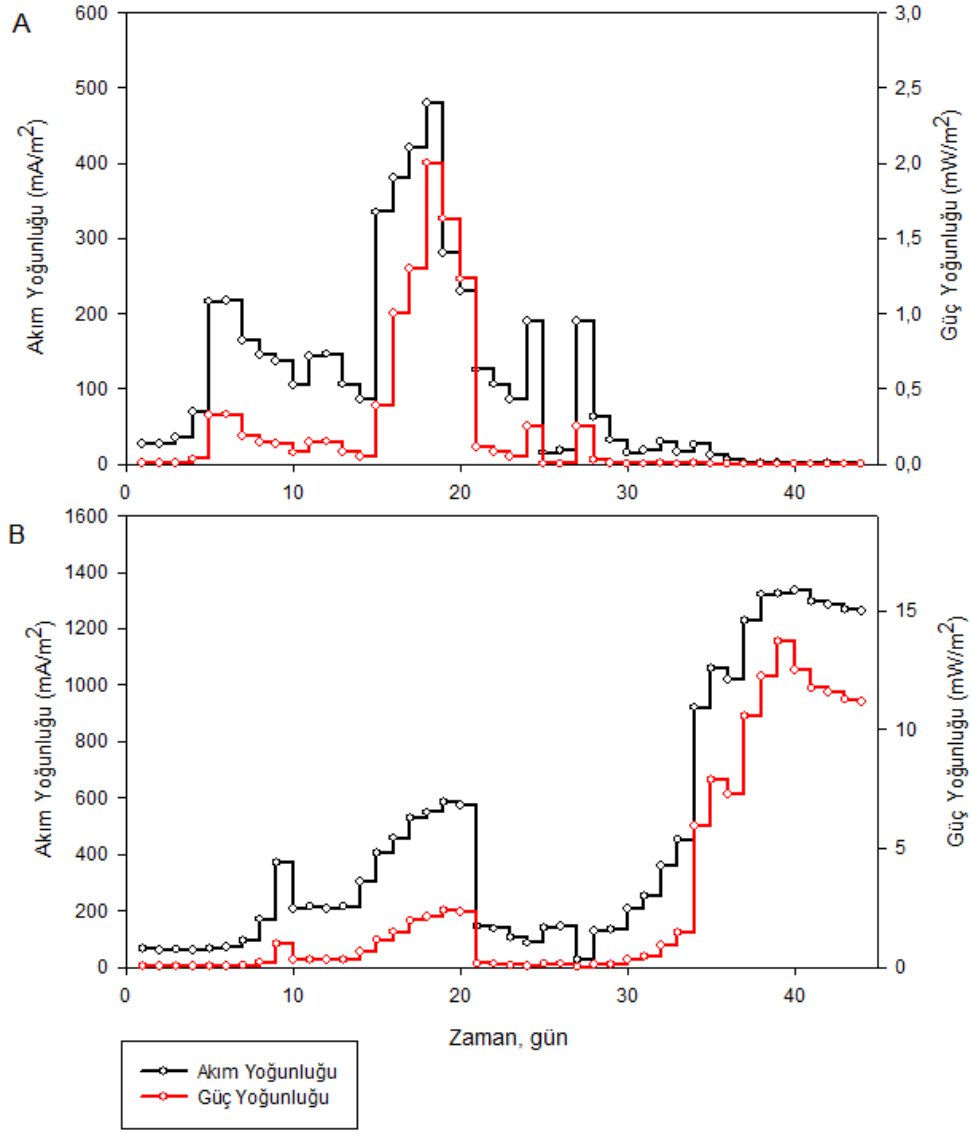
Şekil 6.10 Zamana bağlı akım ve güç yoğunluğu

(A:Ti-TiO₂/Ultrex;B: Ti-TiO₂/Nafion)

Ti-TiO₂/Nafion elektrot-membran ikilisiyle yapılan çalışmada ise reaktör 8 gün gibi geç sürede devreye girmiş fakat Ultrex membranına göre daha fazla elektrik üretimi gözlemlenmiştir. Elde edilen akım ve güç yoğunlukları sırasıyla 1385 mA/m² ve 16 mW/m²'dir. KOİ giderim verimi ise %78 ölçülmüştür. HBS 13. günde 1 günden 0,75 güne düşürülmesiyle artan akım ve güç yoğunluğu ve KOİ giderimi HBS'nin 0,5'e düşürülmesiyle azalmaya başladığı görülmüştür. Bu nedenle 35. Günde HBS tekrar 1 güne çıkartılarak reaktör bu şartlarda işletilmeye devam edilmiştir.

6.3.2 Karbon Kağıt/Nafion-Ultrex Elektrot-Membran Konfigürasyonu

Karbon kağıt elektrotun Nafion-117 ve Ultrex membranlarıyla kullanıldığı çalışmanın sonuçları Şekil 6.11'de verilmiştir. Bu çalışmada maksimum akım ve güç yoğunlukları Karbon kağıt/Nafion-117 ikilisinde 1320 mA/m² ve 14 mW/m² olarak ölçülmüştür. Akımın maksimum olduğu zaman KOİ giderimi ise %74 ölçülmüştür. 2 gün gibi kısa sürede devreye giren MYH'de HBS'nin 2 günden 0,75 güne kadar düşürülmesiyle artan elektrik üretimi 0,75 günde azalmaya başlamış bu nedenle HBS tekrar arttırılmaya başlanmıştır. Akım ve güç yoğunluğunun maksimum olduğu 1 günde sabitlenerek çalışma devam ettirilmiştir.



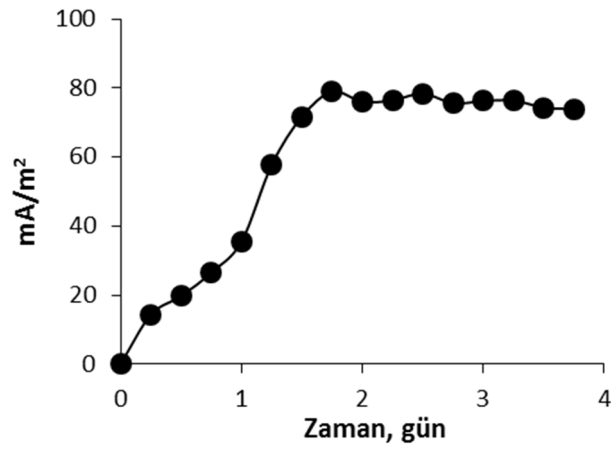
Şekil 6.11 Zamana bağlı akım ve güç yoğunluğu

(A:Karbon kağıt/Ultrex;B: Karbon kağıt/Nafion)

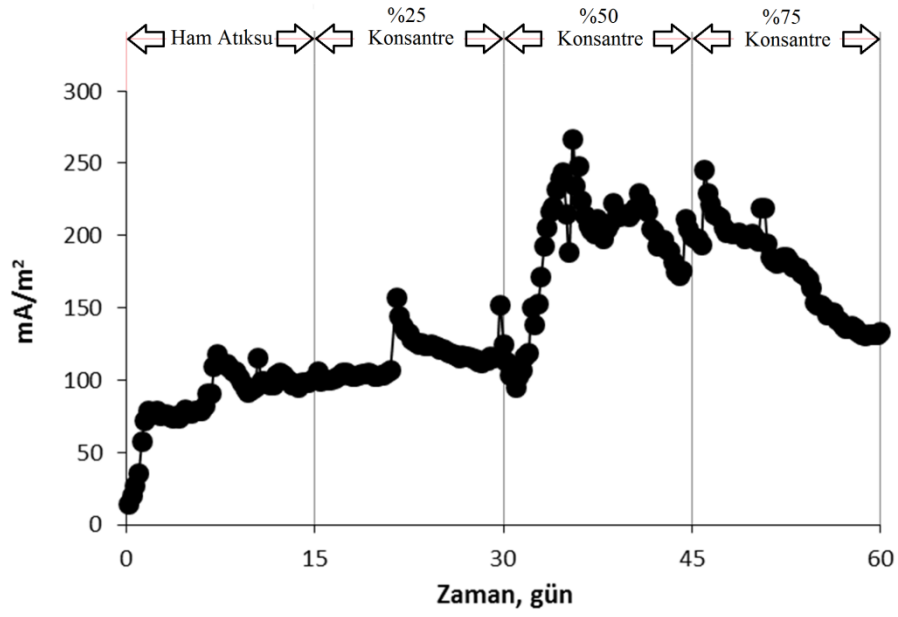
Karbon kağıt/Ultrex ikilisinde ise diğer çalışmalarda olduğu gibi HBS 1 günde maksimum akım ve güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Elde edilen akım ve güç yoğunluğu sırasıyla 480 mA/m² ve 2 mW/m² ve KOİ giderimi %56'dır.

6.4 UM²FC ile Elektrik Üretimi

Çalışmanın bu aşamasında, İSKİ Yenikapı Arıtma Tesisi giriş atıksuyu moleküler boyut dağılımı analizi dikkate alınarak 50 kDa Mcrodyn-Nadir UH050 membranı kullanılarak 3 bar basınç altında %25, %50 konsantre edilerek UM²FC'ye beslenmiştir. Konsantre atıksuların KOİ'leri sırasıyla 550 ve 677 mg/L'dir. MYH reaktöründe elde edilen akım yoğunluğu değerleri Şekil 6.13'de verilmiştir. Şekil 6.12'de ham atıksu ile beslenen MYH reaktörünün alışma periyodu yer almaktadır. Şekilden görüldüğü gibi 2 gün sonra reaktör devreye girerek kararlı bir akım üretimi gözlenmiştir.

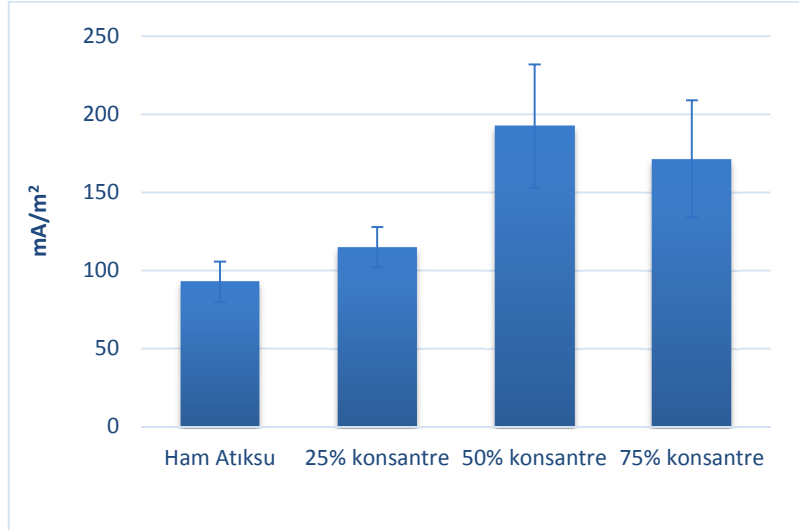


Şekil 6.12 Reaktör alışma periyodu



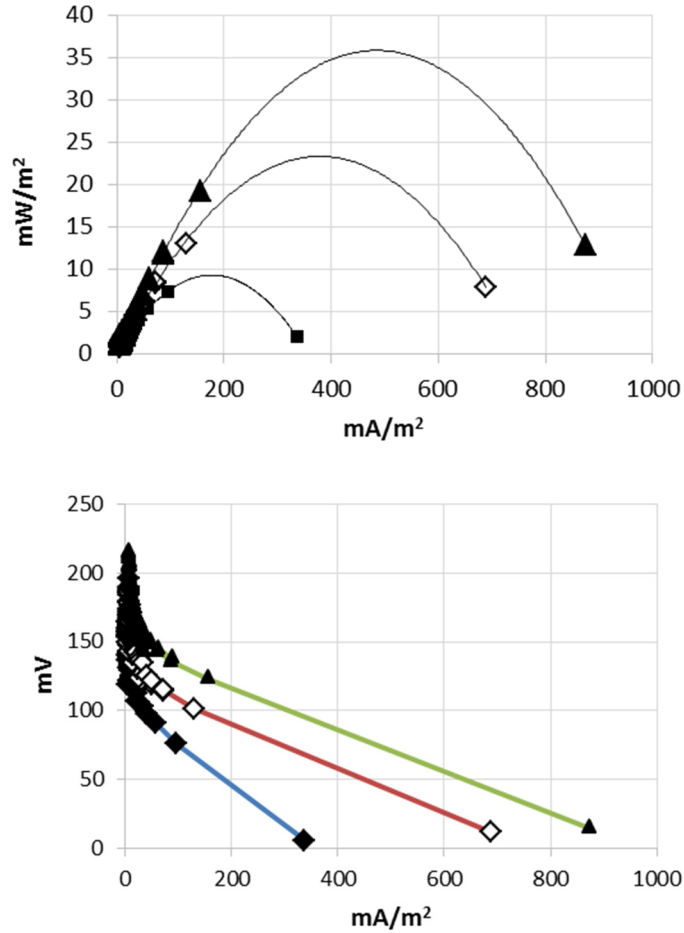
Şekil 6.13 Ham atıksu ve farklı membran konsantreleri beslenen MYH’de akım yoğunluğunun zamanla değişimi

Akım verileri 15 dakikada bir kaydedilmiş (günde 96 adet) kararlı durum boyunca kaydedilen bu değerlerin ortalaması ve standart sapma değerleri Şekil 6.14’de verilmiştir.



Şekil 6.14 Akım yoğunluğunun ham atıksu ve konsantre oranlarına bağlı olarak değişimi

Şekil 6.15’de ise ham atıksu ve konsantreler için polarizasyon eğrileri yer almaktadır. MYH sürekli besleme modunda çalıştırılmıştır. Bütün deneyler reaktör çevresinde kullanılan bir ısı ceketinde sayesinde sabit sıcaklıkta (25 ± 0.5 °C) ve 10Ω değerindeki dış direnç kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, on-line akım ve gerilim ölçümleri yapılmış ve bu ölçümler sadece elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve polarizasyon ölçümleri sırasında kesilmiştir. Polarizasyon eğrilerinin incelenmesinden sonra maksimum güç yoğunluğunun %50 konsantre ile 35 mW/m^2 olduğu görülmektedir. KOİ giderimi ise eğrilerin oluşturulduğu günde ölçülmüş ve %50 konsantre için %67 bulunmuştur.



Şekil 6.15 UM^2FC 'de elde edilen polarizasyon eğrileri

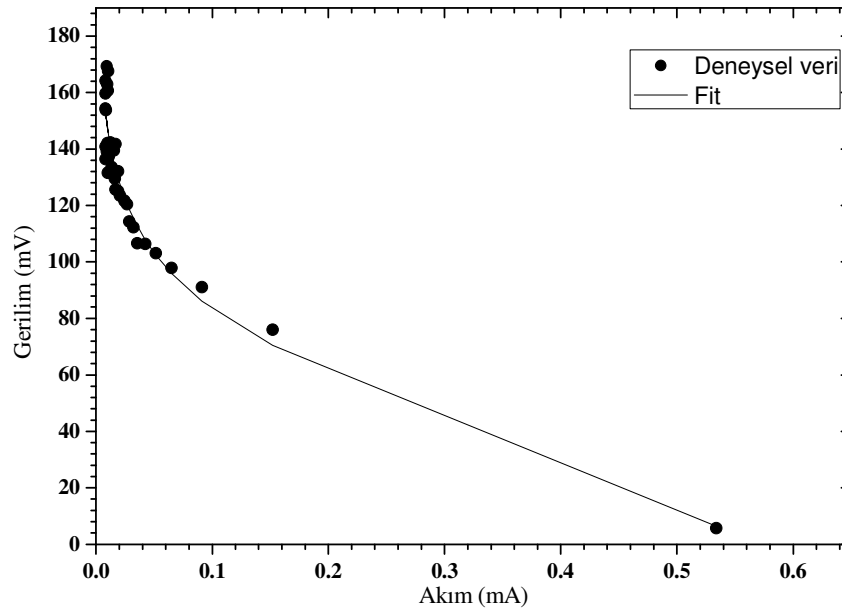
(Kare: Ham atıksu, elmas: %25 konsantre ve üçgen: %50 konsantre)

6.4.1 Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümler potansiyostat sistemi kullanılarak tüm MYH için iki hafta aralıklarla tekrarlanmıştır. MYH için yapılan bu ölçümlerde, iki elektrot ölçüm modu kullanılmıştır. Bu modda anot ve katot elektrotlarından biri çalışma elektrodu olarak görev yaparken diğeri hem referans hemde sayıcı olarak görev alır.

Polarizasyon ölçümleri, 10 Ω ile 20 k Ω direnç aralığı için akım ve gerilim değerlerinin ölçülmesi yoluyla yapılmıştır. Polarizasyon ölçümleri sonucunda elde edilen veriler Şekil 6.16'da gösterilmiştir. Burada, çıkış devre gerilimi, açık devre geriliminden, sırasıyla, aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon voltaj kayıplarının çıkarılması ile ifade edilmektedir [42]. Açık devre gerilimi polarizasyon ölçümleri yapılmadan hemen önce ölçüm sistemi ile otomatik olarak belirlenmektedir.

$$V = V_{open} - (a + b \ln I) - IR_{ohmic} - c \ln\left(\frac{I_L}{I_L - I}\right) \quad (6.1)$$



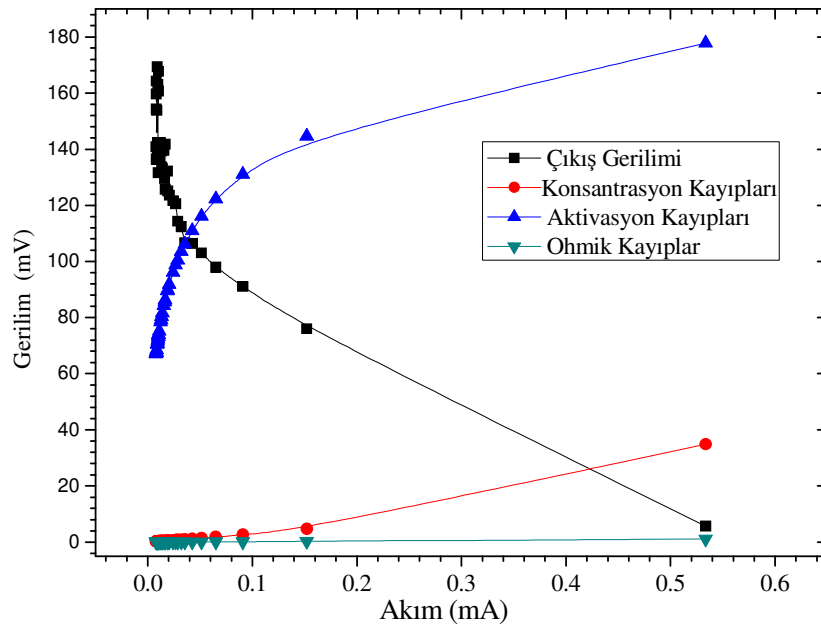
Şekil 6.16 MYH için polarizasyon eğrisi

Deneysel sonuçların Eşitlik 6.1 e göre fit edilmesiyle elde edilen sonuçlar Eşitlik 6.2 de verilmiştir.

$$V = 220 - (194.3 - 26.39 \ln I) - 2I - 15.8 \ln\left(\frac{0.6}{0.6 - I}\right) \quad (6.2)$$

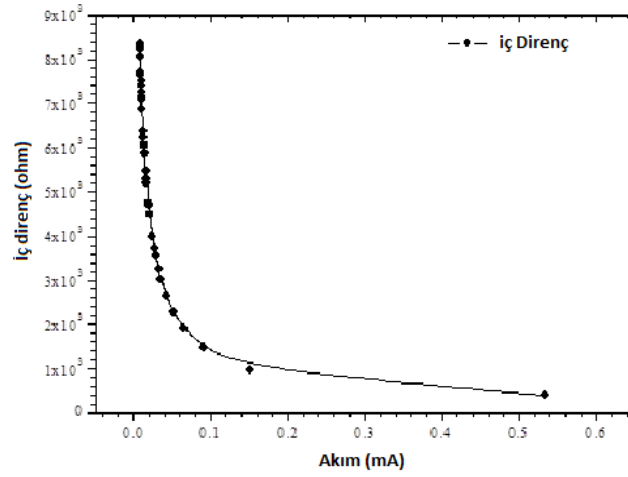
Elde edilen fit parametre değerleri kullanılarak bu voltaj kayıplarının akıma bağlı değişimleri incelenmiştir (Şekil 6.17 ve Şekil 6.18). Bu deney için, ohmik kayıp iç direnç değeri 2Ω olarak belirlenmiştir ($R_{ohmik}=2$).

Şekil 6.17’de açıkça görülebileceği gibi, bu deneyde voltaj kayıplarının büyük bir kısmını aktivasyon kayıpları oluşturmaktadır. Bu kayıpların başlangıçta keskin bir şekilde artmakta olduğu açıkça görülebilir ve akım değeri arttıkça sabit bir değere doğru yaklaşmakta olduğunu da söyleyebiliriz. Ancak, bu deneyde yüksek akımlar için ölçüm yapılamadığından kesin bir gözlem yapılamamıştır. Konsantrasyon kayıplarında, artan akım ile birlikte artmakta olduğu gözlenmiştir. Literatürde limit akım değerine yaklaşıldıkça konsantrasyon kayıplarındaki bu artışın daha da keskinleşeceği belirtilmiştir. Bu çalışmada, hesaplamalarda kullanılan limit akım değeri yaklaşık olarak 0.6 mA olarak alınmıştır.



Şekil 6.17 Çıkış gerilimi ve voltaj kayıplarının akımın fonksiyonu olarak çizimi

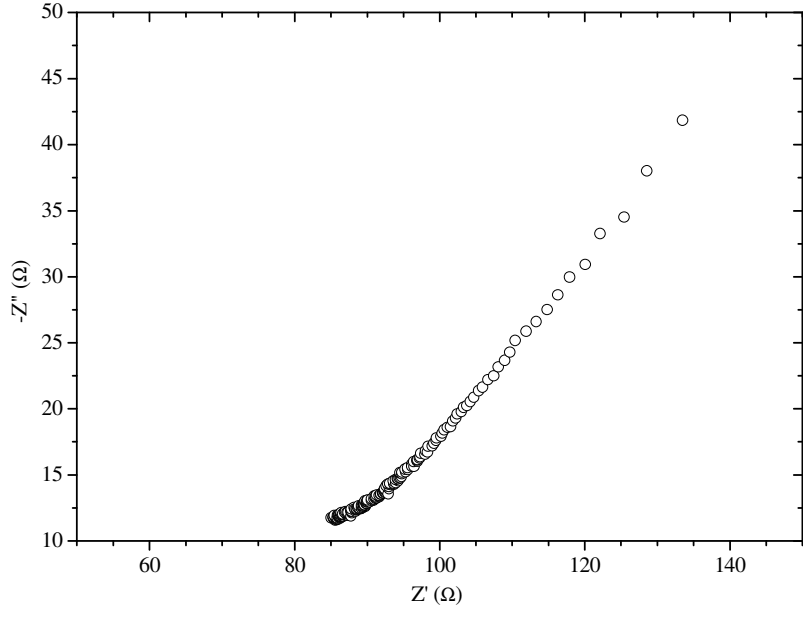
Şekil 6.18’de toplam iç direncin artan akım ile birlikte küçük akım değerleri için keskin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Akım değerleri arttıkça iç direnç değerinin sabit bir değere yaklaşacağı söylenebilir. Literatüre bakıldığında belli bir süre sabit kaldığı ve daha büyük akım değerlerinde ise iç direncin hızlıca arttığı söylenmektedir. Bu deneyde yüksek akım değerlerine ulaşamadığından bu artışı gözlemek mümkün olmamıştır.



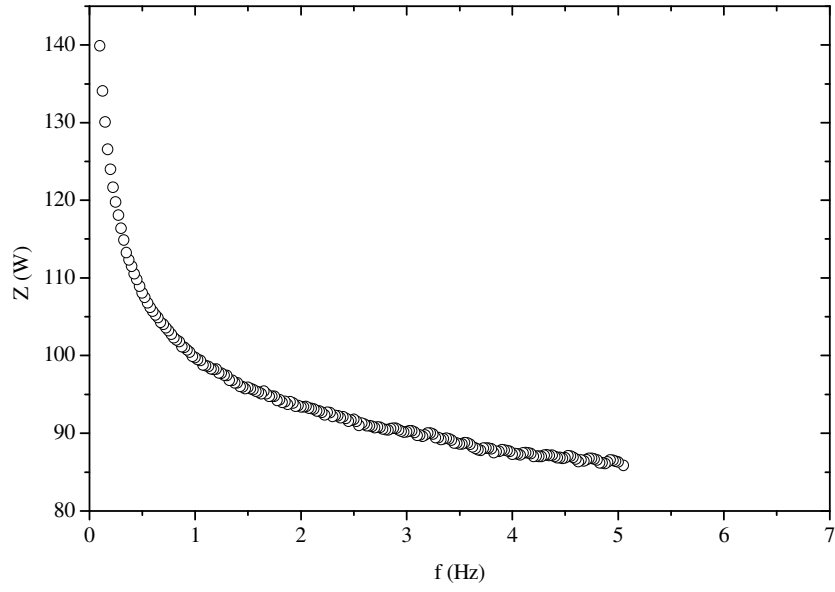
Şekil 6.18 İç direnç değerinin akım fonksiyonu olarak değişimi

Her iki grafikte incelendiğinde elde edilen sonuçların henüz yüksek akım değerlerine ulaşamamasına rağmen literatür ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ölçülen değerler şu an yüksek değerlere ulaşmasada, ham atık su yani herhangi bir zenginleştirilme yapılmamış atık su için elde edilebilecek iyi değerler olduğu söylenebilir.

Elektrokimyasal empedans ölçümleri 0.1- 100 Hz aralığında, 10 Ω dış direnç değerinde ve o anda ölçülen limit akım değeri kullanılarak yapılmıştır. Aşağıda verilen Nyquist eğrisinden şu anda difüzyon etkilerinin gözlenemediği görülmektedir (Şekil 6.19). Henüz beklenen yarım daire tam olarak kapanmamıştır. Bu nedenle şu anda bir eşdeğer devreye fit etmek doğru değildir. Zsimpwin yazılımı kullanılarak yapılan çalışmalarda bu eğrinin şu anda birbirine benzer ve deney sistemi için anlamlı bir kaç devreye uygun olduğu görülmüştür. Bu nedenle, daha doğru bir sonuç elde edilebilmesi için fit işleminin yapılması amacıyla bir süre daha beklenmesi ve yeni ölçümler alınması gerekli görülmüştür. Yine de Nyquist ve Bode grafikleri üzerinden yorum yapılması gerekirse, solüsyon direncinin veya ohmik direncin 85 Ω civarında, tüm MYH için toplam direncinde 135 Ω civarında olduğu ve yük transfer direncininde 50 Ω civarında gözlemlendiği söylenebilir. Yük transfer direnci, bakteri ile elektrot arasındaki yük transferi ile ilgilidir. Yük transferi direncinin düşürülmesi ile bakteri- elektrot arasındaki yük transferi iyileştirilir ve oksijen redüksiyon reaksiyon miktarı da arttırılabilir.



Şekil 6.19 Tüm yakıt hücresi üzerinden Nyquist eğrisi



Şekil 6.20 Tüm yakıt hücresi üzerinden Bode eğrisi

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ve literatürde elde edilen değerler Çizelge 6.4'de gösterilmiştir. Nimje vd. [54] iki bölmeli MYH'de pH'nın elektrik üretimine etkisini incelemiş olup maksimum güç yoğunluğunu pH 7.4'de 42 mW/m² olarak elde etmiş, Min vd. [55] iki bölmeli düz plaka şeklinde tasarladığı MYH'de evsel atıksulardan elektrik üretimini incelemiş, HBS 2 günde maksimum 63 mW/m², Liu vd. [56] ise pleksiglastan yaptığı silindir şeklindeki MYH'de HBS 6 saat gibi kısa sürede evsel atıksudan 26 mW/m² güç yoğunluğu elde etmiştir. Bu tez çalışmasındaki en yüksek elektrik üretimi ise UM²FC'de elde edilmiş olup, elde edilen değerlerin literatürdeki değerlere yakın ve daha da arttırılması ihtiyacının olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.4 MYH ile yapılan çalışmalar

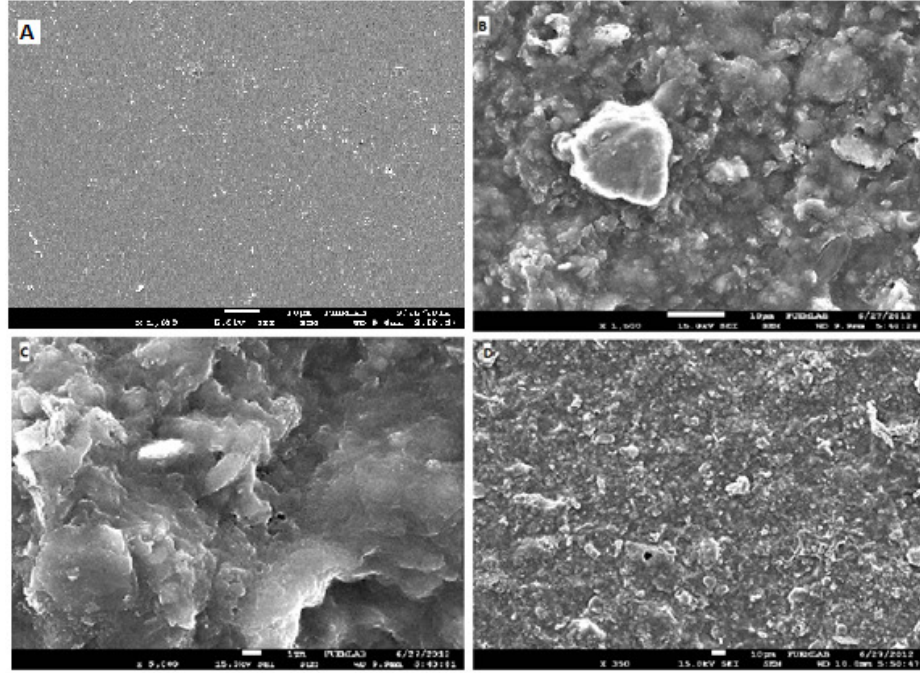
MYH	Atıksu	Özellik	Güç Yoğunluğu	Referans
İki Bölmeli	Evsel Atıksu	Ti-TiO ₂ -Nafion	16 mW/m ²	Bu çalışma
İki Bölmeli	Evsel Atıksu	Ti-TiO ₂ -Ultrex	5 mW/m ²	Bu çalışma
İki Bölmeli	Evsel Atıksu	Karbon Kağıt-Nafion	14 mW/m ²	Bu çalışma
İki Bölmeli	Evsel Atıksu	Karbon Kağıt-Ultrex	2 mW/m ²	Bu çalışma
UM ² FC	Evsel Atıksu	Tübular	35 mW/m ²	Bu çalışma
İki Bölmeli	Evsel Atıksu	Karbon Kumaş-PEM	42 mW/m ²	54
İki Bölmeli Plaka	Evsel Atıksu	Karbon Kağıt-Nafion	63 mW/m ²	55
SCMFC	Evsel Atıksu	Tübular	26 mW/m ²	56
Tek Bölmeli	Evsel Atıksu	Karbon Kağıt-Nafion	28 mW/m ²	57

6.5 SEM Görüntüleri ve EDX Sonuçları

Yapılan çalışmada kullanılan membranların yüzeylerinden SEM görüntüleri alınmıştır, ayrıca EDX analizleri yapılarak membran ve elektrot yüzeyinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi amaçlanmıştır. Yapılan EDX analizinde noktasal ve bölgesel analizler uygulanmış membran ve elektrot yüzeyindeki oluşum incelenmiştir.

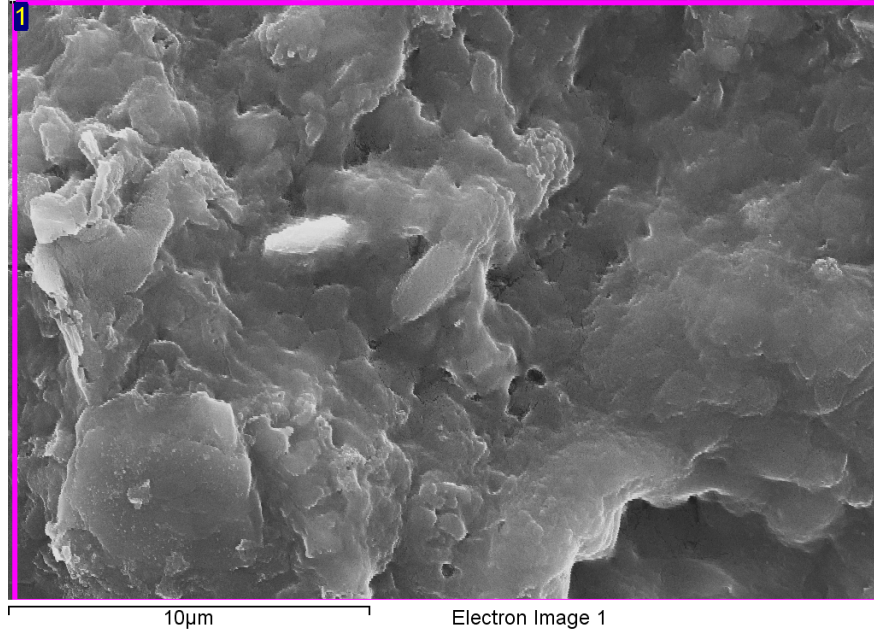
6.5.1 Nafion-117 Membranı SEM ve EDX Sonuçları

Evsel çalışmasında kullanılan nafion membranının SEM görüntüsü Şekil 6.21’de verilmiştir. Membran yüzeyinde organik yapı ve mikroorganizmaların mevcut olduğu tespit edilmiştir.

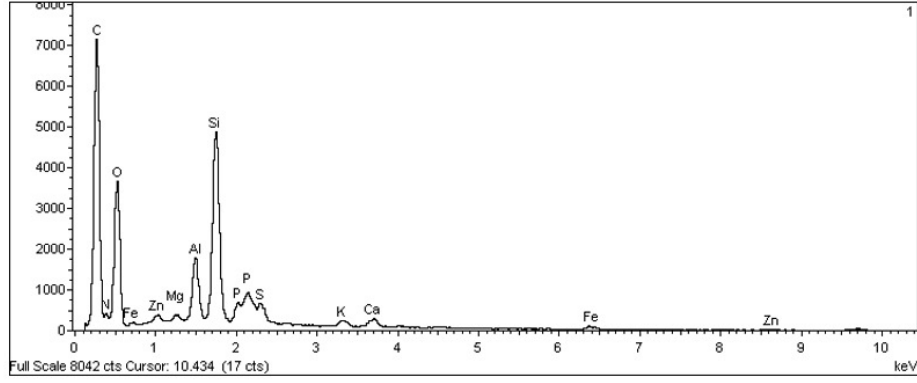


Şekil 6.21 Nafion 117 membranının SEM görüntüleri

Nafion membranının yüzeyinde iki farklı bölgede EDX analizi yapılmıştır. 1. EDX sonuçlarında (Şekil 6.23) çoğunluğu oluşturan elementler ve yüzdeleri; % 47,59 C (W/W), % 30,46 O (W/W), %7,70 N (W/W) şeklindedir.



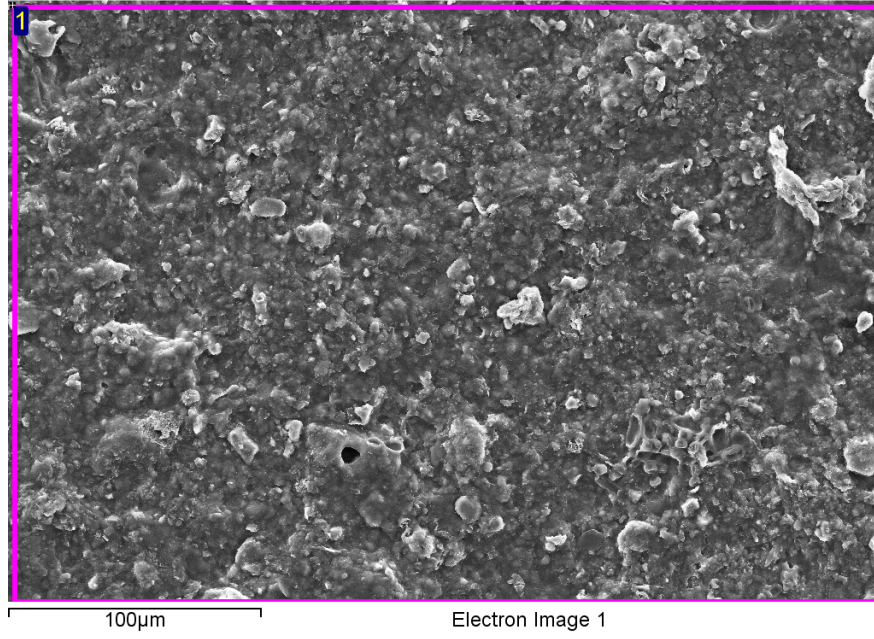
Şekil 6.22 Nafion 117 membranının SEM görüntüsü (1:EDX alınan bölgeler)



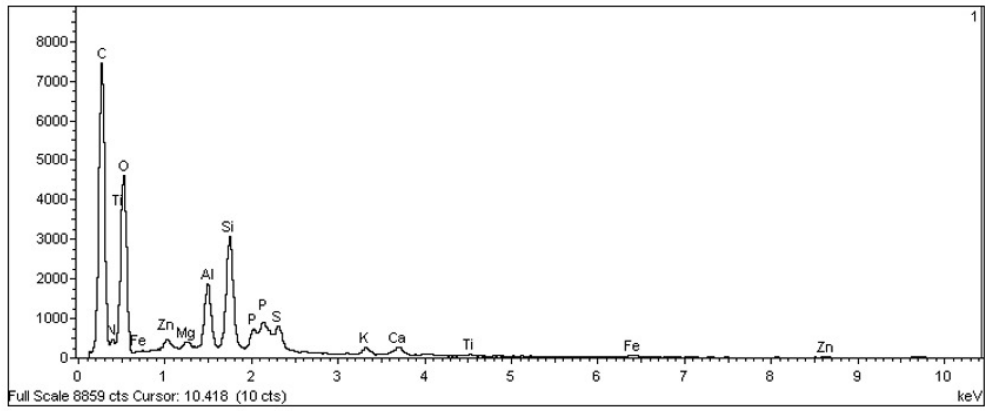
Element	Weight %	Atomic %
C K	47.59	57.56
N K	7.70	7.99
O K	30.46	27.66
Mg K	0.26	0.15
Al K	2.31	1.24
Si K	7.97	4.12
P K	0.37	0.17
S K	0.61	0.28
K K	0.52	0.19
Ca K	0.71	0.26
Fe K	0.85	0.22
Zn L	0.65	0.14
Totals	100.00	

Şekil 6.23 Nafion 117 membranının EDX sonuçları

2. EDX (Şekil 6.25) sonuçlarında çoğunluğu oluşturan elementler ve yüzdeleri ise; %47,23 C (W/W), % 37,20 O (W/W), % 3,14 N (W/W) olarak tespit edilmiştir. Membran yapısındaki eksi yüklü sülfon gruplarından dolayı pozitif yüklü iyonların membran yüzeyinde birikime yol açtığı görülmektedir.



Şekil 6.24 Nafion 117 membranın SEM görüntüsü (1:EDX alınan bölgeler)

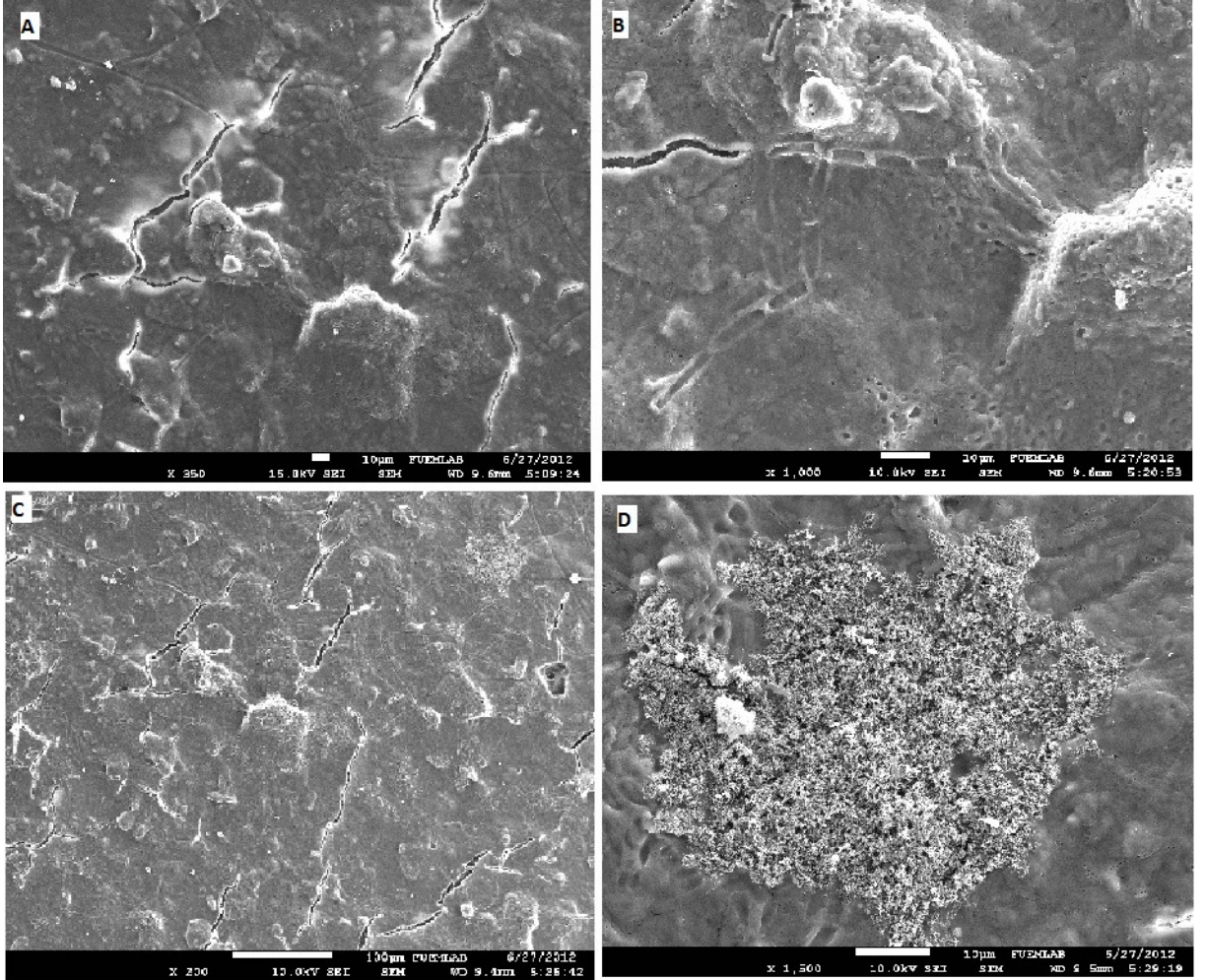


Element	Weight %	Atomic%
C K	47.23	57.18
N K	3.14	3.26
O K	37.20	33.81
Mg K	0.32	0.19
Al K	2.61	1.41
Si K	5.00	2.59
P K	0.48	0.22
S K	0.96	0.43
K K	0.57	0.21
Ca K	0.75	0.27
Ti K	0.19	0.06
Fe K	0.61	0.16
Zn L	0.94	0.21
Totals	100.00	

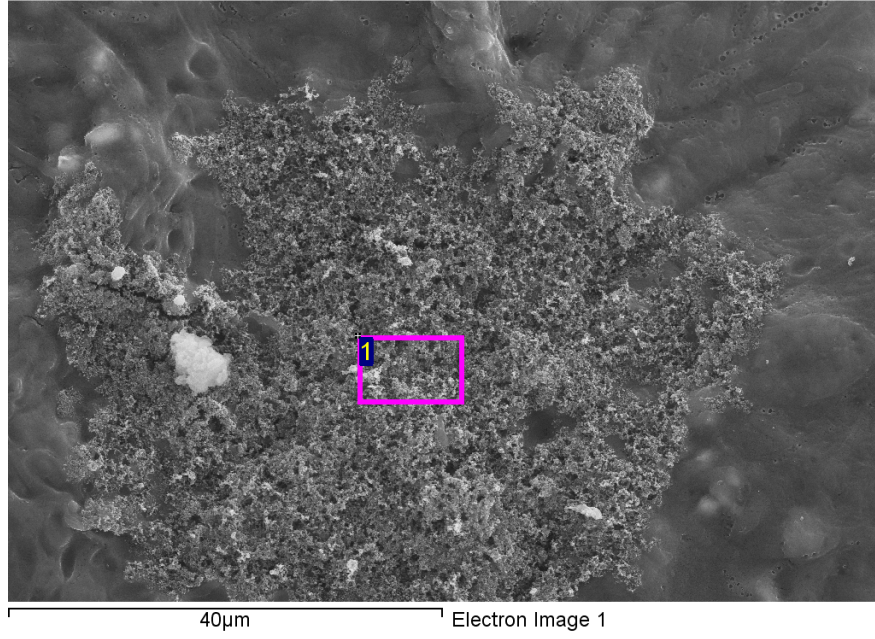
Şekil 6.25 Nafion 117 membranın EDX sonuçları

6.5.2 Ultrex CMI-7000 Membranı SEM ve EDX Sonuçları

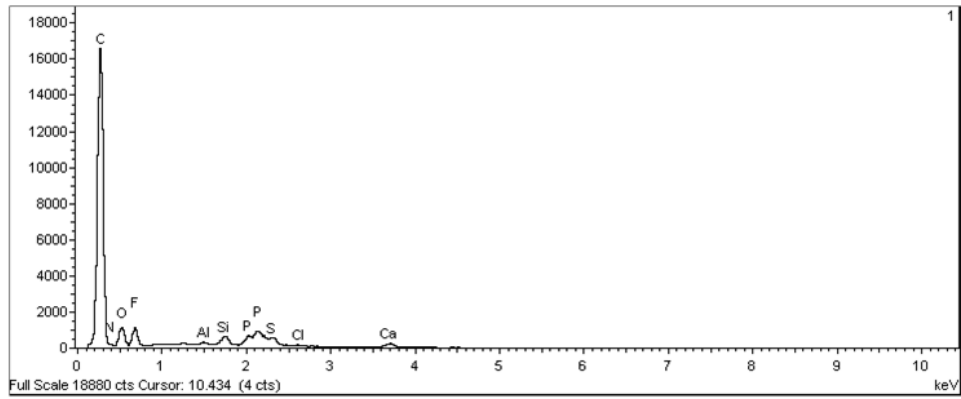
Eysel çalışmasında kullanılan Ultrex membranının SEM görüntüsü Şekil 6.26'da verilmiştir. Membran yüzeyinde organik yapı inorganik yapıların mevcut olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.26 Ultrex CMI-7000 membranının SEM görüntüleri



Şekil 6.27 Ultrex CMI-7000 membranın SEM görüntüsü (1: EDX alınan bölgeler)



Element	Weight %	Atomic%
C K	70.44	77.33
N K	5.84	5.49
O K	11.77	9.70
F K	9.11	6.33
Al K	0.17	0.09
Si K	0.79	0.37
P K	0.34	0.14
S K	0.49	0.20
Cl K	0.19	0.07
Ca K	0.86	0.28
Totals	100.00	

Şekil 6.28 Ultrex CMI-7000 membranının EDX sonuçları

Ultreks membran yüzeyinden alınan EDX sonuçlarına göre membran yüzeyindeki kek tabakasının çoğunluğu oluşturan elementler ve yüzdeleri; % 70,44 C (W/W), % 11,77 O (W/W), %9,11 F (W/W) şeklindedir (Şekil 6.28).

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında iki farklı MYH reaktörü kullanılarak evsel atıksulardan elektrik enerjisi üretimi incelenmiştir. İki bölmeli MYH ile yapılan çalışmadan optimum membran/elektrot malzemesi araştırılmış, UM²FC ile yapılan çalışmada ise membran sistemlerinin en büyük problemlerinden olan konsantre akımından elektrik enerjisi üretimi incelenmiştir. Yapılan çalışmaların sonucu aşağıda verilmiştir.

Ham evsel atıksu ile beslenen iki bölmeli MYH reaktöründe elektrot malzemesi olarak Ti-TiO₂ ve karbon kağıt, proton değiştirici membran olarak Nafion-117 ve Ultrex-CMI-7000 membranları kullanılarak Ti-TiO₂-Nafion, Ti-TiO₂-Ultrex, Karbon Kağıt-Nafion ve Karbon Kağıt-Ultrex elektrot/membran çiftleri oluşturulmuştur. Farklı HBS'nin kullanıldığı bu çalışmada tüm elektrot/membran çiftlerinde optimum HBS 1 gün olarak bulunmuştur. HBS 1 günde Ti-TiO₂-Nafion çiftinde, en yüksek akım ve güç yoğunluğu elde edilmiştir ve optimum elektrot/membran çifti olarak Ti-TiO₂-Nafion seçilmiştir. Sırasıyla elde edilen maksimum akım ve güç yoğunlukları Ti-TiO₂-Nafion için sırasıyla 1385 mA/m² ve 16 mW/m², Ti-TiO₂-Ultrex için 750 mA/m² ve 5 mW/m², Karbon Kağıt-Nafion için 1320 mA/m² ve 14 mW/m², Karbon Kağıt-Ultrex için ise 480 mA/m² ve 2 mW/m²'dir. KOİ giderim verimleri ise üretilen elektrik enerjisi ile orantılı olarak en yüksek Ti-TiO₂-Nafion çiftinde, %78 KOİ giderimi gerçekleşmiştir. Ardından %74 KOİ giderimi ile Karbon Kağıt-Nafion gelmiştir. Sonuçlar incelendiğinde elektrot malzemesinin etkisinden ziyade proton değiştirici membranın etkisinin daha çok olduğu, Nafion-117 membranının elektrik üretiminde Ultrex membranından daha iyi olduğu görülmüştür.

UM²FC ile yapılan çalışmada ham evsel atıksu membran sisteminde %25 ve %50 konsantre edilmiştir ve önceki çalışmada belirlenen optimum HBS 1 günde devreye

alınmıştır. Polarizasyon eğrilerinin incelenmesinden sonra maksimum güç yoğunluğunun %50 konsantre ile beslendiğinde 35 mW/m², KOİ gideriminin ise %67 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan elektrokimyasal analizler (Nyquist ve Bode) neticesinde solüsyon direncinin veya ohmik direncin 85 Ω civarında, tüm MYH için toplam direncinde 135 Ω civarında olduğu ve yük transfer direncininde 50 Ω civarında olduğu gözlemlenmiştir.

Çalışmada kullanılan membranları SEM ve EDX analizleri yapılmış olup, SEM görüntülerinde membran yüzeylerinde organik yapı ve mikroorganizmaların mevcut olduğu tespit edilmiştir.

Bu tez çalışması neticesinde, gelecekte artan enerji ihtiyacını karşılayabilecek sürdürülebilir teknolojiler arasında yer MYH'lerin elektrik üretiminde besin olarak atıksuları kullanması, elektrik üretimi esnasında da atıksu arıtımını gerçekleştirmesindeki becerisinden dolayı gelecekte yapılacak çalışmaların daha verimli ve uygun maliyetli reaktör tasarımı ve malzemeleri araştırmaya yönelik olması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- 1) Potter, M.C., (1911). "Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds", Royal Society (Formerly Proceedings of the Royal Society) B, 84: 260-276
- 2) Rhoads, A.N., A microbial fuel cell using biomineralized manganese oxides as a cathodic reactant, <http://scholarworks.montana.edu/xmlui/handle/1/2125>, 2005
- 3) Öztürk, İ., Timur, H. ve Koşkan, U., (2005). "Atıksu Arıtımının Esasları Eysel, Endüstriyel Atıksu Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü", Ders Notu.
- 4) Ghangrekar, M.M. ve Shinde, V.B., (2007). "Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production", Bioresour. Techno., 98: 2879-2885.
- 5) Du, Z., Li, H. ve Gu, T., (2007). " A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy", Biotechnology Advances, 25: 464-482.
- 6) Liu, M., Yuan, Y., Zhang, L., Zhuang, L., Zhou, S. ve Ni, J., (2010). "Bioelectricity Generation by a Gram-Positive Corynebacterium sp. Strain MFCO3 under Alkaline Condition in Microbial Fuel Cells", Bioresource Technology, 101: 1807–1811.
- 7) Logan, B.E., (2008). Microbial Fuel Cells, John Wiley& Sons, New York.
- 8) Antonopoulou, G., Stamatelatou, K., Bebelis, S. ve Lyberatos, G., (2010). "Electricity generation from synthetic substrates and cheese whey using a two chamber microbial fuel cell", Biochemical Engineering Journal, 50: 10-15.

- 9) Ahn, Y. ve Logan, B.E., (2010). "Effectiveness of Domestic Wastewater Treatment Using Microbial Fuel Cells at Ambient and Mesophilic Temperatures", *Bioresource Technology*, 101: 469-475.
- 10) Özkaya, B., Karadağ, D., Akoğlu, B., Acı, G., Taskan, E. ve Hasar, H., (2010). "Electricity Generation in MYH Using Selective Membrane", IWA Regional Conference and Exhibition, 18-22 October 2010 on Membrane Technology & Water Reuse Istanbul-Turkey.
- 11) Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W. ve Rabaey, K., (2006). "Microbial fuel cells: methodology and technology", *Environmental Science and Technology*, 40: 5181-5189.
- 12) Lu, N., Zhou, S.G., Zhuang, L., Zhang, J.T. ve Ni, J.R., (2009). "Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology", *Biochemical Engineering Journal*, 43: 246-251.
- 13) Monier, J.M., Niard, L., Haddour, N., Allard, B. ve Buret, F., (2008). "Microbial Fuel Cells: from biomass (waste) to electricity", *Electrotechnical Conference, MELECON 2008, The 14th IEEE Mediterranean*.
- 14) Li, W.W., Sheng, G.P., Liu, X.W. ve Yu, H.Q., (2011). "Recent Advances in The Separators for Microbial Fuel Cells", *Bioresource Technology*, 102: 244-252.
- 15) Ter Heijne, A, Hamelers, H.V.M., Wilde, V., Rozendal, R.R. ve 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.
- 16) Liu, H. ve Logan, B.E., (2004). "Electricity generation using an air-cathode single chamber MYH in the presence and absence of a proton exchange membrane", *Environmental Science&Technology*, 38: 4040-4046.
- 17) Park, D.H. ve Zeikus, J.G., (2002). "Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using *Shewanella putrefaciens*", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 59: 58-61.
- 18) Fitzgeralda, L.A., Petersenb, E.R., Grossc, B.J., Sotod, C.M., Ringeisena, B.R., El-Naggarc, M.Y. ve Biffingera, J.C., (2012). "Aggrandizing power output from

- Shewanella oneidensis* MR-1 microbial fuel cells using calcium chloride”, *Biosensors and Bioelectronics*, 31: 492– 498.
- 19) Min, B., Kim, J.R., Oh, S.E., Regan, J.M. ve Logan, B.E., (2005). “Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells”, *Water Research*, 39: 4961-4968.
 - 20) 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: 942-952.
 - 21) Aelterman, P., Rabaey, K., Pham, H.T., Boon, N. ve Verstraete, W., (2006). “Continuous Electricity Generation at High Voltages and Currents Using Stacked Microbial Fuel Cells”, *Environmental Science and Technology*, 40: 3388-3394.
 - 22) Finkelstein, D.A., Tender, L.M. ve Zeikus, J.G., (2006). “Effect of electrode potential on electrode-reducing microbiota”, *Environmental Science and Technology*, 40: 6990–6995.
 - 23) Bond, D.R. ve Lovely, D.R., (2003). “Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes” *Appl. Environ. Microbiol.*, 69: 1548-1555
 - 24) Cheng, S., Liu, H. ve Logan, B.E., (2006). “Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure” *Electrochem. Commun.*, 8: 489-494.
 - 25) Oh, S.E. ve Logan, B.E., (2006). “Proton Exchange Membrane and Electrode Surface Areas as Factors that Affect Power Generation in Microbial Fuel Cells”, *Biotechnological Products and Process Engineering*, 70: 162-169.
 - 26) Ringeisen, B.R., Henderson, E., Wu, P. K., Pietron, J., Ray, R., Little, B., Biffinger, J. C. ve Jones-Meehan, J.M., (2006). “High power density from aminiaturemicrobial fuel cell using *Shewanella oneidensis*”, *Environ. Sci. Technol.*, 40: 2629–2634.
 - 27) Cheng, S., Liu, H. ve Logan, B.E. (2006). “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.
 - 28) Liu, H. ve 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: 4040-4046.

- 29) Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S.D., Verhaege, M. ve Verstraete, W., (2004). "Biofuel Cells Select for Microbial Consortia That Self-Mediate Electron Transfer", *Applied and Environmental Microbiology*, 70: 5373-5382.
- 30) Cheng, S. ve Logan, B.E., (2007). "Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells" *Electrochem. Commun.*, 9: 492-496.
- 31) Kim, J.R., Cheng, S., Oh, S.-E. ve Logan, B.E. (2007). "Power generation using different cation, anion and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells" *Environ. Sci. Technol.*, 41: 1004-1009.
- 32) Cooper, K.R. ve Smith, M. (2006). "Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement" *J. Power Sour.*, 160: 1088-1095.
- 33) Raz, S., Jak, M.J.G., Schoonman, J. ve Reiss, (2002). "Supported mixed-gas fuel cells", *Solid State Ionics*, 149: 335-341.
- 34) Logan, B.E., Cheng, S., Watson, V. ve Estadt, G., (2007). "Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells" *Environ. Sci. Technol.*, 41: 3341-3346.
- 35) Bard, A.J. ve Faulkner, L.R., (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York.
- 36) Larminie, J. ve Dicks, A., (2000). *Fuel cell systems explained*, John Wiley & Sons, Chichester.
- 37) Heilmann, J. ve Logan, B.E., (2006). "Production of electricity from proteins using a single chamber microbial fuel cell", *Water Environ. Res.*, 78: 531-537.
- 38) Aelterman, P., Rabaey, K., Pham, T.H., Boon, N. ve Verstraete, W., (2006). "Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells", *Environ. Sci. Technol.*, 40: 3388-3394.
- 39) Menicucci, J.H., Beyenal, H., Marsili, E., Veluchamy, R.A., Demir, G. ve Lewandowski, Z., (2006). "Procedure for determining maximum sustainable power generated by microbial fuel cells", *Environ. Sci. Technol.*, 40: 1062-1068.
- 40) Bockris, J.O'M., Reddy, A.K.N. ve Gamboa-Aldeco, M., (2000). *Modern Electrochemistry: Fundamentals of Electrode Processes* 2nd Edition, Kluwer Academic Publishers, New York.

- 41) Kim, J., Zuo, Y., Regan, J.M. ve Logan, B.E., (2007). "Ammonia removal from wastewater enhanced by electricity generation and charge transfer in microbial fuel cells (MFCs)" *Biotechnol. Bioengin.*, Submitted.
- 42) Yuan, Xiao-Zi, Song, C., Wang, H. ve Zhang, J., (2010). *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag London Limited.
- 43) Wang, X., Jin, P., Zhao, H. ve Meng, L., (2007). "Classification of contaminants and treatability evaluation of domestic wastewater" , *Environmental Science and Engineering*, 1: 57-62
- 44) Levine, A.D., Tchobanoglous, G. ve Asano, T., (1985). "Characterization of the Size Distribution of Contaminants in Wastewater: Treatment and Reuse Applications", *J. Water Pollut. Control Fed.*, 5: 57-805.
- 45) Logan, B.E., Wagenseller, G.A., (2000). "Molecular Size Distribution of Dissolved Organic Matter in Wastewater Transformed by Treatment in a Full-Scale Trickling Filter", *Water Environmental Research*, 5: 72-3
- 46) Logan, B.E., (1999). *Environmental Transport Processes*, Wiley and Sons, New York
- 47) Campagna, M., Cakmakci, M., Yaman F.B. ve Ozkaya, B., (2013). "Molecular Weight Distribution of a full-scale landfill leachate treatment by membrane bioreactor and nanofiltration membrane", *Waste Management*
- 48) MUG, Milipore Ultrafiltration Guide, 2012, www.milipore.com, 2007
- 49) Huang, M., Li, Y. ve Gu, G., (2010). "Chemical composition of organic matters in domestic wastewater", *Desalination*, 262: 36-42
- 50) Shon, H.K., Vigneswaran, S. ve Kandasamy, J., "Characteristic of effluent organic matter in wastewater", *Water and Wastewater Treatment Technologies*, Korea
- 51) Hautala, K., Peuravuori, J. ve Pihlaja, K., (2000). "Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses", *Water Res.*, 34: 246–258.
- 52) Kjeldsen, P., Barlaz, M., Rooker, A., Baun, A., Ledin, A. ve Christensen, T., (2002). "Present and long-term composition Of MSW landfill leachate: a review. *Crit. Rev.*", *Environ. Sci. Technol.*, 32: 297–336.

- 53) Yang, L., Sun, B. ve Huang, W., (2010). "Study on removal of organics of different molecular weight by coagulation-membrane filtration process", *Journal of Sustainable Development*, 3: 555-559.
- 54) Nimje V. R., Chen C.-Y., Chen C.-C., Tsai J.-Y., Chen H.-R., Huang Y.-M., Jean J.-S., Chang Y.-F., ve Shih R.-C., (2011). "Microbial fuel cell of *Enterobacter cloacae*: Effect of anodic pH microenvironment on current, power density, internal resistance and electrochemical losses", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 10443-11500.
- 55) Min, B., J. R. Kim, S. Oh, J. M. Regan, ve B. E. Logan, (2005). "Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells", *Water Res.*, 39: 4961-4968.
- 56) Liu, H., Ramnarayanan, R., ve Logan, B.E., (2004). "Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell", *Env. Sci. Technol.*, 38: 2281-2285.
- 57) Liu, H. ve 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", *Environmental Science and Technology.*, 5: 4040-4046.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emre Oğuz KÖROĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 04.07.1989, Kahramanmaraş
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : emreoguzkoroglu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği	Çukurova Üniversitesi	2011
Lise	Fen Bilimleri	Göksun Anadolu Lisesi	2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-2011	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi	Çevre Mühendisliği
2011-Devam Ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi	Çevre Mühendisliği

YAYINLARI

Bildiri

- 2013 Koroglu, E.O., Karluvali, A., Akoğlu, B., Çetinkaya, A., Ozkaya, B., (2013) Production Of Electricity And Wastewater Treatment With Microbial Fuel Cell, İstanbul International Solid Waste, Water and Wastewater (3W) Congress, pp. 290-291
- 2013 Baysoy, D.Y., Ozkaya, B., Koroglu, E.O., Denktas, C., Cakmakci, M., (2013) A New Design with Nested Tubular Electrodes for Development of Microbial Fuel Cells, 5th International Conference, Fundamentals & Development of Fuel Cells (FDFC 2013)
- 2013 Denktas, C., Ozkaya, B., Koroglu, E.O., Baysoy, D.Y., Cakmakci, M., (2013) The Investigation of Physical and Mechanical Properties of Nafion Membranes Used in Multi-tube Microbial Fuel Cell (UM2FC), 5th International Conference, Fundamentals & Development of Fuel Cells (FDFC 2013)
- 2012 Özkaya, B. , Çetinkaya, A. , Köroğlu, E. O. , Karadağ, D. , Çakmakcı, M., (2012) Yeni Geliştirilen Çapraz Akışlı Çoklu Tüp Mikrobiyal Yakıt Hücresi İle Eysel Atıksu Akımından Elektrik Enerjisi Üretimi, YTÜ II.AR-GE PROJE PAZARI-ENERJİ VE ÇEVRE TEKNOLOJİLERİ

Proje

1. "Yeni Geliştirilen Çapraz Akışlı Çoklu Tüp Mikrobiyal Yakıt Hücresi İle Eysel Atıksu Akımından Elektrik Enerjisi Üretimi" 111Y252 nolu TÜBİTAK Projesi,
2. "Mikrobiyal Yakıt Hücresi Teknolojisi İle Bira Endüstrisi Atıksularından Elektrik Enerjisi Üretimi" YTÜ BAP projesi

