

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZEYTİNYAĞI ATIK SULARININ BİYO-HİDROJEN POTANSİYELİNİN
ARAŞTIRILMASI

Leyla MEŞEN SARBAZ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2019

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZEYTİNYAĞI ATIK SULARININ BİYO-HİDROJEN POTANSİYELİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Leyla MEŞEN SARBAZ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2019

Doç. Dr.Mustafa ASLAN danışmanlığında Leyla MEŞEN SARBAZ'ın hazırladığı "Zeytinyağı Atıksularının Biyo-Hidrojen Potansiyelinin Araştırılması" konulu bu çalışma 04/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği /oy çokluğu ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman :Doç.Dr.Mustafa ASLAN.....

Üye : Dr.Öğr.Üyesi .Yakup CUCİ.....

Üye :Doç.Dr.Mehmet Fatih DİLEKOĞLU.....

Bu tezin çevre mühendisliği anabilim dalında yapıldığını ve enstitümüz kurallarına göre düzenlendiğini onaylarım.

Doç.Dr.İsmail HİLALİ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 17036

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZEYTİNYAĞI ATIKSULARININ BİYO-HİDROJEN POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Leyla MEŞEN SARBAZ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Mustafa ASLAN
Yıl: 2019, Sayfa: 93

Alternatif enerji kaynağı günümüzde cazip hale gelmektedir. Bunun için çeşitli kaynaklardan yenilenebilir enerji eldesi sağlanmaya çalışılmaktadır. Bu nedenle farklı biyokütle kaynaklarından alınan (zeytin yağı üretim atıksuyu, zeytin küspesi, evsel atıksu anaerobik çürütücü tankı çıkışı ve maya sanayii aşısı) anaerobik fermantasyon koşulları sağlanıp ve deney düzeneği kurulmuştur. Farklı sıcaklık, pH, ön arıtma koşulları denenmiştir. Böylece zeytinyağı atıksularının biyo hidrojen üretiminde optimum işletme koşulları belirlenmiştir. Aşı biyo kültür olarak anaerobik çürütücü tanklarından alınacak karışık kültür kullanılmıştır. Bu kültür ile biyo hidroje üretimi sağlanmıştır bunun yanı sıra farklı aşı kültürleri ile hidrojen üretimi sağlanmıştır. Çalışmada ayrı ayrı her sanayiden ve arıtma tesisinden alınan örnekler için Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Toplam Katı Madde (TKM), Askıda Katı Madde (TAKM), Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM), Toplam Azot (TN), Toplam Fosfor (TP), yağ gress, Alkanite, VFA, pH parametreleri hesaplanmıştır. Toplam biyogaz ve biyohidrojen analizleri gaz kromatografi cihazı (GC) ile ölçülmüştür. Çalışmada kullanılacak biyokütlerin genel özellikleri belirlenmiş, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, çalışmada kullanılacak aşı çamurun özellikleri, gaz basıncı analizi sonuçları ve sistemin davranışları incelenmiştir. Çalışma sonucunda substrat olarak kullanılan maddelerin farklı konsantrasyonlardaki biyogaz ve biyohidrojen verimleri ölçülerek konsantrasyonun gaz verimi üzerine etkisi tartışılmıştır. Elde edilen verilere göre üç substrat kıyaslandığında en yüksek biyogaz verimi T=Ortam sıcaklığında 15.73 mL/g olarak zeytin küspesinde ölçülmüştür. En yüksek toplam hidrojen verimi zeytinyağı atıksuyunda T=Ortam sıcaklığında 11.15 mL/g olarak ölçülmüştür. pH değerinde ise en yüksek biyogaz değeri zeytin küspesinde pH=6.50 da 17.04 mL/g olarak ölçülmüştür. En yüksek hidrojen verimi ise evsel atıksuda pH =6.0 da 0.15 mL/g olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Biyoenerji, biyokütle, hidrojen üretimi, zeytinyağı üretimi atıksu suyu, anaerobik çürütücü çamuru,

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF BIYOHYDROGEN POTENTIAL OF OLIVE INDUSTRY WASTEWATERS

Leyla MEŞEN SARBAZ

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Environmental Engineering Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa ASLAN
Year: 2019, Page: 93

Alternative energy source is becoming attractive today. For this purpose, renewable energy is being obtained from various sources mechanism was established. Different temperature, pH, pretreatment conditions were tested. This, optimum operating conditions were determined in biohydrogen production of olive oil wastewaters. Mixed culture to be taken from anaerobic digestion tanks was used as a bioculture. As a result, biohydrogen production was provided with this culture and hydrogen production was provided with different vaccine cultures. In the study, chemical oxygen demand (mg/L), total solids (mg/L), volatile solids (mg/L), total suspended solids (mg/L), volatile suspended solids (mg/L), total nitrogen (mg/L), total phosphate (mg/L), pH and Alkalinity (mg CaCO₃/L) parameters will be determined. Gas and volatile fatty acid analyses will be measured through GC. The general characteristics of the biomass to be used in the study were determined, the results obtained from the experimental studies, the properties of the sludge to be used in the study, the results of gas pressure analysis and the behavior of the system were examined. At the end of the study, biogas and biohydrogen yields of the substances used as substrates were measured and the effect of concentration on gas yield was discussed. According to the obtained data, when the three substrates were compared, the highest biogas yield was measured in olive oil as 15,73 mL/ g at ambient temperature. The highest total hydrogen yield was measured in olive oil wastewater as T = 11,15 mL / g at ambient temperature. pH = 6.50' in olive meal was measured as 11,27 mL / g. The highest hydrogen yield was measured as 10,32 mL/ g in pH = 6.0 'in domestic wastewater.

Keywords: Bioenergy, biomass, hydrogen production, olive oil production wastewater, anaerobic digester sludge

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma sűresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandıđım danıŐman hocam sayın Do. Dr. Mustafa Aslan'a saygı ve Őukranlarımı sunarım. Laboratuvar alıŐmalarında sonuların deđerlendirilmesi ve hesaplamalarındaki yardımlarından doktorant Mustafa GŪMŪŐ'e laboratuvar alıŐmalarında yardımını esirgemeyen BűŐra Karaca'ya teŐekkűr ederim. Ayrıca bu sűrete gűsterdikleri sabır ve anlayıŐtan dolayı aileme ve eŐime teŐekkűrű bor bilirim.



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
KISALTMA ve SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLOLAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Biyohidrojen Üretiminde Kullanılan Biyokütle Kaynakları	5
1.2. Biyo -Hidrojen Üretim Teknolojileri	5
1.3. Biyo Hidrojen Üretim Yöntemleri	7
1.3.1. Karanlık Fermantasyon ile Hidrojen Üretimi	7
1.3.2. Foto-fermentatif biyo hidrojen üretimi	11
1.3.3. Foto-biyo hidrojen üretimi	13
1.3.4. Entegre biyo-hidrojen üretim yöntemi	15
2. ZEYTİN KARASULARI	16
2.1. Zeytin Yetiştirilmesi ve Zeytinin Yapısal Özellikleri	16
2.2. Zeytinyağı Üretiminde Oluşan Atıkların Özellikleri	20
2.2.1. Zeytinyağı Atıksuyu	21
2.2.2. Pirina	22
2.3. Zeytinyağı Üretim Prosesleri	23
2.3.1. Geleneksel Prosesi (Kesikli Proses)	24
2.3.2. Sürekli Üretim Prosesi	25
2.3.2.1. Üç Fazlı Sistem	26
2.3.3. Süzme Prosesi	28
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	30
4. MATERYAL ve METOT	37
4.1. Çalışmada Kullanılan Hammadde Kaynakları	37
4.2. Biyokütlenin Fermantasyonu	37
4.2.1. Aşımın Hazırlanması	37
4.2.2. Besi Maddesinin Hazırlanması	38
4.2.3. Fermantasyonun Başlatılması	39
4.3. Analitik Metotlar	42
4.3.1. Toplam katı madde ve toplam uçucu katı madde	42
4.3.2. Toplam Azot ve Toplam Fosfor tayini	43
4.3.3. Toplam azot tayini	44
4.3.4. Toplam fosfor tayini	44
4.3.5. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOI) Tayini	45
4.3.6. Toplam karbonhidrat ve protein analizleri	45
4.3.7. Toplam Biyogaz ve Toplam Biyohidrojen Hacimleri	47
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	49
5.1. Hammadde Kompozisyonu	49
5.2. Sıcaklığın Substrat Konsantrasyonları Üzerindeki Etkisi	49
5.2.1. Substrat konsantrasyonunun zeytinyağı atıksuyu biyogaz üretimi ve	49
hidrojen üretim veriminde sıcaklığın etkisi	49
5.2.2. Substrat konsantrasyonunun zeytin küspesinden biyogaz üretimi ve	52
hidrojen üretim veriminde sıcaklığın etkisi	52
5.2.3. Substrat konsantrasyonunun evsel atıksuyundan biyogaz üretimi ve	56
hidrojen üretim veriminde sıcaklığın etkisi	56
5.2.4. Substrat konsantrasyonunun zeytinyağı atıksuyu miktarına bağlı	58
toplam biyogaz ve hidrojen üretim verimlerinde ph'ın etkisi	58
5.2.5. Substrat konsantrasyonunun evsel atıksu miktarına bağlı toplam	61

biyogaz ve hidrojen üretim verimlerinde ph'ın etkisi.....	61
5.2.6. Substrat konsantrasyonunun zeytin küspesi miktarına bağlı toplam.....	62
biyogaz ve hidrojen üretim verimlerinde ph'ın etkisi.....	62
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	66
6.1. Sonuç.....	66
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	75
EKLER.....	76



KISALTMA ve SİMGELER DİZİNİ

AKM (SS)	Askıda Katı Madde
KOI(COD)	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
NH_4^+	Amonyum
NO_3^-	Nitrat
pH	Fosfat
TCD	Termal İletkenlik detektöre
TKM	Toplam Katı Madde
TN	Toplam Azot
TUKM	Toplam Uçucu Katı Madde
TUOKM	Toplam Uçucu Olmayan Katı Madde
TP	Toplam Fosfor
UKM	Uçucu Katı Madde
UAKM	Uçucu Askıda Katı Madde
Uv	Ultra viyole Işınları
CSTR	Sürekli tam karıştırmalı reaktör
AnMBR	Anaerobik Membran Biyoreaktör
SMP	Çözünmüş Mikrobiyal Ürünleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.Farklı Enerji Kaynaklarından Enerji Dönüşümleri (Anonim,2012)	3
Şekil 1.2. Biyokütle kaynakları (Ültanır, 1996)	5
Şekil 1.3. Katı.sıvı ve gaz yakıtlarının kullanılmasıyla hidrojen üretim yöntemleri (Anonim,	6
Şekil 1.4. Glukoz fermantasyonu ile hiddrojen oluşum yol izi (Tummer ve ark., 2007)	10
Şekil 1.5. Karanlık fermantasyon ile biyohidrojen üretimi (Benemann ve Hallenbeck, 2002)	11
Şekil 1.6. Fotofermantasyon yöntemi ile hidrojen üretimi (Benemann ve Hallenbeck ,2002).....	12
Şekil 1.7. Siyonbakteri ve yeşik alglerden biyohidrojen üretimi a) Doğrudan biyofotoliz b)	14
Şekil 2.1. Zeytinin yapısı (Faostat, 2007)	16
Şekil 2.2. Türkiye'de zeytinin yetiştiği bölgeler	18
Şekil 2.3. Zeytinin üretimi ve akım şeması (Garcia, C., ve ark., 2009).....	24
Şekil 2.4. Kesikli Zeytinyağı üretim Prosesi (Veziroğlu ve ark., 2005)	25
Şekil 2.5. Zeytinyağı üretiminde Kullanılan 3-fazlı üretim Prosesi (Kavaklı, 2002).....	27
Şekil 2.6. İki fazlı yöntemin akım şeması (Wang ve ark., 2009).	27
Şekil 4.1. Hammadde Kaynakları a) zeytin küspesi, b) evsel atıksu (anaerobik çamur	37
Şekil 4.2. Amasya maya sanayiinden anaerobik arıtma tesisi çamur çürütücü tankından.....	38
Şekil 4.3. Hazırlanmış olan besi maddesi.....	39
Şekil 4.4. Hazırlanmış olan numuneler	40
Şekil 4.5. Biyohidrojen üretimi için hazırlanmış maya aşısı çözeltileri.....	40
Şekil 4.6. Çözeltilerin azot gazından geçirilme işlemi	41
Şekil 4.7. Numune şişeleri.....	42
Şekil 4.8. Toplam azot ve fosfor tayini için kullanılan cihaz	43
Şekil 4.9. Seyreltme yapılan numune Örnekleri.....	44
Şekil 4.10. Shimadzu GC-2010 gaz kromatografi cihazı.....	47
Şekil 4.11. a)Gaz Ölçümünde kullanılan 0.5 mikronluk enjektör b) Gaz ölçümü için alınan	48
Şekil 4.12. GC ölçümü için hazırlanan numuneler.....	48
Şekil 5.1. Farklı sıcaklıklarda zeytinyağı atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı hidrojen üretimi	50
Şekil 5.2. Zeytinyağı atıksuyunun farklı sıcaklıklardaki konsantrasyonlarına bağlı olarak elde.....	51
Şekil 5.3. Farklı sıcaklıklardaki zeytinyağı atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı toplam biyogaz	51
Şekil 5.4. Zeytinyağı atıksuyunun farklı sıcaklıklardaki konsantrasyonlarına bağlı olarak elde.....	52
Şekil 5.5. Farklı sıcaklıklarda zeytin küspesi çözeltilerinin zamana bağlı hidrojen üretimi	53
Şekil 5.6. Zeytin Küspesi Farklı sıcaklıklardaki konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen	54
Şekil 5.7. Farklı sıcaklıklardaki zeytin küspesi çözeltilerinin zamana bağlı biyogaz üretii	54
Şekil 5.8. Zeytin Küspesi farklı sıcaklıklardaki konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen	55
Şekil 5.9. Farklı sıcaklıklarda evsel atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı hidrojen üretimi	56
Şekil 5.10. Evsel Atıksuyunun farklı sıcaklıklardaki konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen	57
Şekil 5.11. Farklı sıcaklıklardaki evsel atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı toplam biyogaz.....	57
Şekil 5.12. Farklı sıcaklıklardaki evsel atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı toplam biyogaz hacimleri.....	58
Şekil 5.13. Farklı pH'larda zeytinyağı atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı hidrojen üretimi	59
Şekil 5.14. Farklı pH 'larda zeytinyağı atıksuyu konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen , hidrojen gazı hacimleri	60
Şekil 5.15. Farklı pH'lardaki zeytinyağı atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı toplam biyogaz	60
Şekil 5.16. Farklı pH'larda zeytinyağı atıksuyu konsantrasyonunun toplam biyogaz hacimleri	61
Şekil 5.17. Farklı PH'lardaki evsel atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı toplam hidrojen üretimi	62
Şekil 5.18. Farklı PH'lardaki zeytin küspesi çözeltilerinin zamana bağlı toplam biyogaz üretimi	63

Şekil 5.19. Farklı PH'lardaki Zeytin küspesi çözeltilerinin toplam biyogaz hacimleri	64
Şekil 5.20. Farklı pH'lardaki zeytin küspesi çözeltilerinin zamana bağlı toplam hidrojen üretimi	64
Şekil 5.21. Farklı pH'lardaki Zeytin Küspesi Çözeltilerinin Hidrojen hacimleri	65



TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Hidrojen üretimi teknolojilerinin karşılaştırılması (Holladay ve ark.,2009)	4
Çizelge 1.2. Karanlık fermantasyonla hidrojen üreten mikroorganizma çeşitleri (Vrije ve	7
Çizelge 1.3. Biyohidrojen üretimi için kolaylıkla kullanılabilen biyokütle atıkları (Şentürk ve	10
Çizelge 2.1. Türkiye'nin Ülkelere göre zeytinyağı ihracatı (TUIK)	20
Çizelge 2.2. Zeytinyağı atıksuyu bileşimi (Cheng, ve ark., 2007)	21
Çizelge 2.3. Yakıt olarak kullanılacak Zeytinyağı atıksuyun özellikleri (Gemici, 2002)	21
Çizelge 4.1. Hazırlanan numune şişe sayıları.....	39
Çizelge 4.2. Seyreltme Oranları	43
Çizelge 5.1. Biyohidrojen ve biyogaz üretimi için kullanılan substratların Özelliklikleri	49



1.GİRİŞ

Hızla artan dünya nüfusuna karşılık dünyanın enerji ihtiyacı da hızla artmaktadır bu ihtiyacın geneli kömür, doğal gaz fosil kanakları ve petrolden karşılanmaktadır. Fakat hızla tükenmekte olan fosil yakıtlar, gelecekte dünyanın enerji ihtiyacını karşılamakta yetersiz kalacaktır.

Güneş enerjisi, hidro enerji, jeotermal enerji, rüzgar enerjisi ve biyokütle enerjisi yenilenebilir enerji kaynaklarını oluşturur. Son zamanlarda bu enerji kaynaklarından biyokütle enerjisi ön plana çıkmıştır. Biyokütle enerjisinin avantajı, yaygın ve ucuz maliyetle elde edilebilir olmasıdır. Odun, yağlı tohumlar, karbonhidrat, elyaf ve protein bitkileri, bitkisel artıklar, hayvansal, evsel ve endüstriyel atıklar biyokütle içerisinde değerlendirilmektedir (Erengöz, 2001). Biyokütle kullanılarak enerji elde edilmesinin çeşitli yolları vardır ve en çok dikkat çeken yollardan biri yüksek değerde enerji taşıma kapasitesine sahip hidrojenin biyokütleden üretimidir. Hidrojen, periyodik tabloda ilk ve evrende en çok bulunan (%75 oranında) elementtir. En hafif gazdır. Kokusuz ve renksizdir, doğada serbest halde bulunmaz, diğer elementlerle birleşik haldedir. Temiz yanması ve yüksek enerji taşıyabilme kapasitesinden dolayı çoğu bilim adamlarınca 21. yüzyılın enerjisi olarak kabul edilmektedir (Şentürk ve Büyükgüngör,2010). Hidrojen bir enerji kaynağı değil, enerji taşıyıcısıdır. Yüksek miktarda enerji taşıyabilme kapasitesine sahiptir. Kütle başına verdiği enerji miktarı, fosil yakıtlardan, doğal gazdan ve hatta bazı yenilenebilir enerji kaynaklarından daha yüksektir.

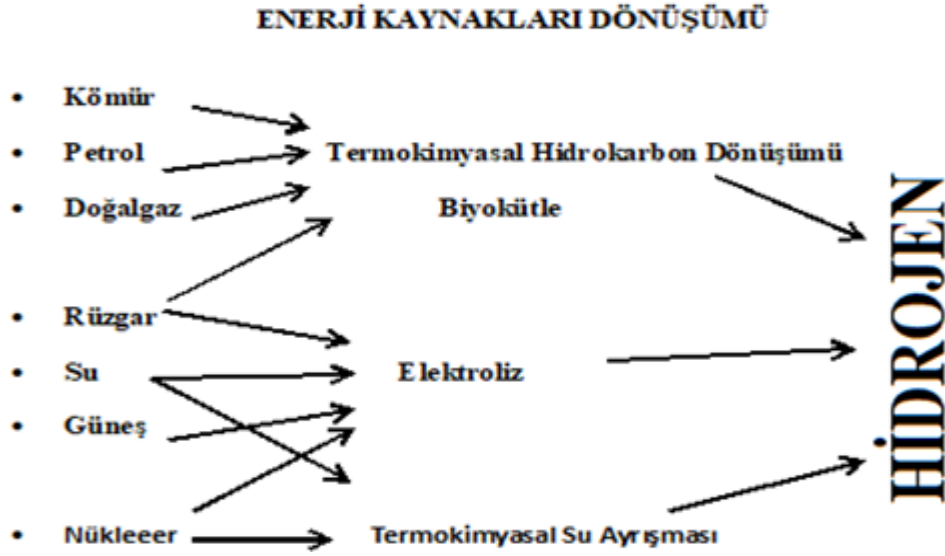
Hidrojenin yanması esnasında doğaya zararlı herhangi bir madde ve kül oluşmaz, yalnızca su buharı oluşur ve bu su buharından tekrar hidrojen elde etmek mümkündür. Hidrojen, petrol ve doğal gaza göre daha yüksek alevlenme sıcaklığına (570°C) sahip olduğundan daha güvenlidir. Hidrojenin üretilmesi ışık enerjisi varlığı yeterlidir. Oysa fosil yakıtların oluşumu için çok uzun bir zaman gereklidir. Hidrojen üretimi organik atıkların enerji olarak geri dönüştürülebilmesini sağlar. Ayrıca hidrojenin biyolojik işlemlerle üretilmesi esnasında elde edilen değerli yan

ürünler maliyet etkin bir işlem oluşumuna katkı sağlar. Hidrojen, ekonomik depolama ve kullanım avantajına sahiptir. Gaz veya sıvı olarak çelik depolarda; gaz olarak metal hidritler, yapay veya doğal zeolitler içinde depolanabilir (Erengözgin, 2001). Hidrojenin ısı veya elektrik olarak günlük kullanımı proton değişim membranlı (PEM) yakıt pilleri ile gerçekleşmektedir. Yakıt pili içerisinde hidrojen gazı elektron kaybederek hidrojen iyonuna dönüşür. Elektronlar elektrik üretiminde kullanılırken; hidrojen iyonları yakıt pilinden geçtikten sonra oksijenle birleşerek su ve ısı enerjisini oluşturur.

Biyohidrojen üretimi ise alternatif bir temiz enerji kaynağı olarak cazip hale gelmektedir. Biyohidrojen farklı biyokütle kaynaklarından (glikoz, nişasta, selüloz evsel ve endüstriyel atıksular şekerlerce zengin bazı bitki türleri gibi) üretilebilir. Atık ve atıksular, özellikle yüksek organik madde içerikli ve şekerlerce zengin zeytinyağı endüstri atıksuları bir biyohidrojen kaynağı olarak değerlendirilebilir. Farklı atık suların biyo-hidrojen potansiyelleri araştırılabilir. Bu amaçla anaerobik karanlık fermantasyon prosesi kullanılabilir. Bu proses kullanılarak araştırmalar yapılmıştır. Genellikle yapılan bu araştırmalar glikoz, nişasta ve saf şekerler üzerinde yapılmıştır. Zeytinyağı atıksularının biyo hidrojen potansiyelinin araştırılması ile ilgili çalışmalar ise sınırlıdır.

Hidrojen Üretim Teknolojilerini Sıralamak Gerekirse;

Hidrojen fosil, nükleer ve yenilebilir kaynaklardan su elektrolizi, doğal gaz reformasyonu, kömür ve biyokütle gazlaştırması, yüksek sıcaklıkta su ayrıştırması, fotoelektroliz ve biyolojik yöntemler gibi farklı uygulamalarla da elde edilebilmektedir.



Şekil 1.1. Farklı Enerji Kaynaklarından Enerji Dönüşümleri (Anonim,2012)

Günümüzde özellikle metan gibi hidrokarbonlardan reformasyon yöntemi ile hidrojen üretilmekle beraber yan ürün olarak açığa çıkan karbondioksitin ve karbonmonoksitin yarattığı çevresel kirlilik önemli bir sorun teşkil etmektedir (Sharma ve ark., 2008; Moriarty ve Honnery, 2009; Ahmed ve ark., 2009). Diğer bir yöntem olan yüksek sıcaklık altında piroliz, hidrokarbonlar, biyokütle ve atıkların kullanımına uygun olması nedeniyle endüstriyel olarak yaygındır. Ancak bugün için bu yöntemin maliyeti doğal gaz reformasyonundan daha yüksektir (Holladay ve ark., 2009; Dufour ve ark., 2009).

Suyun ayrıştırılmasıyla hidrojen elde edilmesi yöntemi ise yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem elektroliz, foto-elektroliz, termoliz (yüksek sıcaklık altında ayrıştırma) ve foto-biyolojik olarak suyun ayrıştırılması gibi farklı alt türleri kapsamaktadır. Ancak bu yöntem fosil yakıtlardan hidrojen elde edilmesine göre daha maliyetli olması nedeniyle geliştirilmeye ihtiyaç duyulmamaktadır (Holladay ve ark., 2009). Sürdürülebilir bir gelişmeye duyulan ihtiyaç ve giderek artan çevresel kaygılar nedeniyle hidrojenin biyolojik yolla üretimi için geliştirilen yöntemler günümüzde giderek önem kazanmaktadır. Biyolojik yolla hidrojen üretim yöntemleri temelde yakıt olarak suyun kullanıldığı fotoliz ve organik maddelerin kullanıldığı fermentasyon olarak sınıflandırılmaktadır (Desmukh ve Boehm, 2008; Rupprecht ve ark., 2006).

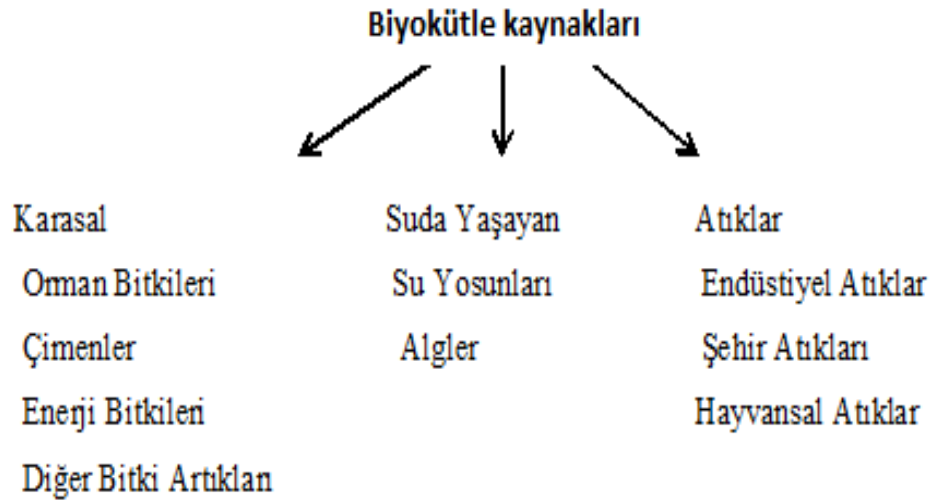
Farklı hidrojen üretim yöntemleri Tablo 1’de özetlenmiştir. Hidrojen üretim yöntemlerinin seçimi coğrafi konum, enerji maliyetleri, ham madde tedariki gibi farklı parametrelere bağlıdır. Özellikle yenilenebilir kaynakların kullanımı fosil kaynakların az olduğu, ham madde tedarik sürecinin maliyeti arttırdığı, insan nüfusunun az olduğu koşullarda tercih edilebilir, ancak uzun vadede yaygın uygulanabilir bir seçenek olabilmesi için daha fazla geliştirilmeye gereksinim duymaktadır. Ancak bu durumda çevreye duyarlı, insanlığın refahına katkıda bulunacak şekilde hidrojenin yaşamın bir parçası haline gelebilmesi bu çalışmaların başarısına bağlı olacaktır (Bauen, 2006; Clark ve Rifkin, 2006; Ball ve Wietcshel, 2009).

Çizelge 1.1. Hidrojen üretimi teknolojilerinin karşılaştırılması (Holladay ve ark.,2009)

Teknoloji	Hammadde	Verim Aşaması	Teknolojinin uygulanma
Su Buharı ile Dönüşüm	Hidrokarbon	70-85	Ticari
Kısmi Oksidasyon	Hidrokarbon	60-75	Ticari
Ototermal Dönüşüm	Hidrokarbon	60-75	Yakın Gelecek
Plazma İle Dönüşüm	Hidrokarbon	9-85	Uzun Dönem
Su fazlı Dönüşüm	Karbonhidrat	35-55	Orta Dönem
Amonyaklı Dönüşüm	Amonyak	-	Uzun Dönem
Gazifikasyon	Biyokütle	35-50	Ticari
Fotoliz	Güneş Işığı+su	0.5	Uzun Dönem
Karanlık Ortam			Uzun
Fermantasyonu	Biyokütle	60-80	Uzun Dönem
Foto Fermantasyon	Biyokütle+Güneş ışığı	0.1	Uzun Dönem
Mikrobiyal Elektroliz			
Hücreci	Biyokütle+Elektrik	78	Uzun Dönem
Alkalın Elektrolizi	Su +Elektrik	50-60	Ticari
PEM Elektrolizi	Su +Elektrik	55-70	Yakın Gelecek
Katı Oksit Elektroliz			
Hücreci	Su+Elektrik+Isı	40-60	Orta Dönem
Termokimyasal Bozulum	Su +Isı	-	Uzun Dönem

1.1. Biyohidrojen Üretiminde Kullanılan Biyokütle Kaynakları

Biyokütle; fosil olmayan biyolojik kökenli organik madde kütlesi olarak adlandırılır. Biyokütlenin kimyasal yapısında karbon (C), hidrojen (H), azot (N) bunlara göre daha az oranlarda alkali, toprak alkali ve ağır metaller içeren atomlar bulunmaktadır. Ana bileşenleri, karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise, biyokütle enerjisi olarak tanımlanır. Başka şekilde ifade etmek gerekirse eğer ; yüzyıllık zamandan daha kısa sürede yenilenebilen karada ve suda yetişen bitkiler ,hayvan artıkları , besin sanayisi ve orman ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler biyokütle olarak tanımlanabilir (Oberberger ve Thek 2004 ; Kumar ve ark., 2009). Çeşitli biyo kütle kaynakları çok çeşitli olmakla beraber genel olarak karasal,su kaynaklı ve atıklar olmak üzere üç farklı kategoride sınıflandırılabilirler. Şekil 1.2'de biyokütle hammaddelerinin sınıflandırılması gösterilmiştir.

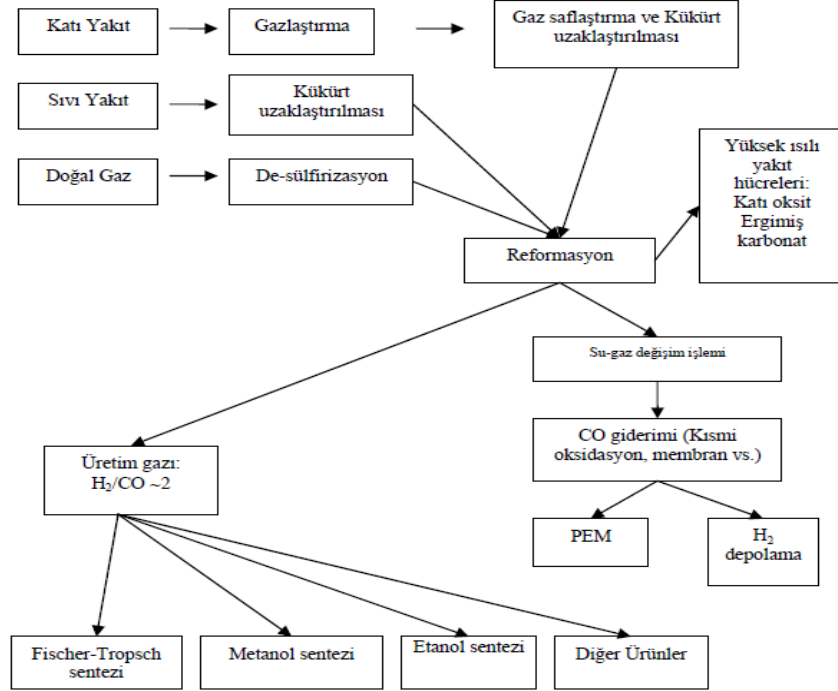


Şekil 1.2. Biyokütle kaynakları (Ültanır, 1996)

1.2. Biyo -Hidrojen Üretim Teknolojileri

Hidorojen, yandığı zaman sadece su üreten ve bildiğimiz tüm yakıtlar içerisinde en yüksek enerji içeriğine sahip (122 Kj/g) dir ve üzerinde en çok araştırma yapılan temiz enerji kaynaklarından (Kadar ve ark., 2004).

Hidrojen dünya üzerinde yoğun olarak bulunmaktadır ve diğer elementlerle kimyasal bağlarla bağlı olarak bulduklarından saf olarak elde edilmesi için ek enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum farklı doğal kaynaklarda hapsolmuş hidrojenin kazanılması için geliştirilen yöntemlerin çeşitlenmesine yol açmıştır (Spiros ve ark., 2003)



Şekil 1.3. Kıta,sıvı ve gaz yakıtlarının kullanılmasıyla hidrojen üretim yöntemleri (Anonim, 2012)

Hidrojen fosil, nükleer ve yenilebilir kaynaklardan su elektrolizi, doğal gaz reformasyonu, kömür ve biyokütle gazlaştırması, yüksek sıcaklıkta su ayrıştırması, fotoelektroliz ve biyolojik yöntemler gibi farklı uygulamalarla da elde edilebilmektedir (Veziroğlu, 2005).

1.3.Biyo Hidrojen Üretim Yöntemleri

1.3.1. Karanlık fermantasyon ile hidrojen üretimi

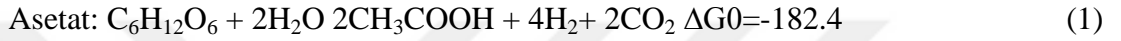
Karanlık fermantasyon, karbonhidratlarca zengin organik substratların ışığa ihtiyaç duyulmaksızın anaerobik ortamda fermantasyon yoluyla biyohidrojene dönüştürülmesidir. Karanlık fermantasyonda karbonhidratça zengin substratlar üzerinde büyüyen bazı alg türleri de kullanılabilmesine rağmen öncelikli olarak anaerobik bakteri kullanılır. Fermantasyon reaksiyonları kullanılan anaerobik fermantatif bakteri türüne bağlı olarak mezofilik (25-40°C), termofilik (40-65°C), aşırı termofilik (65-80°C) ve hipertermofilik (>80°C) sıcaklıklarda gerçekleşebilir (Şentürk ve Büyükgüngör, 2010).Karanlık fermantasyonla hidrojen üreten mikroorganizmalar zorunlu anaeroblar ve fakültatif anaerobik kemohetotroflar, anaerobik bakteriler gibi çok geniş bir çeşitliliğe sahiptir (Das ve Nath, 2004). Karanlık fermantasyonla hidrojen üreten mikroorganizma çeşitleri tablo 2 'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Karanlık fermantasyonla hidrojen üreten mikroorganizma çeşitleri (Vrije ve claassen,2005)

Mikroorganizma Çeşidi		Örnek Türler
Zorunlu Anaeroblar	Klostridya	C.butyricum C.welchii C.Pasteurianum C.Beijerinckii
	Rumen Bakterileri	Ruminococcus albus
	Termofiller	Pyrococcus furius Thermotoga maritima Caldicellulosiruptor Saccharolyticus
	Metanojenler	Methanosarcina Barkeri
Fakültatif anaeroblar	Enterobakteriler	Enterobacter aerogenes E.82005 Enterobacter cloacae ITT-BT 08 Escherichia coli
	Sitrobakteriler	Citrobacter sp.Y19
Aeroblar	Alkalijenler	Alcaligenes eutrophus
	Basiller	B.lichenformis

Karanlık fermantasyon sonucu biyofotolizde olduğu gibi saf H₂ elde edilmez. H₂ ile beraber karbondioksit, metan, hidrojen sülfid gazları ile basit uçucu yağ asitleri ve basit alkoller içeren sıvı metabolitler de üretilir. Karanlık fermantasyonda H₂ ile birlikte başka gazlar da üretildiğinden H₂'nin saflaştırılması için diğer gazlar uzaklaştırılmalıdır.

Karanlık fermantasyonla hidrojen üretiminde meydana gelen asetat ve bütirat yol izinden en yüksek hidrojen üretimi, teorik olarak 4 mol H₂/mol glukoz ile asetat yol izinde gerçekleşir (Reaksiyon 1).

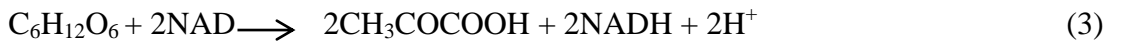


Bütirat yol izinde ise teorik olarak 2 mol H₂ üretilir



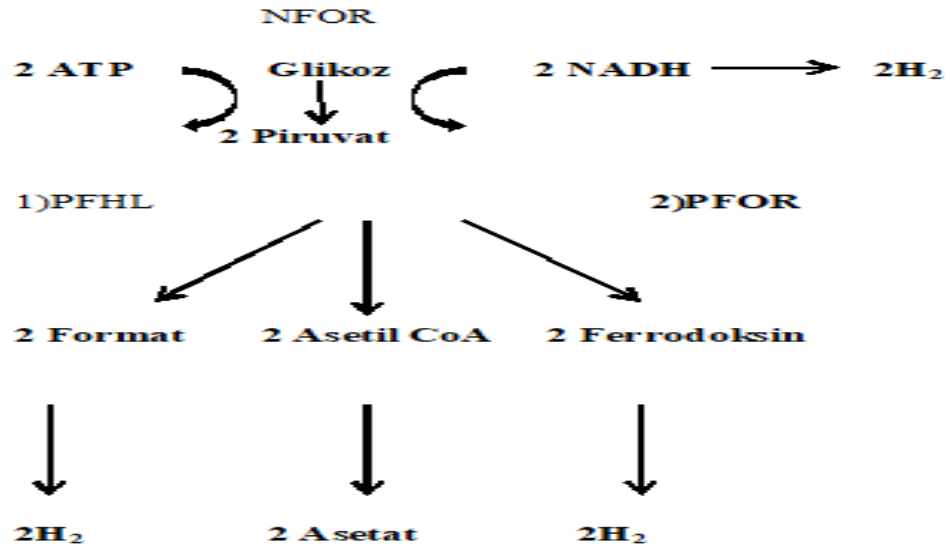
Ancak substratın bir kısmı bakterinin üreme ve gelişmesinde kullanıldığından pratikte teorikte belirtilenden daha az miktarda H₂ üretimi gerçekleşir (Kapdan ve ark., 2009).

Glikoliz yol izinde ise hidrojenaz varlığında öncelikle organik bileşen (glukoz) piruvata indirgenir ve hidrojen üretimi için gerçekleştirilen reaksiyonlar farklı bakteri gruplarının sahip oldukları enzimlere göre farklılıklar gösterir (reaksiyon 3) (Turner ve ark., 2007).



Glukoz Piruvat

E. coli gibi Enterobakterlerde bulunan ve piruvatu formik asite indirgeyen enzim olan piruvat-format hidrojenliaz (PFHL) tarafından gerçekleştirilen reaksiyon 4'de verilmiştir (Benemann ve ark., 2002). Oluşan formik asit daha sonra parçalanarak H₂'i meydana getirir (Reaksiyon 5).



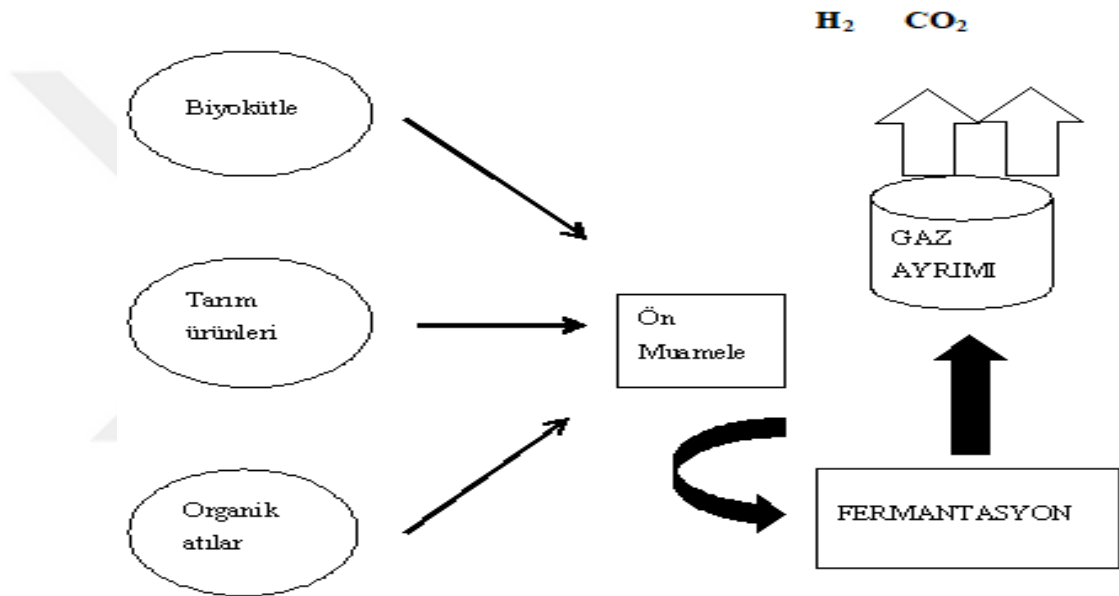
Şekil 1.4. Glukoz fermantasyonu ile hidrojjen oluşum yol izi (Tummer ve ark., 2007)

Karanlık fermantasyonda glukoz, sükröz, maltoz gibi basit şekerler doğrudan substrat olarak kullanılır. Fakat bu substratların maliyeti yüksektir. Bu nedenle karbonhidrat içeriği bol organik atıklardaki nişasta, selüloz gibi polisakkaritler çeşitli ön işlemlerle basit şekerlere parçalanarak bakteri tarafından kullanılır hale getirilir. Böylelikle çeşitli sanayi atıkları ve evsel atıklar biyohidrojen üretiminde değerlendirilir. Çizelge 1,3'de karanlık fermantasyonda kullanılan çeşitli biyokütle atıkları ve bu atıklara uygulanması gereken ön işlemler verilmiştir.

Çizelge 1.3. Biyohidrojen üretimi için kolaylıkla kullanılabilen biyokütle atıkları (Şentürk ve büyükgüngör,2010)

Biyokütle Kaynağı	Kullanımı
Nişasta tarımsal ve Gıda Sanayisi Atığı	Glukz ve Máltoza hidrolize olduktan sonra organik asitlere ve son olarak da hidrojene dönüşür.
Selüloz Tarımsal ve gıda sanayisi Atığı	Lignini uzaklaştırılmış ve ince öğütülmüş olmalıdır.Daha sonra nişasta gibi işleme tabi tutulur.
Karbonhidratça zengin sanayi Atığı	Besin Dengesi ve istenmeyen maddelerin giderimi için ön arıtım gerekebilir.Daha sonra nişasta olarak işlenebilir.
Atık su Arıtım ünitelerinden elde edilen atık çamur	On arıtım Gerekebilir.Organik asitlere ve son olarak hidrojene dönüşür.

Karanlık fermantasyonla hidrojen üretimini etkileyen faktörler; substrat çeşidi, kullanılan bakteri, reaktör tipi, azot ve fosfor, metal iyonu (Fe, Mg), sıcaklık, pH ve hidrojenin kısmi basıncı olarak sayılabilir (Genç, 2009). Karanlık fermantasyonda ışık kaynağına ihtiyaç duyulmaması gün ve gece boyunca sabit olarak hidrojen verimliliği sağlar. Bu yöntemde kullanılan fermantatif bakteriler yüksek hidrojen üretim hızına ve üreme hızına sahiptirler. Substrat olarak atık maddeler kullanılabilir. Karanlık fermantasyonda H₂ ile beraber laktik asit, bütirik asit, asetik asit gibi değerli yan ürünler üretilebilir (Genç, 2009).

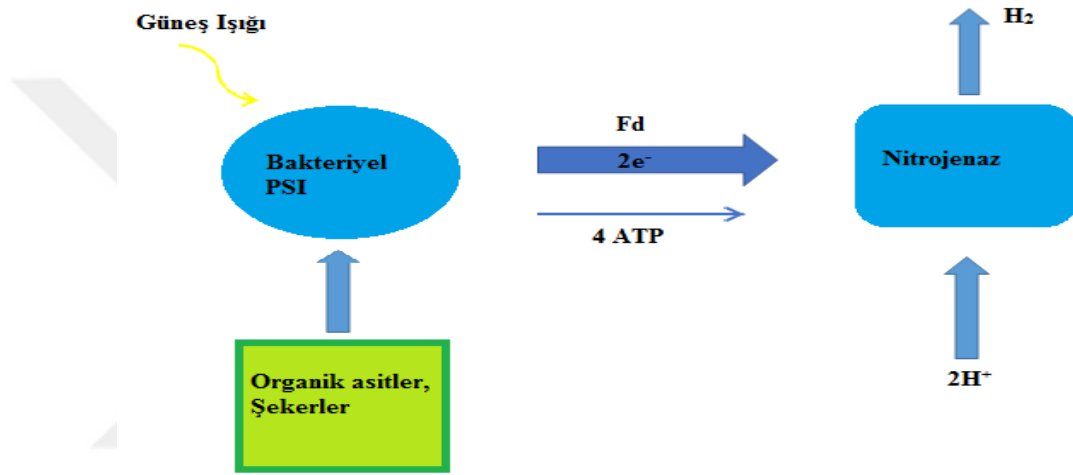


Şekil 1.5. Karanlık fermantasyon ile biyohidrojen üretimi (Benemann ve Hallenbeck, 2002)

1.3.2. Foto-fermentatif biyo hidrojen üretimi

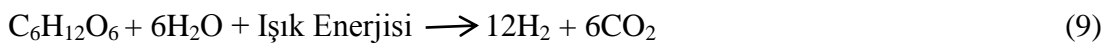
Fotosentetik bakteriler tarafından gerçekleştirilen bir işlemdir. Bu işlemden anaerobik koşullarda fotosentetik pigmentler ışık enerjisini kullanarak organik bileşiklerin parçalanmasını gerçekleştiren reaksiyonları tetiklerler. Temel olarak nitrogenaz ve hidrogenaz enzimlerinin katalizlediği reaksiyonlar olduğu için bu enzimlerin oksijene olan duyarlılığı nedeniyle hidrojen veriminde değişiklik gözlenebilir. Bu nedenle ortamın anaerobik tutulması gerekliliği özellikle büyük ölçekte önemli bir ek maliyet getirmektedir.

Ayrıca ışık dönüşümlerinin düşük verimlerle gerçekleşmesi elde edilen hidrojenin miktarının diğer endüstriyel ölçekte uygulanan yöntemlere göre çok az oluşu önemli bir dezavantajdır. Ancak günümüzde oksijene dirençli yeni türlerin genetik olarak geliştirilmeye çalışılması, yeni teknolojiler ile daha verimli ışık kullanımı, farklı üretim yöntemlerinin uygulanması gibi gelişmeler sayesinde bu yöntemde bir alternatif olabileceği görülmüştür (Hallenbeck ve Benemann, 2002; Asada ve Miyake, 1999; Esper ve ark., 2006).

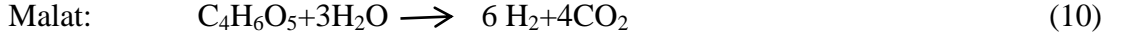


Şekil 1.6. Fotofermantasyon yöntemi ile hidrojen üretimi (Benemann ve Hallenbeck ,2002)

Fotofermantasyon yapan mikroorganizmaların fotosistem II'leri yoktur. Bu nedenle suyu etkin olarak parçalayamazlar ve bunun sonucunda oksijen üretemezler. Böylelikle hidrojen üretiminde ihtiyaç duyulan anaerobik ortamın sürekliliği sağlanır (Genç, 2009). Bu mikroorganizmalar substrat olarak basit şekerler ve organik asitleri kullanma yeteneğine sahiptirler. Şekerden fotofermantasyonla hidrojen üretimi reaksiyonu Reaksiyon 9'da verilmiştir.



Fotofermantasyonda substrat olarak kullanılan organik asitlerin, hidrojen üretim reaksiyonları ve teorik olarak hidrojen üretim miktarları birbirinden farklıdır:

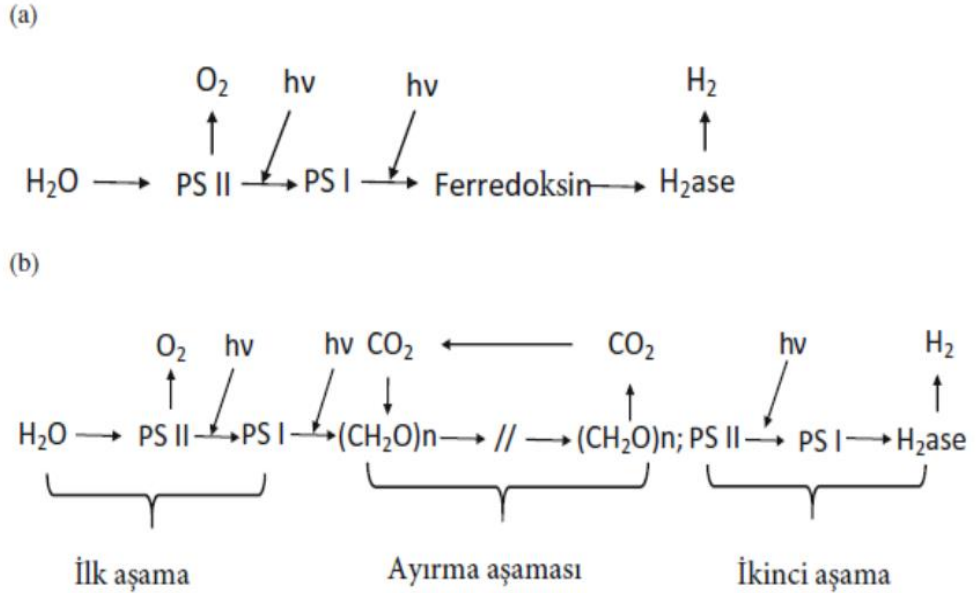


1.3.3. Foto-biyo hidrojen üretimi

Temelde hidrogenaz ve nitrogenaz enzimleri aracılığıyla gerçekleşen reaksiyonlar yardımıyla hidrojen üretim sürecidir. Mikroalgler ve siyanobakteriler tarafından hidrogenaz enzimi katalizörlüğünde güneşten alınan enerjiyle suyun doğrudan hidrojeneye kadar parçalanması izlenebilecek birinci yoldur. Bu yolla, hidrojen üretimi sadece su ve gün ışığı eşliğinde ve karbondioksit açığa çıkarmadan gerçekleşebildiği için diğer üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında oldukça dikkat çekmektedir.

Ancak özellikle kullanılan hidrogenazın oksijene olan duyarlılığı nedeniyle süreç içerisinde eş zamanlı açığa çıkan oksijen verim kayıplarına neden olmaktadır. Oksijenden korunmak için absorblayıcı ajanların kullanımı, gaz giderim sistemlerinin eklenmesi gibi ek işlemlerin ise özellikle ölçek büyütme çalışmalarında gözlenen kullanım güçlüğü ve verim düşüşleri bu yöntemin başlıca sakıncalarıdır. Günümüzde, helyum eklemesi ile sistemde üretilen gazların sistemden uzaklaştırılması ile oksijenin inhibisyonuna olanak vermeden hidrojenin ayrıştırılması gerçekleştirilebilmektedir. Diğer bir yöntemde ise oksijenin hidrojen ile eş zamanlı üretiminin engellendiği iki basamaklı işlem ile önce oksijenin üretim mekanizmasının kimyasallar veya besin kısıtlı ortamları kullanılarak kilitlenmesi ve sonra hidrojen üretimine geçilmesi gibi uygulamalar sayesinde bu yöntem gelecek vaad etmektedir (Pinto ve ark., 2002; Esper ve ark., 2006; Melis, 2002).

Bir diğer yol da azot fikse edebilen fotoheterotrofik bakterilerin veya siyanobakterilerin nitrogenaz enzimi ve ışık enerjisi ile organik substratların hidrojene parçalanmasıdır. Nitrogenaz enziminin oksijene olan duyarlılığı ve ortamda bulunan fazla azotun negatif etkisi üretim veriminde önemli bir rol oynar. Nitrogenazın hidrogenaza göre daha fazla enerjiye ihtiyaç duyması fotokimyasal olarak kullanılan ATP enerjisinin hidrojene dönüşüm veriminde kayıplara neden olmaktadır. Bu durum sadece ışık enerjisine destek olarak organik asitlerinde kullanılmasını gerekli kılabilir. Fotoheterotrofiklerin, fotoototrofik canlılara göre ışık spektrumunun daha geniş bir bölümünü kullanma yeteneklerine karşı ışık şiddetine daha hassas olmaları verim problemleri yaratmaktadır. Bu nedenlerle kullanılacak sistemlerin anaerobik ortam koşullarını sağlaması, azot kısıt ortam kullanılması gerekliliği, uygun ışık şiddetinin sağlanması ölçek büyütme işlemlerinde dikkat edilmesi gereken hususlardır. Ancak bu yöntem sırasında oksijen açığa çıkmaması önemli bir üstünlüktür. Diğer bir avantajda, fotofermentatif yöntemde sorun olan, hidrojenin kısmi basıncının doygunluğa ulaşmadan sistemden uzaklaştırılması gerekliliği bu sistemde söz konusu değildir (Manish ve Banarjee, 2008; Vijayaraghavan ve Soon, 2006).



Şekil 1.7. Siyanobakteri ve yeşik alglerden biyohidrojen üretimi a) Doğrudan biyofotoliz b) Solunumla oksijenin ayrıştırılmasına dayalı biyofotoliz (PS I:Fotosistem I, PS II: Fotosistem II, H₂ase : Hidrojenaz enzimi)

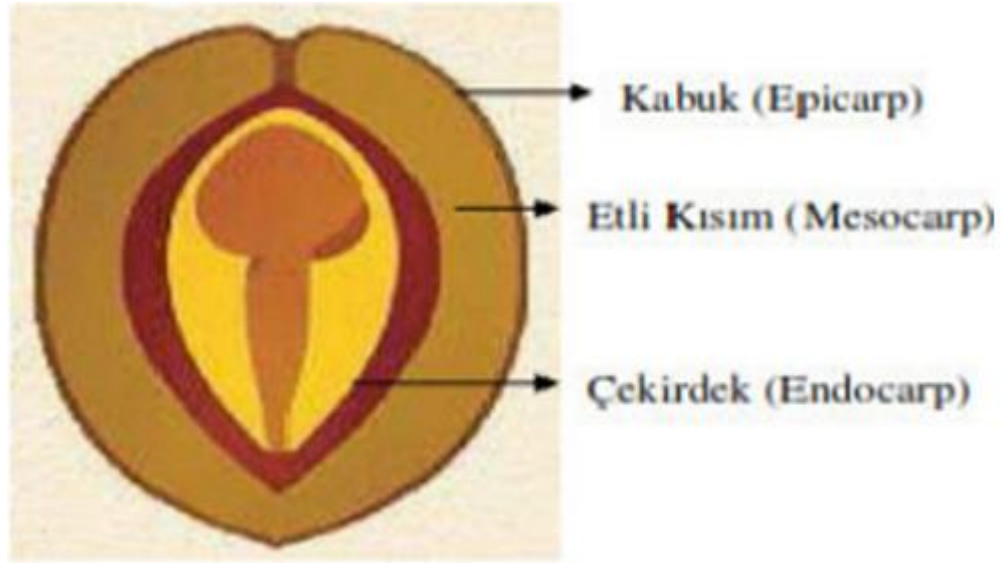
1.3.4. Entegre biyo-hidrojen üretim yöntemi

Entegre sistemlerde ise biyo hidrojen üretimi karanlık ve foto fermentasyon yöntemleri birlikte kullanılmaktadır. Bu yöntem, karanlık fermentasyon işlemi ile substratın bakterilerce hidrojen ve organik asite parçalanması basamağıyla başlamaktadır. İlk basamakta üretilen organik asitçe zengin fermentasyon sıvısı fotofermentatif bakterilerce besin olarak kullanılır ve ışık enerjisine destek olur. Bu şekilde daha yüksek verimle hidrojen üretilebilir. Bu yöntemde kullanılan ortamlar açısından hem bir geri dönüşüm sağlanmakta hem de her basamakta hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir. Yürütülen çalışmalar verimi arttırıcı farklı basamaklar eklenmesi doğrultusundadır (Akkerman ve ark., 2008; Kargı ve Karapınar, 2006).

2.ZEYTİN KARASULARI

2.1. Zeytin Yetiştirilmesi ve Zeytinin Yapısal Özellikleri

Dünya genelindeki zeytin yetiştiriciliğinin %90'lık bir kısmı Akdeniz havzası, geriye kalan kısmı ise Latin Amerika ülkelerinde yapılmaktadır. Dünya da yaklaşık 9 milyon hektar alanda 900 milyon zeytin ağacından yaklaşık 17 milyon ton dane zeytin elde edilmektedir. Dünya zeytinyağı üretimi son beş sezon ortalamasına göre 2,85 milyon ton civarındadır. Önemli zeytinyağı üretici ülkeler sırasıyla, İspanya, İtalya, Yunanistan, Portekiz, Türkiye, Tunus ve Suriye'dir. Üretimde AB ülkelerinin payı yıllara göre değişmekle birlikte ortalama %68 seviyelerindedir. AB ülkeleri arasında ilk sırayı İspanya almakta onu İtalya ve Yunanistan izlemektedir. İspanya'nın AB üretimdeki payı %64'ler seviyesindedir. Bunların yanı sıra son yıllarda Avustralya, Japonya ve Arjantin gibi ülkelerde de zeytin üretimine başlanılmıştır. Zeytin, genetik özelliğinin yanı sıra kültürel işlemlerin tam olarak uygulanamayışı nedeniyle alternans (bir yıl ürün verme-diğer yıl az/yok verme) gösterir (2017 Yılı Zeytin ve Zeytinyağı Raporu). Zeytin, kabuk, etli kısım ve çekirdekten oluşmaktadır (Şekil 2.1)

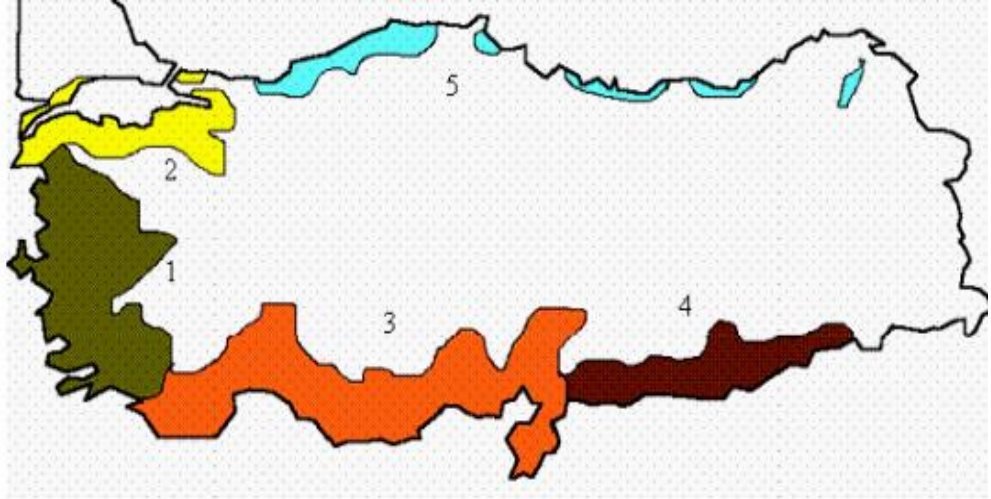


Şekil 2.1. Zeytinin yapısı (Faostat, 2007)

Türkiye’de zeytin üretimi Akdeniz iklimine sahip olan veya bu iklime benzeyen yerlerde yapılabilmektedir. Başlıca zeytin yetişen bölgeler Ege Bölgesi, Akdeniz Bölgesi, Marmara Bölgesi, Güneydoğu Anadolu ve düşük bir oranda da olsa Karadeniz Bölgelerine yayılmış durumdadır. Kısacası Ege, Akdeniz, Marmara ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi bölgeleri Türkiye’nin toplam zeytin ağaç sayısının yaklaşık %99’una ve zeytin üretiminin %97’sine sahiptir. Aydın, İzmir, Muğla, Balıkesir, Bursa, Manisa, Çanakkale, Tekirdağ, Hatay önemli zeytin üreticisi illerimizdir.

Türkiye sofralık zeytin üretiminde dünya da ikinci, zeytinyağı üretiminde ise dünya da dördüncü ülke konumundadır. 2009/2010 dönemi verilerine göre Türkiye’de yıllık sofralık zeytin ve zeytinyağı üretim değerleri sırasıyla; 390.000 ve 147.000 tondur. Son 5 yılın zeytin ve zeytinyağı üretim ortalaması yaklaşık 159 bin ton ve sofralık zeytin üretim ortalaması ise 420 bin ton ve yağlık zeytin üretimi 1 milyon 300 bin ton olmak üzere 2016/17 yılında toplam zeytin üretimi 1 milyon 730 bin ton olmuştur.

Türkiye’de zeytin ağacı yetiştiriciliği köklü bir geçmişe sahiptir. Türkiye İstatistik Kurumu (TUİK) verilerine göre Türkiye’deki zeytin bahçelerinin %40,9’u 50 yaşın üzerindedir. Yine TUİK verilerine göre; zeytin bahçelerinin %35,9’u 20 ile 49, %6,1’i 15 ile 19, %5,4’ü 10 ile 14, %4,7’si 5 ile 9 ve %7’si 5 yaşın altındadır (TUİK, 2006). Şekil 2.2’de numaralı bölgeler ağaç sayısı ve üretim miktarları çoktan aza doğru verilmiştir.



Şekil 2.2. Türkiye'de zeytinin yetiştiği bölgeler

Ege zeytincilik bölgesi, zeytin ağacının en iyi yetişme şartlarına sahip olan bölgedir ve bu bölgede Manisa, İzmir, Aydın, Balıkesir ve Muğla illerini kapsamaktadır. Bu bölgede elde edilen zeytinin büyük bir bölümü yağlık olarak değerlendirilmektedir. Bölge, Türkiye zeytinciliğinin en önemli bölümünü teşkil etmekte ve ağaç varlığının %67,2'sine tane üretiminin de %65,7'sine sahip bulunmaktadır (R.F., ve ark.,2008).

Marmara Bölgesinde; Çanakkale, Bursa, Bilecik, Sakarya, Kocaeli, İstanbul, Yalova, Tekirdağ, Eskişehir illerinde zeytin üretimi yapılmaktadır. Türkiye zeytin ağaç varlığının ortalama %15,4'ü ve toplam tane üretiminin %14,2'si bu bölgeye aittir. Üretim sofralık zeytin ağırlıklı olup, ağaç yapısı Ege Bölgesi'ne göre daha küçüktür (R.F., ve ark.,2008).

Akdeniz bölgesi'nde Isparta, Burdur, Mersin, Adana, Osmaniye, Antalya, Hatay, Kahramanmaraş, Karaman illerini içerisine alan güneydeki bu zeytincilik bölgesinde zeytinciliğin geçmişi çok eski olmasına rağmen, Ege ve Marmara'ya göre oldukça geride kalmıştır. Bu duruma turizmin etkisinin büyük olduğu söylenebilir. Ülke zeytin ağaç varlığının %11,4'ü ve üretimin %16'sı bu bölgeye aittir (R.F., ve ark.,2008).

Gaziantep, Kilis, Adıyaman, Şanlıurfa ve Mardin ise Güneydoğu Anadolu bölgesinde yetiştirilen zeytin üretiminin yapıldığı iller arasında yer almaktadır. Diğer yandan GAP bölgesindeki Şanlıurfa'nın eğimli arazilerinde zeytincilik açısından büyük bir potansiyel bulunmaktadır. Bölgenin ağaç varlığındaki payı %5,6, tane üretimindeki payı ise %3,8'dir. Bölgede önemli bir potansiyel olmasına rağmen yüksek sıcaklığın yanı sıra düşük yağış oranı zeytinciliğin yayılmasını olumsuz etkilemektedir (R.F.ve ark.,2008).

Karadeniz Bölgesi'nde ise azda olsa, Zonguldak, Kastamonu, Sinop, Samsun, Ordu, Trabzon ve Artvin illeri zeytincilik yönünden ekstrem şartlara sahiptir. Bölgenin kuzey rüzgarlarında korunaklı olan kısımlarında zeytinciliğe müsait mikro klimalarda Zonguldak'tan Artvin'e kadar aile ekonomisine dayalı zeytincilik yapılmakta ve ürün genelde sofralık olarak değerlendirilmektedir. Bölgenin ağaç varlığındaki payı %0,4, tane üretimindeki payı ise %0,2'dir (Deshmukh, S.S., Boehm, R.F). Artışlar olmasına rağmen sulama tekniklerinin yetersiz olması ve uygun bakımın yapılamamasından kaynaklı olarak üretimde düşüşler de görülmektedir. Aynı şekilde gelişen teknoloji ile birlikte zeytin ağacı sayısına paralel olarak zeytin sıkma tesislerindeki artış ve bu tesislerde modern cihazların yaygınlaşmaya başlamasıyla birlikte zeytinyağı üretiminde de artış görülmüştür. Bu bilgiler ışığında 1995/96 senesine kadar zeytinyağı üretimi 61 bin ton iken, bundan sonra ve 2012 yılına kadarki on iki yıllık periyotta bu sayı iki katına çıkmıştır. Uluslararası Zeytin Konseyi'ne göre, 2012/13 sezonunda Türkiye üretilen zeytinyağı tahmini olarak 195 bin tondur (Veziroğlu ve ark., 2005).

Türkiye verilerinden yola çıkılırsa Türkiye zeytin ihraç eden ülkeler arasında yer almaktadır. 2004/05 yılları arasındaki ihracat miktarı 93 bin ton olmuş ve 291 milyon dolarlık ihracat gerçekleştirilmiştir. Bu değer 2012 yılında 81 milyon dolar olduğu görülmektedir. Dünya da zeytinyağına talebin artmasıyla birlikte Türkiye'nin ihracat hacmi artmış ve daha önce ihracat yapılmayan ülkelere ihracat yapılmıştır. Bu talebin artmasında en önemli pay zeytinyağının sağlık açısından öneminin tam anlamıyla anlaşılmasından kaynaklanmaktadır (Veziroğlu ve ark., 2005).

Taleplerin artış göstermesiyle birlikte özel sektör teşvik edilmiş ve sayıları zamanla artmaya başlamıştır. Bugün Türkiye’de zeytinyağı üreten birçok irili ufaklı zeytin işletmeleri mevcut olmakla birlikte bunların bazıları önemli ticaret hacmine sahiptir.

Çizelge 2.1. Türkiye’nin Ülkelere göre zeytinyağı ihracatı (TÜİK)

Ülke Adı	2012		2013		2014		2015		2016	
	Miktar	Değer	Miktar	Değer	Miktar	Değer	Miktar	Değer	Miktar	Değer
1 A.B.D.	5.937	17.048	30.023	92.421	3.763	13.835	1.800	8.061	4.532	16.020
2 İSPANYA	1.867	5.043	20.803	61.130	0	0	100	277	3.132	9.657
3 S. ARABİSTAN	4.138	13.386	5.584	18.874	3.779	13.552	1.962	10.107	1.801	9.114
4 İRAK	1.000	3.821	1.421	6.014	1.917	6.951	1.290	5.404	1.185	4.808
5 İRAN	871	2.600	3.399	10.294	1.401	5.063	1.166	4.959	865	3.246
6 JAPONYA	2.027	7.305	4.311	16.008	2.755	10.984	1.551	6.989	736	3.178
7 FİLDİŞİ KIYISI	522	1.565	1.802	5.916	220	738	170	550	777	2.659
8 İTALYA	1.596	4.202	13.420	39.647	221	694	253	823	886	2.494
9 ALMANYA	407	1.503	567	2.370	494	2.257	545	2.601	385	2.130
10 B.A.E.	937	2.740	1.049	3.636	904	3.490	684	3.281	413	1.759
11 GÜNEY KORE	484	1.332	660	2.013	213	759	324	1.457	415	1.537
12 MALEZYA	145	606	216	1.039	342	1.638	155	829	219	1.153
13 NORVEÇ	268	865	467	1.440	292	1.184	232	1.018	229	1.050
14 AVUSTRALYA	435	1.303	492	1.679	407	1.465	173	679	274	1.016
15 FAS	21	61	1.763	5.417	-	-	-	-	327	1.006
16 YEMEN	95	327	698	2.504	845	3.345	76	374	188	934
17 KANADA	702	2.082	1.732	6.075	289	1.171	183	845	182	809
18 ÇİN	1.060	3.896	1.218	4.765	960	4.139	486	2.485	166	786
19 HİNDİSTAN	176	742	184	814	143	766	113	623	148	785
20 KUVEYT	210	579	562	1.814	433	1.604	155	830	177	766
Diğerleri	2.907	10.059	6.259	21.504	4.683	17.912	2.670	11.279	2.113	7.945
Genel Toplam	25.804	81.067	96.629	305.373	24.061	91.545	14.088	63.471	19.148	72.853

2.2. Zeytinyağı Üretiminde Oluşan Atıkların Özellikleri

Zeytinyağı üretimi, kimyasal madde kullanılmaması ve büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmaması sebebiyle çevre dostu olarak görülsede, üretim sonrası oluşan atıklar ciddi etkilere sahiptir. Zeytinyağı üretimden oluşan atıklar ise şunlardır.

- Zeytinyağı atıksuyu
- Pirina (Zeytin küspesi)

2.2.1. Zeytinyağı Atıksuyu

Zeytinyağı oluşum sırasında mekanik yolla zeytinin yağı alınır. Geriye kalan atık ise Zeytinyağı atıksuyu olarak isimlendirilir. Zeytinyağı atıksuyu, yağı alınmak üzere zeytinyağı atıksuyu yağı çıkaran işletmelere gönderilmektedir ve burada solvent ekstraksiyonu ile yağı ayrılmaktadır. Arta kalan yağsız zeytinyağı atıksuyu, esas olarak lignin ve selüloz içermektedir.

Çizelge 2.2. Zeytinyağı atıksuyu bileşimi (Cheng, ve ark., 2007)

	Zeytinyağı atıksuyu	Taze İşlenmiş Zeytinyağı atıksuyu
Yağ	2.3-9.0	0.1-0.3
Çekirdek	9.0-11.0	42-54
Kabuk	10-11	20-22
Hamur	21-33	10-15

Çizelge 2.3. Yakıt olarak kullanılacak Zeytinyağı atıksuyunun özellikleri (Gemici, 2002)

Parametreler	Değerler
Nem	%2
Kül	%2.97
Yağ	%2.50
Karbon	%45.30
Oksijen	%27.60
Hidrojen	%5.90
Azot	%1.85
Toplam Kükürt	%0.15
Alt Isıl Değeri	4480 kcal/kg
Üst Isıl Değeri	4847 kcal/kg

Zeytinyağı atıksuyu işleme şekillerine göre %4-5 civarında yağ, %25-60 civarında da nem içermektedir. Pres sistemlerinde elde edilen Zeytinyağı atıksuyu iki fazlı ve üç fazlı sistemlerden oluşan Zeytinyağı atıksuyuna göre daha fazla yağ içermektedir. İki fazlı ve 3 fazlı sistemlerde daha fazla su açığa çıktığı için Zeytinyağı atıksuyunun kurutulması işlemi maliyeti artırıcı etki yaptığından işletmeler açısından daha çok pres sistemlerinden elde edilen zeytinyağı atıksuyu tercih edilmektedir (Clark ve Rifkin, 2006).

Zeytinyağı atıksuyunun birçok kullanım alanı vardır. Zeytinyağı atıksuyundan elde edilen yağ, kozmetik ve sabun sektöründe kullanılmaktadır. Yağı alınmış zeytinyağı atıksuyu kükürt içermemesi ve düşük kül içeriğinden dolayı enerji kaynakları arasında yerini almaktadır. Ayrıca yağı alınmış zeytinyağı atıksuyu hayvan yemi ve gübre olarak da kullanılabilir (Clark ve Rifkin, 2006).

2.2.2.Pirina

Pirina, zeytinin meyve eti ve çekirdeğinden oluşan küspedir. Türkiye’de zeytinyağı üretimi önemli bir yere sahip olduğu için üretim sonucu çok miktarda pirina oluşmaktadır. Ekonomik değeri olan pirina, uygun şekilde değerlendirilmeli ve atık olarak görülmemelidir. İçeriği bakımından önemli bir biyokütle yakıtı olarak kullanılabilir (Öcal, 2005; Görel ve ark., 2004).

Geleneksel pres veya sürekli santrifüjleme işlemi uygulayan zeytinyağı fabrikalarından elde edilmesine bağlı olarak iki tip prina çeşidi bulunmaktadır. Söz konusu iki tip prina sırasıyla %25-30 ve %45-55 nem içermeleri ile birbirinden ayrılmaktadır. Modern sürekli sistemlerden elde edilen prina klasik sistemlerden gelen prinaya oranla daha çok nem ve daha az yağ içerdiği için daha düşük ticari değer taşımaktadır (Başkan, 2010).

Pirina hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Besin değeri olarak 1,6 kg pirina 1 kg kepeğe karşılık gelmektedir. Toksik madde içermeyen ve organik madde içeriği yüksek olan kompostlanmış pirina bahçe bitkilerinin yetiştirilmesinde ve toprağın güçlendirilmesinde kullanılmaktadır. Pirinadan fermantasyon yoluyla lipaz enzimi elde edilmektedir. Hidroliz edildikten sonra damıtılarak aktif karbon, metanol ve asetik asit elde edilir. Pirinanın içerdiği yüksek lignin içeriği nedeniyle diğer biyokütlelere göre piroliz yoluyla aktif karbon elde edilmesinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. Furfural eldesinde de pirina kullanılmaktadır. Türkiye’de yağı alınmış pirina sadece yakıt olarak kullanılmaktadır (Akın, 2005)

Genel olarak pirinanın en yaygın değerlendirilme alternatifleri şunlardır;

- Pirina yağı ve yakıt elde edilmesi,
- Pirinanın tamamından çeşitli teknolojiler kullanılarak enerji elde edilmesi,
- Pirina yağının alınarak kozmetik gibi çeşitli sektörlerde kullanılması, kalan posanın yakma gibi çeşitli alternatifler için değerlendirilmesi,
- Pirinadan çekirdeğin ayrılarak yakıt olarak değerlendirilmesi, kalan posanın hayvan yemi maddesi olarak değerlendirilmesi,
- Pirinadan kompost elde edilmesi.

2.3. Zeytinyağı Üretim Prosesleri

Zeytinyağı üretim prosesleri çok eski tarihlere kadar dayanmaktadır. İlk zamanlarda zeytinler ayaklar aracılığıyla ezilip daha sonra sıcak su vasıtasıyla zeytinden yağı çıkarılması işlemine dayanmaktaydı. Gün geçtikçe bu yöntemin yerini zeytinin iki taş arasında ezilmesiyle yağın alınması işlemi almıştır. İki taşın döndürülmesi insan gücü yardımıyla sağlanırken ilerleyen yıllarda hayvan gücü kullanılmaya başlanmış, zamanla ezilen zeytin hamurlarının sıkıştırılması için mengene adı verilen Arşimed vidasının döndürülmesiyle oluşan basınçtan yararlanılmıştır (Veziroğlu ve ark., 2005).

XIX. yüzyılda buharın sanayide kullanılmasıyla birlikte zeytin endüstrisinde de önemli gelişmeler olmuştur. Buhar sayesinde yüksek basınçta daha fazla zeytin işleme fırsatı bulunmuş, bununla birlikte teknolojik gelişmeler sayesinde hidrolik presler yerini elektrikli ve dizel motorlara bıraktı (Veziroğlu ve ark., 2005). Zeytinyağı üretiminin birkaç çeşidi bulunmaktadır. Bu prosesler sonucunda yağ, su ve zeytinyağı atıksuyu oluşmaktadır.



Şekil 2.3. Zeytinin üretimi ve akım şeması (Garcia, C., ve ark., 2009).

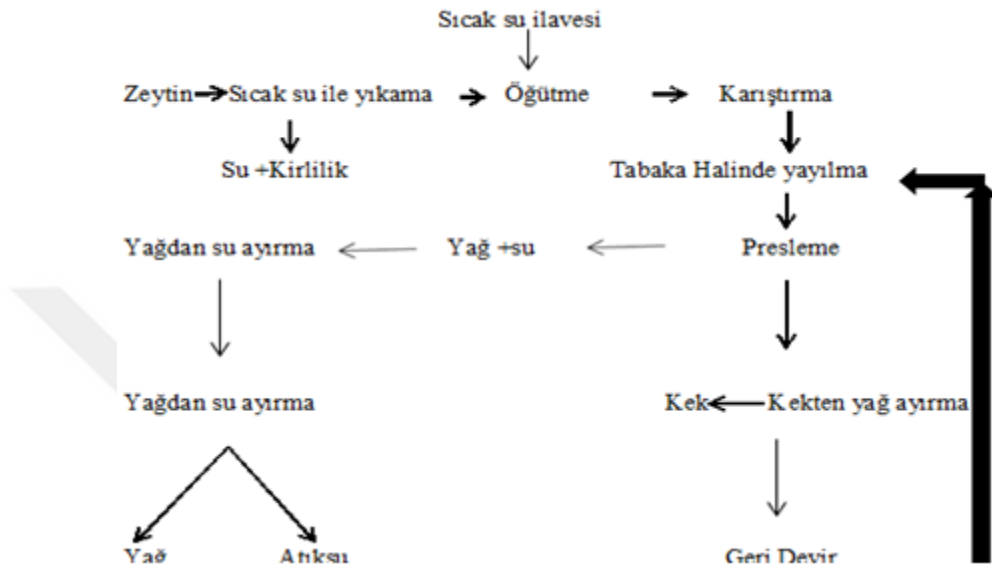
Zeytinyağı üretim aşamasında zeytinler ilk önce fiziksel işlem uygulanarak kaba maddeler olan dal, taş gibi yabancı maddelerin uzaklaştırılması işlemine dayanır. Daha sonra bu işleme maruz kalan zeytinler kırılarak zeytin hamuru oluşturulur (Veziroğlu ve ark.,2005). Zeytinler yıkanıp ezildikten sonra oluşan zeytin hamurundan zeytinyağı üretilmesi günümüzde farklı yöntemlerle yapılabilmektedir (Yetgin ve Gökçay, 2002).

- Geleneksel yöntem (Sulu Pres). Kesikli pres, kesikli işlem de denmektedir.
- Sürekli (kontinu) yöntem (Santrifüj). Sürekli katı-sıvı santrifüj de denmektedir.
- Süzme Prosesi

2.3.1. Geleneksel Prosesi (Kesikli Proses)

Bu yöntem çok eski yıllardan beri kullanıldığı için geleneksel yöntem olarak adlandırılmaktadır. Bu klasik yöntemde öncelikle zeytinlerin sıkılması için mekanik presler kullanılırken, gelişen teknoloji ile birlikte günümüzde hidrolik presler kullanılmaya başlanmıştır (Samsunlu ve ark., 1998; Aktaş, 1998).

Zeytinler yıkanır, ezilir daha sonra zeytin hamuru yoğrularak presleme işleminden geçirilerek yağ ve karasu olarak ayrılır. Son işlem olarak düşey santrifüj ve dekantör yardımıyla yağ ve su olarak iki kısma ayrılır. Katı faz zeytinyağı atıksuyu olarak adlandırılır (Cheng,2007) .



Şekil 2.4. Kesikli Zeytinyağı üretim Prosesi (Veziroğlu ve ark., 2005).

Pres sonrası oluşan karasuyun BOI_5 değeri 90-100 g/L, KOI değeri 120-130 g/L ve pH ise 4.5-5.0 civarındadır. Yaz aylarında bu atıksular çoğu ülkelerde tanklarda depolanmakta ve bu tanklarda yapay sızdırma yapılarak buharlaştırılması veya sızdırılması sağlanmaktadır. Oluşan katı kısmın nem içeriği %25, yağ içeriği ise %6 civarındadır. Oluşan katı kısım yakıt olarak kullanılabilir (Song ve ark., 2008).

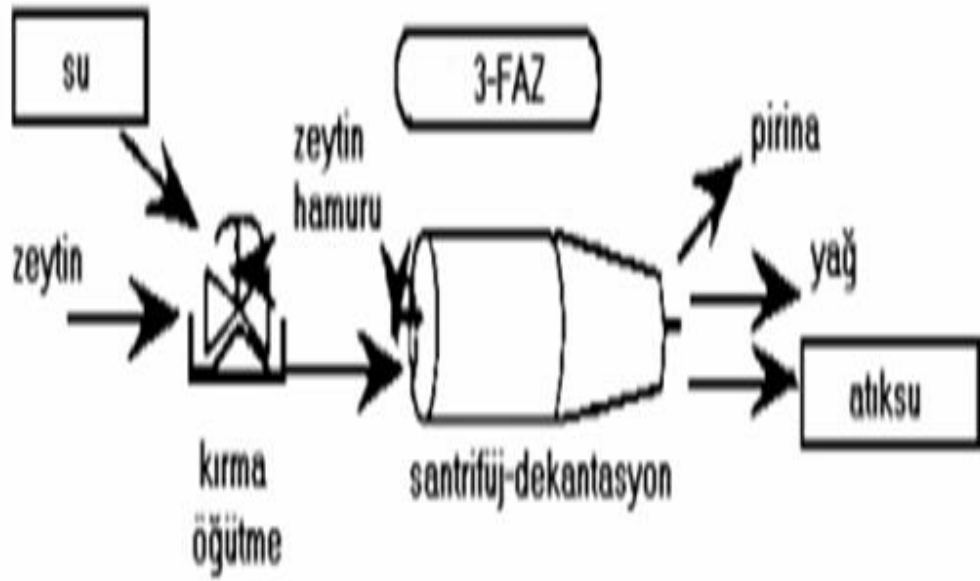
2.3.2. Sürekli Üretim Prosesi

Sürekli üretim prosesi, yağın santrifüjlenerek ayrılması işlemine dayanmaktadır ve bu proste üretim, besleme, yıkama, kırma hamuru oluşturma bölümlerinden oluşmaktadır. Sürekli üretim yapan sistemde presin yerini santrifüj (dekantör) almıştır ve bu şekilde sürekli çalışma sağlanmaktadır (Solmaz ve Üstün, 2002).

Sürekli santrifüj prosesin geleneksel preslemeye göre sağladığı avantajlar; daha fazla üretim, aynı günde üretimi gerçekleştirme imkanı düşük işçilik ücreti, daha az yer gereksinimi, daha kaliteli ürün, gelişmiş proses kontrol ve otomasyonun getirdiği kolaylık olarak sıralanabilir. Dezavantajı ise ilk yatırım maliyetinin yüksek olmasıdır. Bu yöntemde su içeriği bakımından zengin katı atıklar oluşmaktadır. Katı atıkların su içeriği 3 Fazlı sistemde %30-50, 2 Fazlı sistemlerde ise %60-70'dir. Ayrıca katı atıklarda %2-4 oranında kalıntı yağ bulunmakta olup, zeytinyağı üretiminde oluşan katı atıklardan tekrar daha düşük kalitede yağ elde edilebilmektedir. Ayrıca 3 Fazlı proses ve pres sistemi sonucu oluşan katı atıklar yakıt olarak da kullanılabilirken 2 Fazlı proseslerde oluşan katı atığın nem oranı yüksektir. Zeytinyağı üretimi için 3 Fazlı sistemin kullanılmasında fazla su kullanımı ve oluşan atıksu hacmi önemli parametrelerdir (Azbar ve ark., 2004; Demichelli ve ark., 1996).

2.3.2.1. Üç Fazlı Sistem

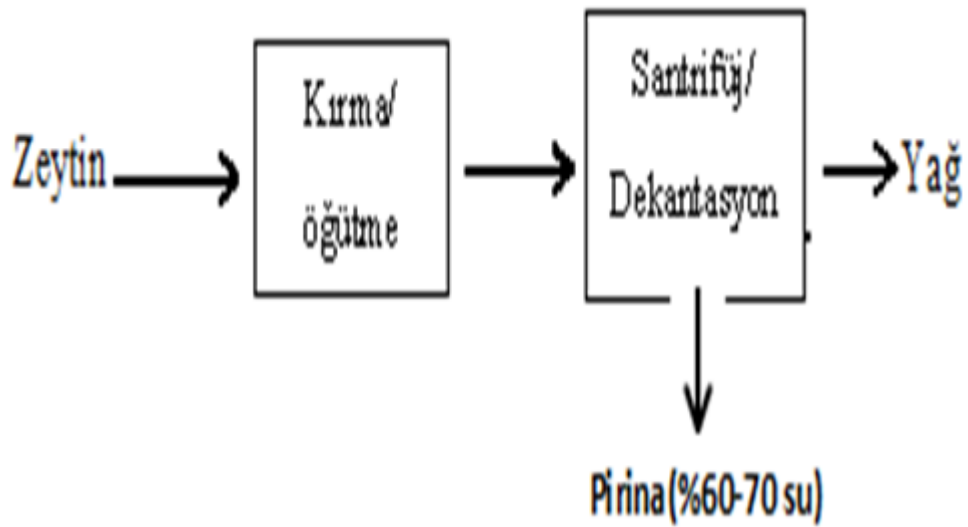
Bu proseste su kullanılmakta ve bunun sonucunda yağ, karasu ve zeytinyağı atıksuyu oluşmaktadır (Şekil 2.5). Bu prosese çok miktarda su eklendiği için çok miktarda atıksu oluşmaktadır (Barbir ve ark., 2005). Oluşan atıksuyun kirlilik yükleri; BOİ=5-48 g/L, KOİ=4-60 g/L, pH=4.7-5.2 şeklinde ifade edilebilir (Sharma ve ark., 2008). Bu sistemin dezavantajları, fazla su tüketimi (70–80 L/100 kg zeytin) ve yüksek miktarda karasu oluşturmalarıdır (Tributsch, 2008).



Şekil 2.5. Zeytinyağı üretiminde Kullanılan 3-fazlı üretim Prosesi (Kavaklı, 2002).

2.3.2.2. İki Fazlı Sistem

İki fazlı üretim prosesinde su kullanılmadığı için karasu oluşmamaktadır. Bu özellik ise 2-fazlı sistemi 3-fazlı sistemden ayıran en önemli durumdur (Improlive ,2002). İki fazlı sistemde oluşan karasuyun çoğunluğu zeytinyağı ile birlikte açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz %50-60 oranında su, %2-3 oranında ise yağ içermektedir (Barbir ve ark., 2005).



Şekil 2.6. İki fazlı yöntemin akım şeması (Wang ve ark., 2009).

İki fazlı sistemde oluşan atık su hacmi ve kirlilik, üç fazlı sistemde oluşan atık su hacminden ve kirliliğinden daha azdır. Bu iki farklı sürekli yöntemin pres yöntemi ile kıyaslanmasında ise; pres sisteminde oluşan atık su hacmi daha az olmakla beraber, oluşan kirlilik yükü üç fazlı sistemde daha fazladır (Şengül ve ark., 2002). İki fazlı sistemin avantajları ve dezavantajları aşağıdaki gibidir:

Avantajları:

- Dekantöre ilave edilen suyun tamamen ortadan kaldırılması ile su tasarrufu sağlanmıştır.
- Dikey santrifüj ve su tankı gereksiniminin azalması nedeni ile yatırım masrafında da bir azalma söz konusudur.
- Dekantöre verilmesi gereken suyun ortadan kaldırılması ile sadece sudan değil, aynı zamanda enerjiden de tasarruf sağlanmıştır.
- Üretim sonucu karasu tamamen elimine edilmiştir (Kavaklı, 2002).

Dezavantajları:

- 3 fazlı sistemde çıkan Zeytinyağı atıksuyunun %3-4 yağ içermesi ve %60-65 nemli olmasından
- Kaynaklanan taşıma güçlükleri nedeni ile ikinci faz dekantör sisteminin kullanılması zorunlu hale getirilmiştir.
- İkinci faz dekantör sisteminden çıkan Zeytinyağı atıksuyunun içerisinde %2,5-3 civarında kalan yağ ise hekzan ekstraksiyonu ile alınmaktadır (Kavaklı, 2002).

2.3.3.Süzme Prosesi

Yağ ve metal arasındaki yapışma, su ve metal arasındaki yapışmadan daha farklıdır. Bu prensip, yağ üretiminde kullanılan süzme prosesinin temelini oluşturmaktadır. Kullanılan metal tabaka zeytin hamuruna daldırılmakta, bu tabaka yağ ile ıslanmakta ve tabaka üzerinde bulunan boşluklar yağ ile dolmaktadır.

Bu metotta çok sayıda metal tabaka kullanılmaktadır ve kullanılan bu sistem Sinoles sistemi olarak bilinmektedir. 5120 levhadan oluşan 6000 m² yüzey alanına sahip bir makine, 7-8 dakikada 350 kg hamuru işleyebilmektedir. Ancak bu yöntem tek başına kullanılmayıp, baskı veya santrifüj yöntemlerinin bir kombinasyonu olarak kullanılabilir (Improlive, 2002).



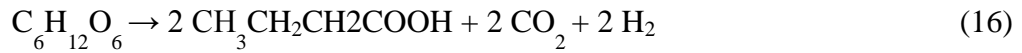
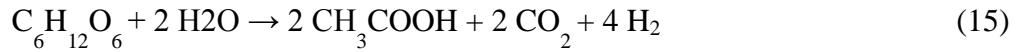
3.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Hidrojen (H_2) biomass; evsel ve endüstriyel atık ve atıksuları gibi yenilenebilir kaynaklardan biyolojik yöntemlerle üretilebilir. Günümüzde tüm dünya da temiz enerji kaynakları araştırılırken, biomass, evsel ve endüstriyel atık sular yenilenebilir enerji üretiminde fizibil görüldüğü için, anaerobik ayrıştırma proseleri kullanılarak biomassan biyolojik hidrojen ve metan üretimine doğru artan oranda bir ilgi söz konusudur. Biyohidrojen umut verici alternatif bir enerji kaynağıdır (Kapdan ve Kargi, 2006). Biyolojik prosesler ile atıksu arıtımından üretilen hidrojen gazı alternatif bir enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Atıksular üretim maliyetlerine girmeyen ham maddelerdir (Forsberg, 2007).

Arıtma tesisi anaerobik çürütücüsünden elde edilen anaerobik karışım kültürü fermantif hidrojen üretiminde kullanılabilir. Çünkü bu kültür karışımı hidrojen üreten birçok bakteri türünü içerir (Atif ve ark., 2005). Organik atıkların karanlık fermantasyonu sürecinde bir elektorn alıcının kullanılmasıyla bakteriler biyohidrojen üretebilir. Bakteri elektron alıcı olarak şeker gibi organik bileşikleri kullanabilir. Nişasta veya selüloz olarak glikoz, heksos izomerleri ve polimerler, fermantasyon ve sistemde oluşan son ürünlere bağlı olarak, organik maddelerin her molu için farklı hidrojen üretim seviyelerine sahiptirler. Yüksek oranda H_2 üretmek yüksek organik yükleme konsantrasyonları, uygun pH koşulları ve aktif mikroorganizma kültürlerinin olması ile başarılır. Karışık bir fermantasyon prosesi farklı mikroorganizma grupları barındırır ve birbirini takip eden; hidroliz, asit oluşumu, asetat oluşumu ve metan oluşu gibi farklı aşamalardan oluşurlar (Bagley ve Brodkorb, 1999). Hidrolizde biyolojik olarak ayrışabilir kompleks bileşikler, basit şeker, amino asit ve monomerleri gibi çözünebilir maddelere ayrışırlar. Bu reaksiyonlar asidojenik bakteriler tarafından üretilen hücre dışı enzimlerle katalizlenirler (Grady ve ark., 1999). İkinci aşamada, asidojenikler, monomerler farklı asidojenikler ile H_2 aynı süreçte oluşumu ve aynı süreçte oluşmaması ile uçucu yağ asitlerine (VFA) fermante olurlar (Bagley ve Brodkorb 1999).

Asetik asit, butirik asit, H₂ ve CO₂ en yaygın oluşan ürünlerdir. Laktik, propiyonik asitler, alkol ve diğer eser asitler ayrıca işletme ve çevre koşullarına bağlı olarak bulunabilir. Ayrıca Asidojenikler laktik asit, propiyonik asit veya asetik asit, CO₂ ve H₂ içine alırlar. Üçüncü aşamada, asetojenler, uçucu yağ asitleri çeşitli sintrofik H₂ üreten asetojenler ile asetik aside dönüşürler (Bagley and Brodkorb 1999). H₂ genellikle asetojenis prosesinde üretilir. Son aşamada methanojenisler iki grup anaerobik mikroorganizma ile metan üretirler. Asetik asit methanojenler asetik asit, CO₂ ve CH₄ bölünür. Hidrojenotrofik methanojenler H₂'ı CH₄ ve CO₂ dönüştürür (Bagley ve Brodkorb 1999).

Bir anaerobik proses, asidifikasyonu tercih eder ve hidrojen tüketimi engellendiğinde, anaerobik biyoreaktörde H₂ üretimi sağlanabilir. H₂ üretim perspektifinden, asetik asit üretimi 4 mol H₂ üretiminden dolayı tercih edilir (reaksiyon 15). Ayrıca, butik asit üretimi 2 mol H₂ üretiminden dolayı istenir (reaksiyon 16). Daha düşük hidrojen üretimine yol açan bir sistemdeki termodinamik değişimlere (pH, H₂'nin kısmi basıncı ve diğerleri gibi) bağlı olarak diğer bileşikler üretilir.



Biyolojik H₂ üretiminde çeşitli prosesler kullanılmaktadır. Bunlar direkt ve indirekt biofotoliz, fotofermantasyon, karanlık anaerobik fermantasyon ve Mikrobiyal bir katotla Hhidrojen üretimi prosesleridir. Bunlar arasında karanlık fermantasyonu ışık olmaksızın ve kullanılan substratın çeşitliliği değerlendirildiğinde, yüksek oranlarda H₂'nin dönüşümünden dolayı umut verici bir procestir (Nath ve Das, 2004). Fermantatif H₂ üretiminde, H₂ dönüşüm oranı (mol H₂/mol substrat) nisbeten düşüktür (Oh ve ark., 2004). Ancak bu durum membran eklenmesiyle oluşacak anaerobik membran biyoreaktör karanlık fermantasyonu ile fizibil olabileceği değerlendirilmektedir.

Petrol ve doğal gaz tükenen kaynaklardır ve bu yakıtların yanması hava kirliliğine neden olur ve sera olayını etkiler. Bir sonuç olarak, yenilenebilir ve kirliletiçi olmayan enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. Hidrojen gazı (H₂) gelecek için temiz ve verimli bir enerji kaynağıdır. H₂'nin Gibb'in serbest enerjisi, hidrokarbon yakıtlarının 2,5 katından daha fazla olarak 119 KJ/g'dır (David ve diğ. 2007). Otomobillerdeki H₂ yanması gazoline'den çok daha verimlidir (Ramachandran ve Menon,1998). Ayrıca yakıt hücrelerinde elektiriğe dönüştürüldüğünde, gaz turbinlerinde klasik fosil yakıtlardan enerjiye dönüşüm verimleri iki kat daha fazladır (Das ve Veziroğlu, 2001).

Yağ sanayi, maya sanayi, süt endüstrisi, hazır yemek endüstrisi ve bira sanayi atık ve atıksuları gibi toksik olmayan bioayrışabilir karbondihidratlar biyohidrojen üretiminde ham madde olarak kullanılabilirler. Bu atıklarda biyohidrojen prosesine verilmeden önce istenmeyen bileşikleri içermesi durumunda ön arıtmaya tabi tutulabilir ve nütrient dengeleri sağlanabilir. Karbondihidratlarca zengin biyoatık ve atıksular, uygun biyoproses teknolojileri kullanılarak, hidrojen gazına dönüştürülebilir.

Mikrobiyal hidrojen üretimi ya fotosentetik ya da fotosentetik olmayan yöntemlerle yapılabilir. Fotosentetik H₂ üretimi alg ya da fotosentetik bakterileri ile gerçekleştirilir. Fotosentetik olmayan ya da fermantatif H₂ üretimi fakültatif ya da anaerobik bakterilerce gerçekleşir. Fermantatif H₂ üretimi genellikle fotosentetik H₂ üretiminden daha hızlı ve ışık varlığına bağlı değildir. Ancak H₂ dönüşüm oranı (mol H₂/ mol substrat) fotosentetik proseslerinkinden daha düşük olduğu gözlenmiştir (Oh ve ark., 2004).

Fermantasyon ile H₂ üretiminin ekonomik fizibilitesi başlıca çeşitli substratlar ile H₂ üretimi ve oranına bağlıdır. Mikrobiyal topluluklar kullanıldığında, çeşitli şekerlerin karışık substratları kullanılabilir. Ancak, reaktörde mevcut olan laktik ve propiyonik bakteriler gibi çoğu hidrojen üretmeyen bakteriler ve hidrojen tüketen bakterilerden dolayı H₂ üretimi düşüktür. Fermantasyon sürecinde hidrojen üreten anaerobik bakteriler ya tam anaerobik ya da fakültatif olarak sınıflandırılabilirler. Enterobacter, Citrobacter, Klebsiella, Escherichia coli ve Bacillus gibi bakteriler

fakultatif anaerobik bakterilerdir. Clostridium, Ethanoligenens ve Desulfovibrio bakterileri ise tam anerobik bakterilerdir (Eroglu ve ark.,1999; Hallenbeck ve Benemamm 2002; Ogino ve diğ. 2005). Biyo proseslerdeki mikroorganizmalar organik maddeleri ayrıştırarak son ürünler dönüştürürler (Öztürk ve ark., 2007).

Anaerobik mikroorganizmalarının çoğu organik atıkları içeren karbondihidratlardan hidrojen üretebilir. C. buytricum (Yokoi ve ark., 2001), C. Thermolacticum (Collet ve ark., 2004), C. pasteurianum (Liu ve Shen, 2004; Lin ve Lay, 2004), C. paraputrificum M-21 (Evvyemie ve ark., 2001) ve C. bifermentans (Wang ve ark., 2003) gibi Clostridium türündeki mikroorganizmalar anaerobik mikroorganizma ve sporları zorlar. Clostrida türleri logarimik çağamLa fazı sürecinde hidrojen gazı üretirler (David ve ark., 2011).

Mezofilik bir hidrojen üretim çamurunun mikrobiyal çeşitliliği üzerinde yapılan araştırmalar %64,6 gibi bir oranda Clostridia türlerinin olduğunu göstermiştir (Fang ve ark., 2002 ; Lee ve ark., 2011). Clostridia'nın baskın kültürü biyolojik çamurun ısıtılmasıyla kolayca elde edilebilir. Yüksek sıcaklıkta oluşan sporlar, hidrojen üretimi için gerekli çevre koşulları sağlandığında, aktif hale getirilebilir.

Karanlık fermantasyon sürecinde, H₂ asetik asit, butirik asit ve diğer çözünmüş metabolitlere dönüşen uzun zincirli yağ asitleri, amino asitler ve basit şekerlerin dönüşümü ile asidojenik olarak ve asidojenik fazda üretilir. Asidifikasyon sağlanması ve methanojenis gibi hidrojen tüketen bakteriler inhibe edildiğinde, anaerobik reaktör bir H₂ üretim reaktörüne dönüşür. Çamur yaşı, sıcaklık, pH ve uygun biyokütle aşılama gibi birçok reaktör işletme koşulları, H₂ üretim reaktör sisteminde üretimi artırmak için etkili bir şekilde kontrol edilmektedir (Hallenbeck ve Benemann 2002, Hussy ve ark., 2005; Lin ve Chang 2004).

Fermantasyon ile H₂ üretimi için sürekli prosesler askıda (hareketli) ve sabit sistemler (immobilize) olmak üzere ayrılabilir. Sistem olarak sürekli tam karıştırmalı reaktör (CSTR) en yaygın kullanılan prosesler (Shen, 2011) ve glikoz, molases, nişasta ve seluloz gibi çeşitli substratlardan H₂ üretimi geniş bir şekilde incelenmiştir

(Fang ve ark., 2004, Lay 2000, Ren ve ark., 2006 ; Ueno ve ark., 2001). CSTR sistemleri yüksek sıvı oranlarında işletildiğinde, sistem kararsızdır ve sıklıkla hücreler yıkanması gerçekleşir. Bu karışım sıvısı biomass konsantrasyonunu sınırlayabilir ve bu yüzden substrat kullanımı ve H₂ üretimi sınırlanır. Bu dezavantajı membrane bioreaktör sistemleri kullanılarak giderilebilir. Çünkü membran sistemlerinde biokütle kaçıışı söz konusu değildir ve tamamen sistem içerisinde kalır (Liao ve ark., 2006; Shen, 2011).

Bir membran bioreaktör (MBR) sistemi SRT'yi etkili bir şekilde HRT'den fazla olmasını sağlar (Aslan ve ark., 2012). Batık anaerobik membran biyoreaktör (AnSMBR); düşük alan ihtiyacı, yüksek kalitede çıkış suyu ve biyokütle yıkanmaksızın kararlı performans sağlayan membran modülünün içerisinde alıkonmasını sağlayabildikleri için anaerobik biyoteknolojinin uygulanmasında önemli bir alternatif teşkil etmektedir (Meng ve ark., 2009; Ho ve Sung, 2010; Aslan 2012; Aslan ve ark., 2013).

Son yıllara kadar, metan üreten anaerobik proses olarak uygulanabilirliği konusunda araştırmalar yapılmıştır (Vallero ve ark., 2005 ; Jeison ve Van, 2008). Günümüzde bu prosesler H₂ üretiminde de kullanılmaya başlanmıştır (Kima, 2006; Shen, 2011). Metan oluşumu engelenerek Fermantif H₂ üretimi sağlanabilmektedir. Anaerobik flok ve granüllerde hidrojen transferi sırasında, kırılma ve dağılma gerçekleşir. Hidrojen üreten bakteriler metan üretimini düşürebilir. Onun için hidrojen kısmı basıncını düşük tutmak için metan üreten bakteriler ile hidrojen üreten bakteriler arasında bir denge sağlanması gerekir. Ancak yapılan çalışmalar çok sınırlıdır (Li ve Fang (2007). Fermantif H₂ üretiminde MBR prosesi ile ilgili sadece üç çalışma durumunu derlemiştir. MBR sistemlerinin fermantif CSTR H₂ üretim sistemine göre herhangi bir avantajı belirtilmemiştir (Lee ve ark., 2007; Shen, 2011). Ancak, MBR sisteminde HRT kısaltılarak yüksek OLR yüklemesiyle H₂ üretiminin arttığını göstermişlerdir. Bu çalışmalarda KOI değerleri 20 g/L civarında sentetik atıksular kullanılmıştır (Dong ve ark., 2009). Yapılan bir çalışmada ise MBR ile yapılan H₂ üretiminde, klasik anaerobik reaktörlere göre 2,6 kat daha fazla üretim gerçekleşmiştir.

Bu da MBR ile H₂ veriminin artırılabilceğini göstermektedir. Ancak, gerçek atıksular kullanılarak yapılan çalışma sınırlıdır. Ayrıca evsel ve endüstriyel kaynaklı biyokütleden biyohidrojen üretimi potansiyeli çalışmalar da sınırlıdır. Sadece son yıllarda birkaç review yayınlamıştır (Yi He ve ark., 2012; Hallenbeck ve ark., 2012). Bu atıksular genellikle yüksek oranda biyolojik olarak ayrışabilir orta derecede konsantre özelliktedirler. Ancak birçok atıksu mikrobiyal kütlelerin kararlı oluşumunu sınırlayan özelliklere sahiptir. Böyle koşullar için membran, anaerobik atıksu arıtma sisteminde yoğunlaştırılmış aktif biyomas için alternatif bir yol olarak çamur yaşını artırır (Lee ve ark., 2007; Shen ,2011; Aslan ve ark., 2013).

Yüksek oranda hücre konsantrasyonunda sürdürülür ve hidrojen üretim oranı askıda sistemlerden daha fazladır. Ancak biogaz birikmesi ve aşırı gaz tutulması immobilize sistemlerinin en önemli çözülmesi gereken sorunlarından biridir (Kumar ve Das, 2001). Membran bioreaktor (MBR) uzun yıllar aerobik ve anaerobik koşullar altında atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır. Bir reaktörde membran kullanımı akışkanlığı sağlar. Bakterilerin reaktörden ayrılmasına izin vermez (Kima, 2006).

Bu güne kadar detaylı araştırmalar kısıtlı olmasına rağmen, MBR fermantasyon ile H₂ üretimi, kolayca pH ve sıcaklık kontrolü, membran ile yüksek kalitede çıkış suyu, yüksek oranda organik madde giderimi ve yüksek biyo hücre yoğunluğu gibi birçok avantaj sağlar. (Kima, 2006). Fakat bu sistemlerde en büyük dezavantaj membran kirlenmesidir (Liao ve ark., 2006; Gao ve ark., 2011). AnMBR üzerindeki birkaç çalışma mevcut ve bunların çoğu methanojenik sistemleri incelemiştir. Membran kirlenmesi hücre dışı polimerik maddeler (EPS) (Defrance ve ark., 2000; Aslan ve ark., 2013), çözünmüş mikrobiyal ürünler (SMP) ve partikül maddeler bağlıdır (Lesjean ve ark., 2005; Aslan ve ark., 2013). 11 µm'den küçük çaplı koloidal partiküllerin methanojenik AnMBRs'de fiziksel temizleme ile kolayca yönetilemeyen, gözenek tıkanması ve gözenek kapanması yol açan, membran kirlenmesinde önemli bir rol oynadığı rapor edilmiştir (Choo ve Lee 1996; Gao ve ark., 2011; Aslan 2012). Ancak tıkanan gözeneklerin bir kısmı kimyasal temizleme ile bile tam olarak temizlenemez ve temiz konumlarına ulaşamadıkları için membran kullanım süreleri kısalmır.

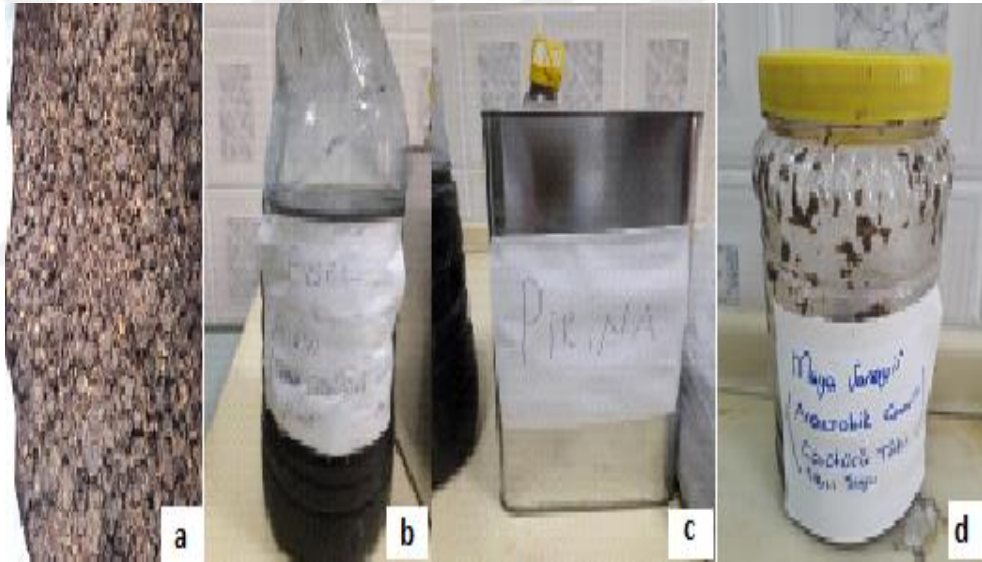
AnMBR sisteminde H₂ üretimi teknik olarak mümkündür. Çünkü bu sistemler yeni geliştirilen proseslerdir. Bu kompleks sistemlerin daha iyi anlaşılması için araştırmalar yapılmaktadır. MF ya da UF membranlar kullanılarak, karbon kaynağı kullanım verimleri artırılmıştır. Yapılan iki çalışmada (Lee ve ark., 2009; Shen ve ark., 2010) verim artışı sağlanmıştır. Hidrojen üretim oranları 0-42 L/ gün veya 0.1- 2.75 L/L/saat ve biyogazın hidrojen içeriği %40-60 olarak belirlenmiştir. AnMBR prosesi hidrojen üretimi için umut veren bir teknolojidir. Ancak, birkaç laboratuvar ölçekli çalışmadan elde edilen avantajları doğrulamak için hem laboatuvar ölçekli hem de pilot ölçekli birçok çalışmaya ihtiyaç vardır. AnMBR alternatifinin değerlendirilmesinde sadece maksimum H₂ üretimi gerçekleşmez aynı zamanda substratın da tam kullanımı sağlanabilir (Shen,2011).

Sonuç olarak hidrojen üretim verimliliğini artırmak için stratejilerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Atıksu ve katı atıklar gibi karbon kaynaklarından hidrojen üretimi için hem laboratuvar hem de pilot ölçekli araştırmalara ihtiyaç vardır.

4. MATERYAL ve METOT

4.1. Çalışmada Kullanılan Hammadde Kaynakları

Çalışmada zeytinyağı karasularından biyohidrojen üretimi elde edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan diğer hammadde kaynakları ise zeytinyağı atıksuyu, zeytin küspesi, maya sanayii anaerobik maya aşısı ve evsel atıksu kullanılmıştır. Mayayı Amasya Maya sanayisinden, evsel atıksu Kahramanmaraş ATT anaerobik çamur tankı çıkışından, zeytinyağı atıksuyu ve zeytin küspesi Şanlıurfa'nın Bozova ilçesi zeytinyağı üretim tesisinden temin edilmiştir.



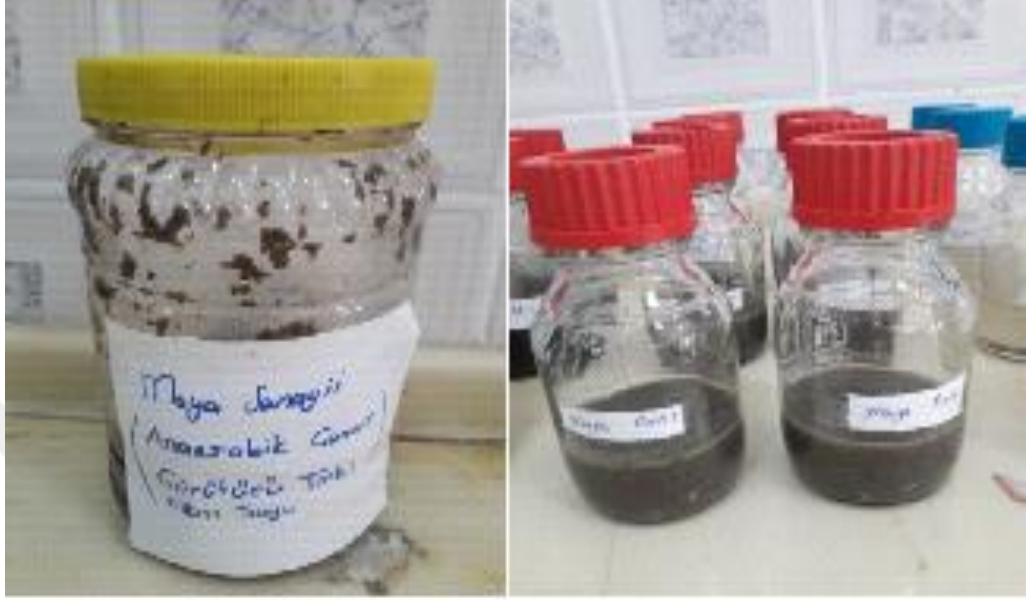
Şekil 4.1. Hammadde Kaynakları a) zeytin küspesi, b) evsel atıksu (anaerobik çamur çürütücü tank çıkış suyu) c) zeytinyağı atıksuyu, d) maya sanayi (Anaerobik çamur tankı)

4.2.Biyokütlenin Fermantasyonu

4.2.1.Aşının Hazırlanması

Deneylerde kullanılacak karışık kültür kaynağı Amasya maya sanayiinden tesislerinin anaerobik arıtma tankından arıtma çamuru temin edilmiş, 90°C'de 30 dakika bekletildi bunun nedeni ise içerisindeki metan üreten bakterileri etkisiz hale

getirmek için ve diğer mikroorganizmaların arıtımı sağlanmıştır (Karaosmanoğlu, 2015; Gökfiliz, 2014; Kırılı, 2014). Bu yöntemle hidrojen üretecek asidojenik bakterilerin aşı çamurunda kalması amacıyla yapılmıştır.



Şekil 4.2. Amasya maya sanayiinden anaerobik arıtma tesisi çamur çürütücü tankından alınan arıtma çamuru

4.2.2.Besi Maddesinin Hazırlanması

Hidrojen üreten bakterileri aktif hale getirmek için kullanılan besi maddesi için 0.01 g $MnSO_4 \cdot H_2O$, 0.96 g NH_4Cl , 0.12 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.22 g KH_2PO_4 , 0.01 g $CaCl_2$, 0.043 g $FeCl_2$ katıları bir balon jöjeye konulmuş ve saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır (Park ve ark., 2013).



Şekil 4.3. Hazırlanmış olan besi maddesi

Numunelerin hazırlanmasında kullanılan besi maddesi çözeltisi bu çözeltiden her numune için 0.5 mL kullanılmıştır.

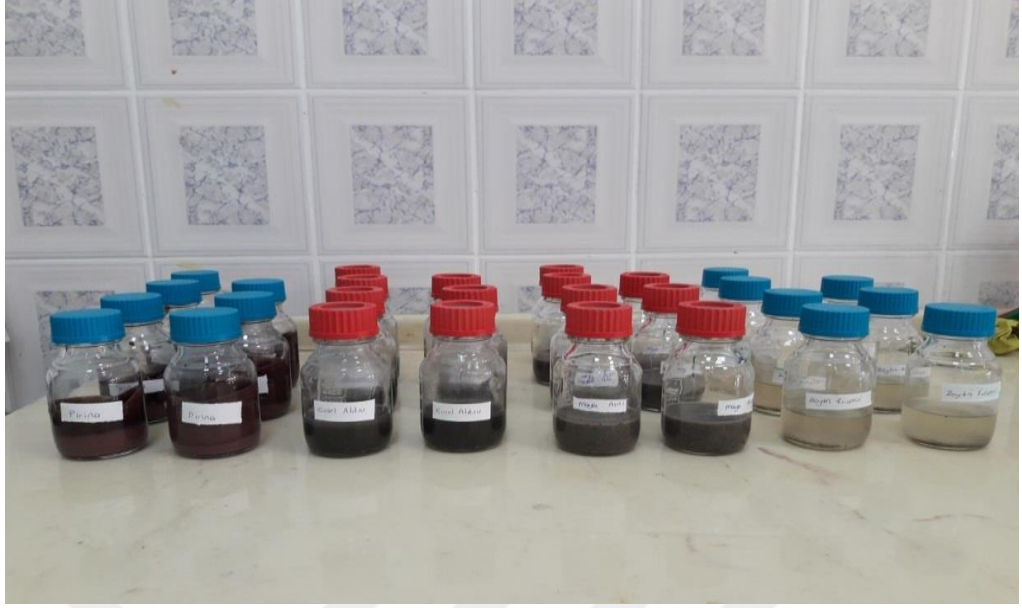
4.2.3. Fermantasyonun Başlatılması

Fermantasyonu başlatmak üzere ilk olarak 28 adet 250 mL'lik numune hazırlanmıştır. Çizelge de gösterildiği gibi;

Çizelge 4.1. Hazırlanan numune şişe sayıları

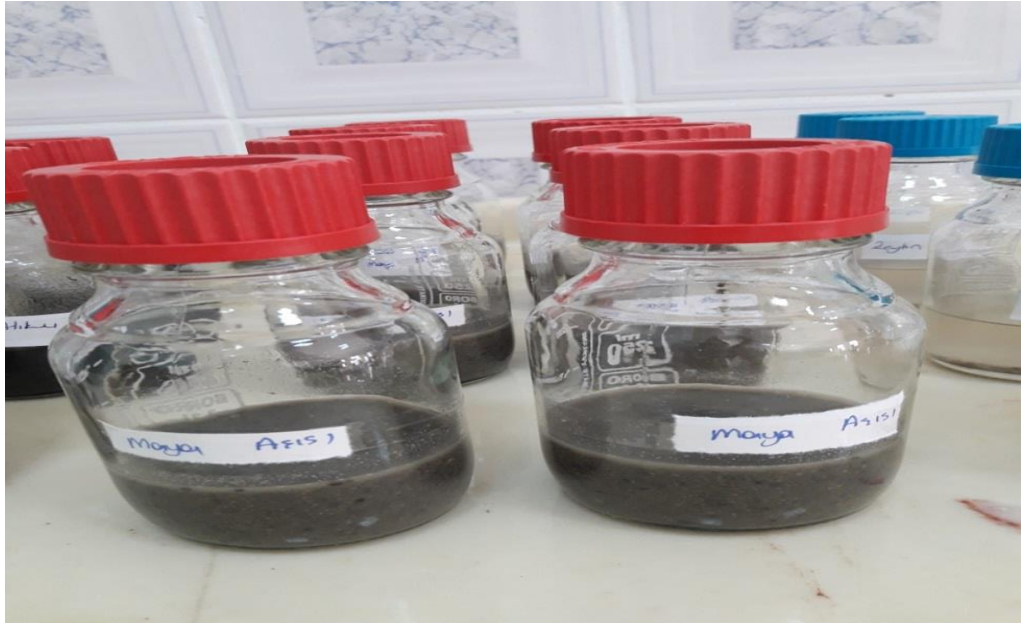
Numuneler	Zeytin Küspesi	Zeytinyağı Atıksuyu	Maya sanayi aşısı	Evsel Atıksu
Şişe Adet	7	7	7	7

Önceden serum şişelerine hazırlanmış olan 28 adet 250 mL'lik numune şişelerinden (zeytin küspesi, zeytinyağı atıksuyu, evsel atıksu ve maya sanayi aşısı) biyokütle kaynaklarından 97.5 mL alınarak 250 mL lik serum şişelerine konulmuştur (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Hazırlanmış olan numuneler

Numune şişelerine eklemek için ayrı 500'er mL maya aşısı ve evsel atıksu alınarak 90° C de 30 dakika etüvde çözelti hazırlandı. Bu işlemin amacı ise metan üreten bakterileri etkisiz hale getirmektir. Sonra 1.5'er mL hazırlanmış olduğumuz maya aşısı numune şişesine evsel çözelti ilave edildi (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Biyohidrojen üretimi için hazırlanmış maya aşısı çözeltileri

Daha sonra 1.5'er mL evsel atıksu, zeytin küspesi, zeytinyağı atıksuyu numune şişelerine maya çözeltilisi ilave edildi. Müteakiben şişelere 1'er mL iz elementi ilave edilmiştir. Hazırlamış olduğumuz 32 adet numunelerden 1'er adet temel analizlede kullanılmak için toplamda 4 adet numune şişesi alınmıştır. Kalan 28 adet numune şişesi içinse pH ayarlamaları yapılmıştır. Her bir biyokütle için numune şişelerinden pH (5.0,5.50,6.0 ve 6.50) sıcaklıkları farklı olarak şu şekilde ayarlanmıştır. T=Ortam, T±37°C, T±55°C numuneler GC cihazında ölçülmek üzere ayarlanmıştır. pH yükseltmek için HCl, düşürmek içinse NaOH kullanılmıştır. Şişelerden 1 dakika süre ile azot gazı geçirilerek şişedeki oksijen giderilmiş şişeler hava geçirmez kauçuk kapakla kapatılmış ve fermantasyona hazır hale getirilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Çözeltilerin azot gazından geçirilme işlemi



Şekil 4.7. Numune şişeleri

4.3.Analitik Metotlar

Deneyde kullanılan her bir hammadde için toplam katı madde (TKM), toplam uçucu katı madde (TUKM), toplam uçucu olmayan katı madde (TUOKM), Kimyasal oksijen İhtiyacı, toplam azot, toplam fosfor, pH ve VFA miktarları ölçülmüştür.

4.3.1.Toplam katı madde ve toplam uçucu katı madde

Toplam katı madde tayini için her bir çözeltiden 10'ar mL alınarak darası alınmış krozelere konulmuş ve etüvde 105°C'de 2 saat süre ile ısıtılmıştır. Fırından çıkarılan krozeler desikatörde oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuş ve tartılmıştır. Bu yöntemle nem tayini ve katı madde miktarı hesaplanmıştır. Daha sonra aynı krozeler toplam organik madde ve kül tayini için 550°C deki kül fırınına alınarak 40 dakika süre ile organik maddenin tamamen yanması sağlanmış, fırından alınan krozeler desikatörde soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan krozeler tartılarak her bir madde için toplam uçucu katı madde ve uçucu olmayan katı madde miktarları tespit edilmiştir.

4.3.2.Toplam Azot ve Toplam Fosfor tayini

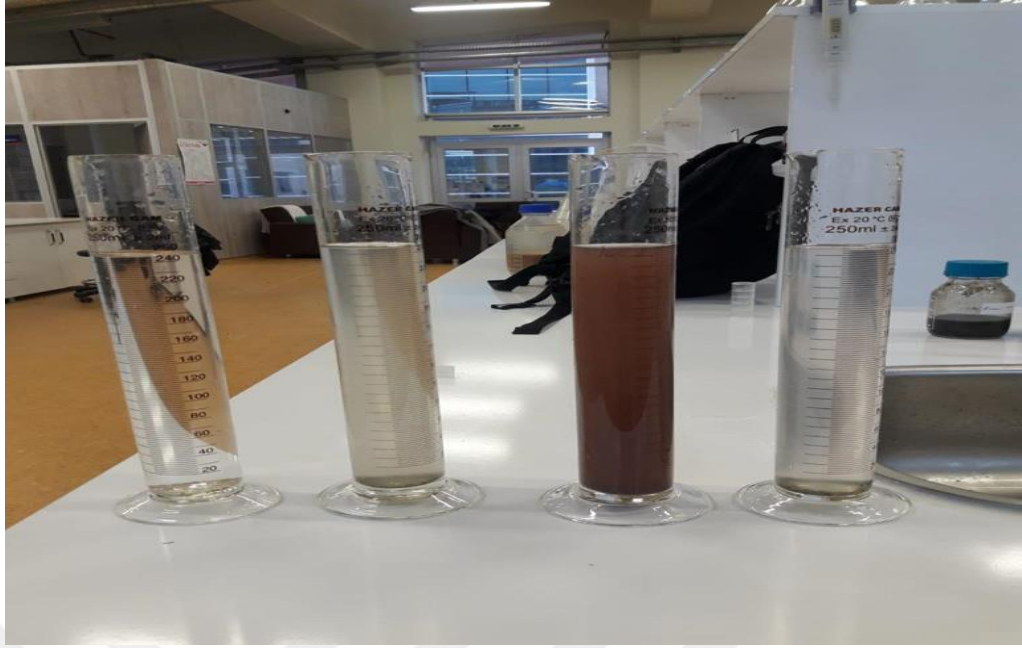
Toplam azot ve fosfor tayinleri için MERCK Spectroquant® PHar 100 cihazı ile azot ve fosfor kitleri kullanılmıştır (Şekil 4.8). Bu çalışma yapılamadan önce biyokütlelerin yoğunlukları yüksek olması nedeniyle her bir numune için seyreltme işlemi gerçekleştirilmiş ve bu işlem AKM analizi sonucuna göre belirlenmiştir. Seyreltme oranları ise çizelge 7’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Seyreltme Oranları

Numune	Zeytinyağı atıksuyu	Maya Aşısı	Evsel Atıksu	Zeytin Küşpesi
Seyreltme Oranları	250	150	25	10



Şekil 4.8. Toplam azot ve fosfor tayini için kullanılan cihaz



Şekil 4.9. Seyreltme yapılan numune Örnekleri

4.3.3.Toplam azot tayini

Toplam azot tayini için Spectroquant® hazır azot kitleri kullanılmış ve bu kitler için belirlenen yöntem ile ölçüm yapılmıştır. Seyreltme işlemi yapıldıktan sonra kapaklı cam tüplere her bir numuneden 1'er mL örnek alınmış, üzerine 9 mL distile su eklenmiş ve 1 mikrokâşık N-1K ilave edilmiştir. Daha sonra her bir tüpe 6 damLa N-2K eklenip ve tüplerin kapağı kapatılarak çalkalanmıştır. Tüpler termoreaktörde 120 °C'de 1 saat süre ile ısıtılmış, termoreaktörden alınan tüpler oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelen tüpler çalkalanıp her bir numuneden 1 mL alınarak hazır azot ölçüm kitlerine konulmuştur. Üzerlerine 1 mL N-3K ajanı eklenip iyice çalkalandıktan sonra 10 dakika bekletilmiş ardından tüpler spektrofotometreye yerleştirilmiş ve toplam azot ölçümleri yapılmıştır.

4.3.4.Toplam fosfor tayini

Toplam fosfor tayini için Spectroquant® hazır toplam fosfor kitleri kullanılmış ve bu kitler için belirlenen yöntem ile ölçüm yapılmıştır. Kapaklı cam tüplere her bir numuneden 1'er mL örnek alınıp üzerine 1 doz P-1K eklenmiştir. Tüplerin kapakları kapatılıp ve çalkalanmıştır.

Daha sonra 120 °C'de 30 dakika süre ile termoreaktörde ısıtılmış, termoreaktörden alınan tüpler oda sıcaklığına gelene kadar soğumaya bırakılmıştır. Soğumuş tüplerin üzerine 5'er damla P-2K eklenerek numunelerin kapağı kapatılmış ve tüpler çalkalanmıştır. Üzerlerine 1 doz P-3K eklenip dipte katı kalmayana kadar çalkalanmış ve 5 dakika sonra tüpler toplam fosfor tayini yapılmak üzere spektrofotometreye konulup ve ölçüm yapılmıştır.

4.3.5.Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOI) Tayini

Boş tüpler alınıp 2,5 mL standart çözelti 2,5 mL Sülfirik Asit-Gümüş Sülfat Karışım Çözeltisi ve 2,5 mL Parçalama Çözeltisi (Potasyum Dikromat-Civa Sülfat Çözeltisi) eklenerek blowerda karıştırma işlemi sağlanmıştır. Daha önce çalıştırmış olduğumuz 148 °C de 2 saat ısıtma işlemi yapılmıştır. Isıtıcıdan çıkarmış olduğumuz tüpler soğutulup erlene alınıp feroin indikatörü bir damlatılmıştır. Standart DAS çözeltisi ile mavi-yeşilden, kırmızımsı kahverengini alana kadar titre edilmiştir.

4.3.6.Toplam karbonhidrat ve protein analizleri

Hazırlanan numuneler laboratuvar ortamında Bradford (1976) kullanılarak analiz edilmiştir. Toplam protein ve toplam şeker olarak sonuçlar ölçülmüştür. Her bir numune için toplam protein ve karbonhidrat miktarlarını belirlemek amacıyla Bradford (1976) yöntemi kullanılmıştır. Bu yönteme göre protein ve karbonhidrat tayini yapılacak maddelerde hem çözelti hem de pelette analizler yapılarak toplam protein ve karbonhidrat miktarları tespit edilmiştir.

Üst faz için;

- Her bir numuneden 5'er mL alınarak santrifüj tüplerine konuldu.
- 4000 ×g'de 4°C'de 10 dakika santrifüjlendi.
- Üst faz steril bir tüpe alındı ve 13200 ×g ile 4°C'de 20 dakika tekrar santrifüjlendi.

- Üst fazda çözülmüş protein ve karbondihidrat analizleri aşağıdaki işlemlere göre yapıldı.

Pelet için işlem basamakları:

- Üst faz için uygulanan işlem basamaklarından sonra kalan pelet üzerine 5 mL
- deiyonize su eklendi.
- 6 µl formaldehit (%37'lik) eklenerek, karışım 4°C'de 1 saat bekletildi.
- Daha sonra 500 µl NaOH (1N) eklenerek ve 4°C'de 3 saat bekletildi
- Bu süspansiyon 13200×g, 20 dakika 4°C'de santrifüjlendi.
- Üst fazda protein ve karbondihidrat analizleri yapıldı.

4.3.6.1. Toplam Protein Analizi

Bradford reaktifi için 50 mg Coomassie Brilliant Blue alınarak 50 mL etanolde çözülmüş, %85'lik (w/v) 100 mL fosforik asit (H₃PO₄) çözeltisi ilave edilerek, çözelti saf su ile 1 L tamamlanmıştır. Protein kalibrasyonunda standart protein çözeltisi olarak Bovin Serum Albumin (BSA) kullanılmıştır. Standart proteinden 0-50 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Her numune ve farklı konsantrasyonlardaki standartlardan 1.5 mL alınarak üzerlerine 1,5 mL Bradford reaktifi ilave edilmiş, Vortex ile karıştırılıp 10 dakika bekletilmiştir. Daha sonra standartlar ve numuneler 595 nm'de spektrofotometrede okuma yapılmıştır.

4.3.6.2. Toplam karbonhidrat analizi

Kalibrasyonda standart çözelti olarak glikoz kullanılmış, standart glikozdan 0-80 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Analizde %80'lik fenol çözeltisi ve derişik %95-97'lik H₂SO₄ kullanılmış, santrifüjden kalan süzöntü ve pelet için ayrı ayrı ölçüm yapılmıştır. Numunelerden 1'er mL alınarak 25 µl %80'lik fenol ve 2,5 mL H₂SO₄ eklenmiş, 30°C'de 15 dakika su banyosunda bekletilmiştir. Spektrofotometre'de 490 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur.

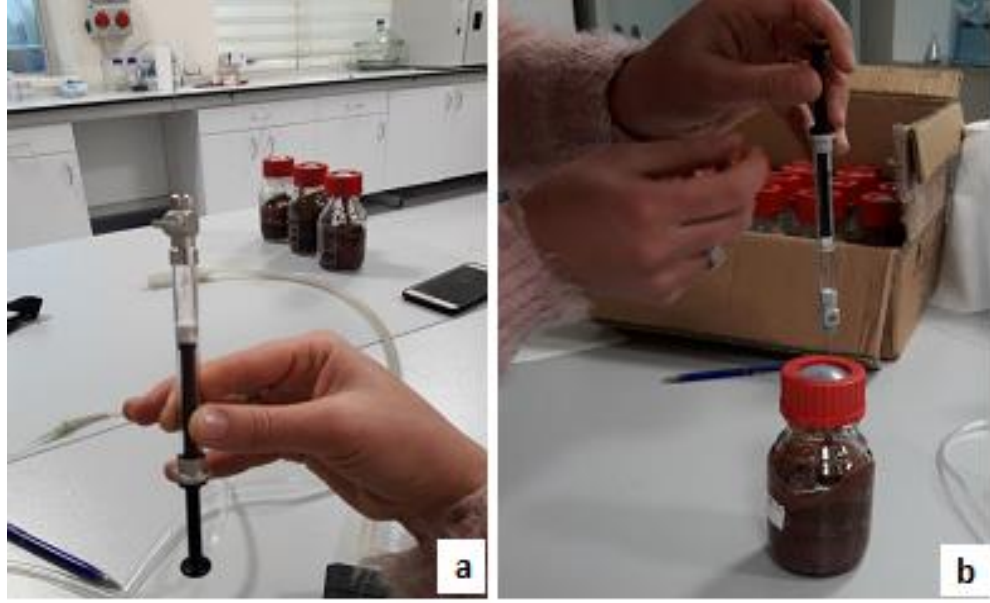
4.3.7.Toplam Biyogaz ve Toplam Biyohidrojen Hacimleri

Toplam gaz ve hidrojen gazının hesaplanması için hazırlanan farklı sıcaklık ($T = \text{Ortam}$, $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve pH (5.0,5.50,6.0,6.50)'lar hazırlamış olduğumuz numunelerin değerleri günlük olarak takip edilmiş ve ölçülen değerler kaydedilmiştir. Basınç ölçümleri için HMG 01 basınç ölçer cihazı, sıcaklık ve pH ölçümü için *Hanna instruments HI-221* pH ve sıcaklık ölçer cihazı kullanılmıştır. Toplam biyogaz ve toplam hidrojen gazı konsantrasyonu için Shimadzu Nexis GC-2030 gaz kromatografisi (GC) kullanılmıştır.



Şekil 4.10. Shimadzu GC-2010 gaz kromatografi cihazı

GC'de Supel-Co 30 m x 0,32 mm kolon ve TCD dedektör kullanılmıştır. Dedektörde taşıyıcı gaz olarak helyum ve azot gazı kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı 235 $^{\circ}\text{C}$, kolon sıcaklığı 35 $^{\circ}\text{C}$ ve dedektör sıcaklığı 250 $^{\circ}\text{C}$ olarak ayarlanmıştır. Her bir numune şişesinden gaz sızdırmaz enjektörlerle 500 mikrolitre gaz alınarak GC cihazının TCD dedektöründen enjekte edilmiş ve açığa çıkan veriler bilgisayara kaydedilmiştir.



Şekil 4.11. a) Gaz Ölçümünde kullanılan 0.5 mikronluk enjektör b) Gaz ölçümü için alınan numune



Şekil 4.12. GC ölçümü için hazırlanan numuneler

GC cihazında ölçüm için hazırlanan numunelerin ölçümden önce basınçlarının ölçümü yapılması.

5.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

5.1. Hammadde Kompozisyonu

Bu çalışmada zeytin küspesi, evsel atıksu, Zeytinyağı atıksuyu ve maya aşısı hammadde olarak kullanılmıştır. Bu hammaddeler için Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (mg/L), toplam katı madde (TKM) (mg/L), toplam uçucu katı madde (TUKM) (mg/L), toplam uçucu olmayan katı madde (TUOKM) (mg/L), toplam azot (TN) (mg/L), toplam fosfor (TP) (mg/L), pH, toplam yağ-gres (% substrat) ve toplam protein (mg/L) parametreleri belirlenmiştir. Toplam biyogaz (mL/g substrat) ve hidrojen gazı (mL/g substrat) analizleri ise GC (Gaz tomografisi) ile ölçülmüştür.

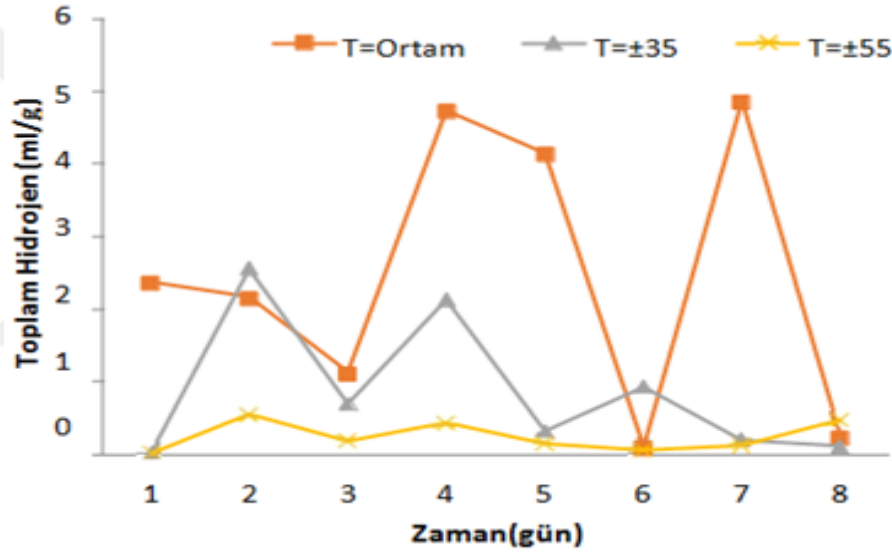
Çizelge 5.1. Biyohidrojen ve biyogaz üretimi için kullanılan substratların Özellikleri

Substrat	pH	KOI (mg/L)	TKM(mg/L)	AKM(mg/L)	TUKM(mg/L)	Toplam-p(mg/L) (mg/L)	Toplam-N (mg/L)	Toplam Karbonhidrat (mg/L)	Toplam protein (mg/L)
Zeytin Küspesi	6.5	83320	3900	11398	2900	102	78	5.68	2.84
Evsel Atıksu	8.4	235520	22300	94380	12650	4.61	121	4.76	5.77
Zeytinyağı Atıksu	6	112850	120150	14611	112900	28.6	<10	5.1	1.97
Maya Aşısı	7.5	794880	85800	18398	75500	8.4	83	5.41	4.55

5.2. Sıcaklığın Substrat Konsantrasyonları Üzerindeki Etkisi

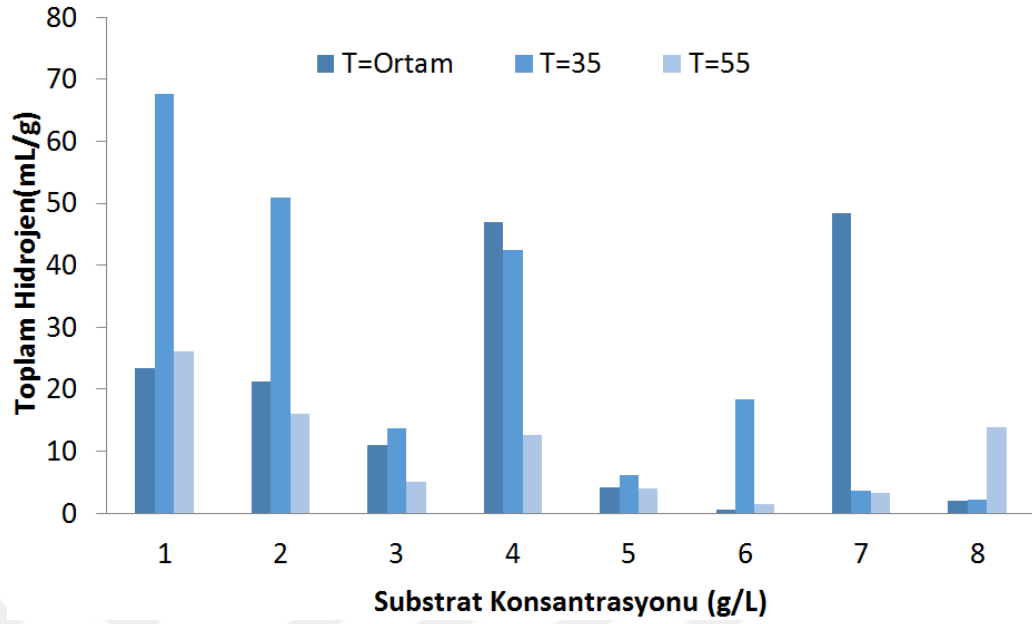
5.2.1. Substrat Konsantrasyonunun Zeytinyağı Atıksuyu Biyogaz Üretimi ve Hidrojen Üretim Veriminde Sıcaklığın Etkisi

Hidrolize edilmiş zeytinyağı atıksuyu farklı sıcaklıklarda $T=Ortam(20^{\circ}C)$, $T=\pm 35^{\circ}C$ ve $T=\pm 55^{\circ}C$ ve farklı pH'larda hazırlamak için serum şişelerine 2'şer mL aşı ve 0.5 mL besi maddesi ilave edilmiş ve 100 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan şişeler 5'er dakika argon gazından geçirilmiştir. Bunun sebebi ise şişe içerisindeki havanın alınmasıdır. Şişeler hava geçirmez plastik lamel kapak ile kapatılmıştır ve fermentasyon için hazır hale gelmiştir. Toplam basınç, biyogaz ve toplam hidrojen gazı ölçümleri 24 saat ara ölçülmüş ve hidrojen üretimi bakteriler tarafından hidrojen üretimi bitene kadar deney takipleri yapılmıştır. GC'den alınan verilere göre zeytinyağı atıksuyundan elde edilen toplam biyogaz konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi şekil 5.1 ve şekil 5.3'de gösterilmiştir.



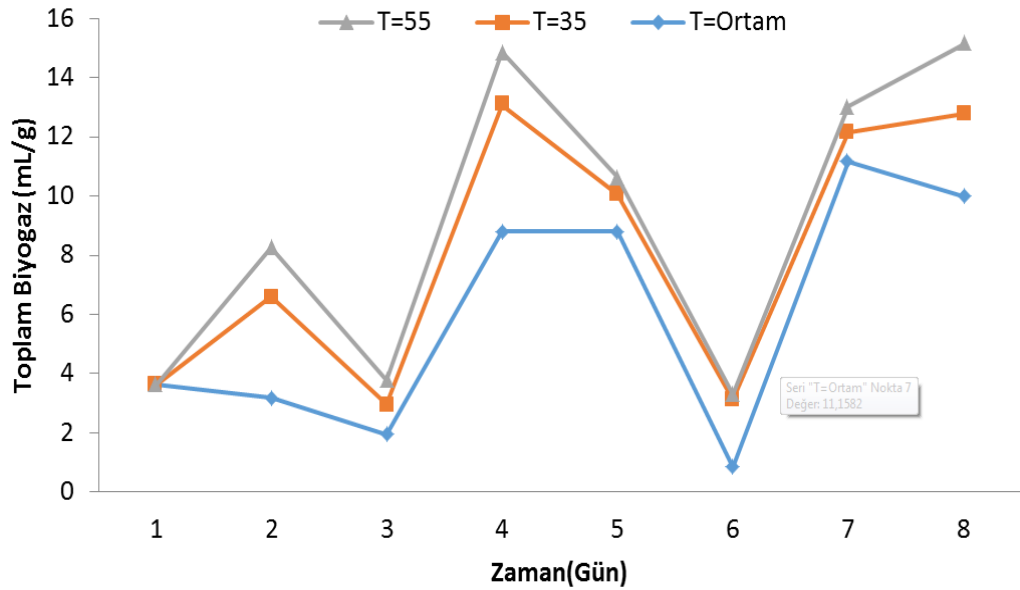
Şekil 5.1. Farklı sıcaklıklarda zeytinyağı atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı hidrojen üretimi

Grafiğe göre zamana bağlı farklı sıcaklıklarda hidrojen gazı üretimi başladığını en yüksek hidrojen gazı üretimi $T=Ortam$ 'da 6.84 mL/g olarak ölçüldüğü görülmüştür. Zamana sıcaklıklara göre hidrojen üretiminde artış ve azalmalar meydana geldiği ve 8.gün sonunda hidrojen üretiminin durduğu gözlemlenmiştir.



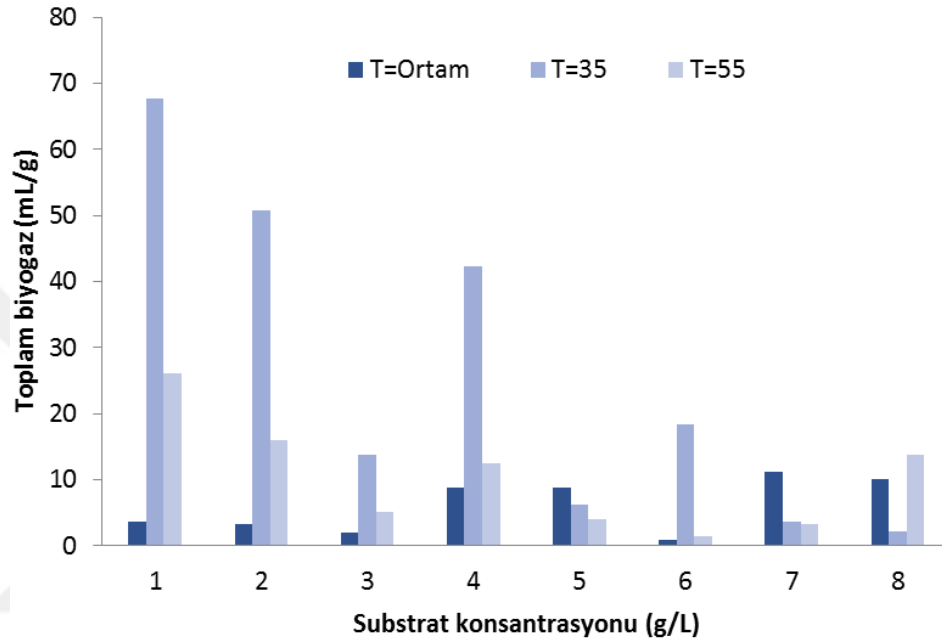
Şekil 5.2. Zeytinyağı atıksuyunun farklı sıcaklıklardaki konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen hidrojen gazı hacimleri

Şekil 5.2'e göre değişen sıcaklıklardaki zeytinyağı atıksuyu konsantrasyonuna bağlı olarak hidrojen üretim veriminin tüm sıcaklıklarda değişkenlik gösterdiği görülmüştür. En ideal hidrojen üretim verimi T=Ortam sıcaklığında olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.3. Farklı sıcaklıklardaki zeytinyağı atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı toplam biyogaz üretimi

Grafiğe göre zamana bağlı olarak biyogaz üretiminin arttığı ve artıp azalmalarda değişkenlik gösterdiği gözlenmiştir. En yüksek biyogaz üretimi T=55°C konsantrasyonunda ve 15.16 mL/g gaz olarak ölçülmüştür. Azalan substrat konsantrasyonuna bağlı olarak biyogaz üretim veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. T= Ortam' da 6.gün 0.18 mL/g olarak hesaplanmıştır.



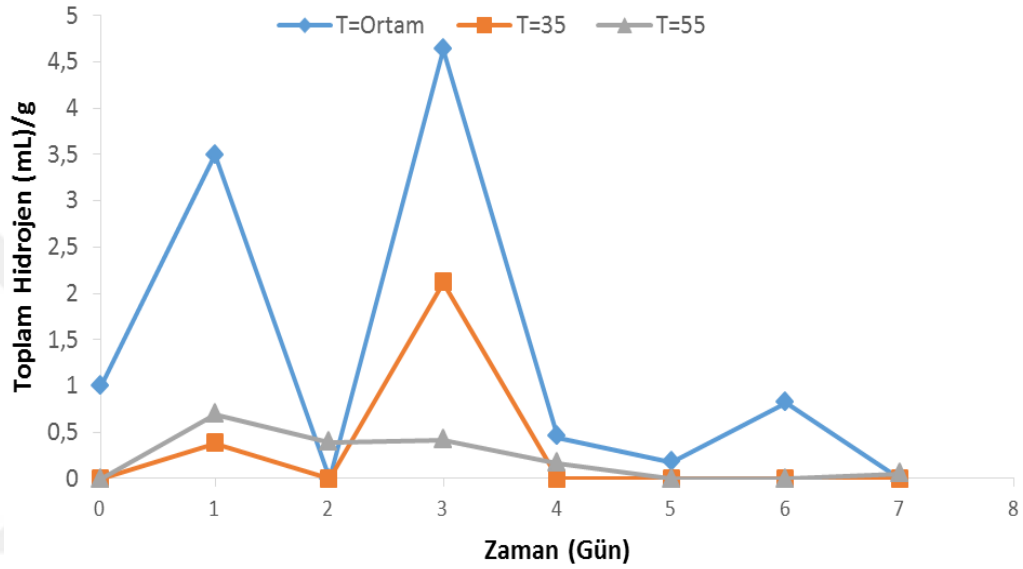
Şekil5.4. Zeytinyağı atıksuyunun farklı sıcaklıklardaki konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen biyogaz hacimleri

Şekil 5.4'e göre genel olarak hidrojen üretim veriminin T=Ortam sıcaklığında en yüksek olduğu görülmektedir. Ancak daha yüksek sıcaklık konsantrasyonunda hidrojen üretim verimini düşük olduğu görülmektedir. Buna göre zeytinyağı atıksuyu hidrojen üretiminde en ideal verimin T=Ortam sıcaklığı konsantrasyonunda olduğu anlaşılmaktadır.

5.2.2. Substrat Konsantrasyonunun Zeytin Küspesinden Biyogaz Üretimi ve Hidrojen Üretim Veriminde Sıcaklığın Etkisi

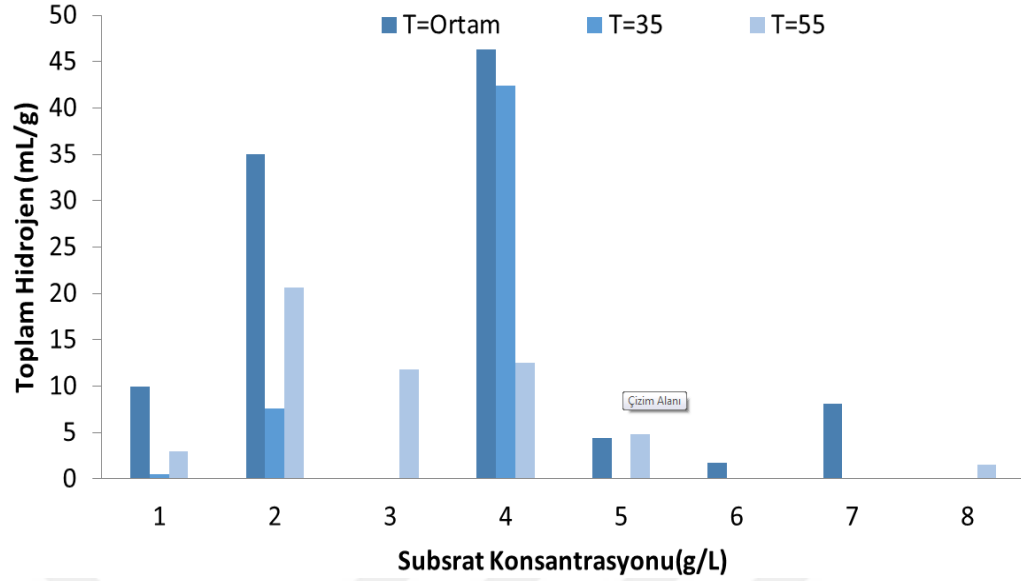
Hidrolize edilmiş zeytin küspesinin farklı sıcaklıklarda T=Ortam , T=±35°C ve T=±55°C ve farklı pH'larda hazırlamak için serum şişelerine 2'şer mL aşı ve 0.5 mL besi maddesi ilave edilmiş ve 100 mL'ye tamamlanmıştır.Hazırlanan şişeler 5'er

dakika argon gazından geçirilmiştir. Bunun sebebi ise şişe içerisindeki havanın alınmasıdır. Şişeler hava geçirmez plastik lamel kapak ile kapatılmıştır ve fermantasyon için hazır hale gelmiştir. Toplam basınç ,biyogaz ve toplam hidrojen gazı ölçümleri 24 saat ara ölçülmüş ve hidrojen üretimi durana kadar deney takipleri yapılmıştır.Zeytin küspesinden elde edilen biyogaz konsantrasyonu ve hidrojen konsantrasyonları şekil 5.5 ve 5.7’da verilmiştir.



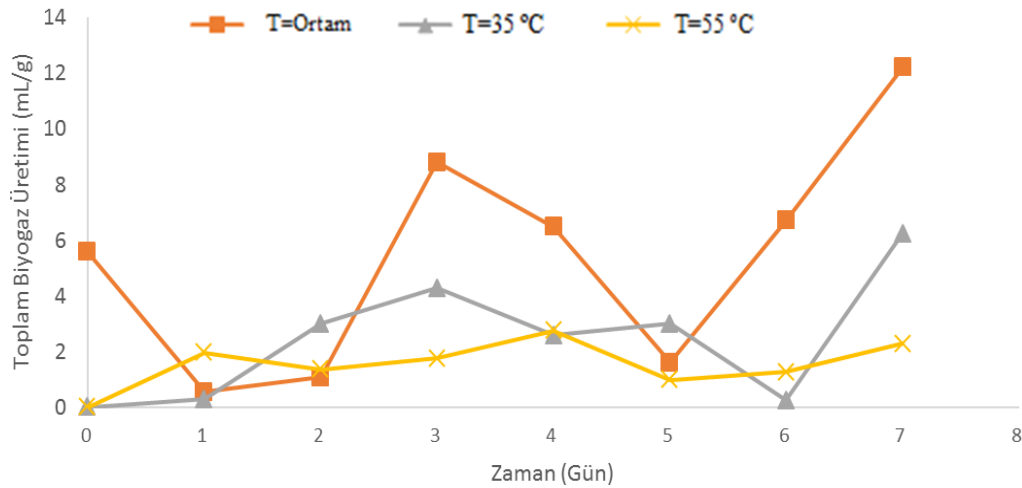
Şekil 5.5. Farklı sıcaklıklarda zeytin küspesi çözeltilerinin zamana bağlı hidrojen üretimi

Grafiğin zamana bağlı değişiminde hidrojen gazı üretiminde T=Ortam sıcaklığında hidrojen üretiminin hemen oluştuğu gözlenmiştir.T=35 °C ve T=55 °C’de 1.ve 2.günde arttığı gözlemlenmiştir.En yüksek hidrojen üretim veriminin T=Ortam sıcaklığında 3.gün 4.63 mL/g olarak ölçülmüştür.Daha sonra en yüksek hidrojen üretiminin yine ortam sıcaklığında 1.gün 3,49 mL/g olarak ölçülmüştür.T= 35 °C de 4.gün, T= 55 °C 5.günden itibaren her iki sıcaklıkta deney gözlem süresinin bitimine kadar hidrojen üretiminin durduğu gözlenmiştir.



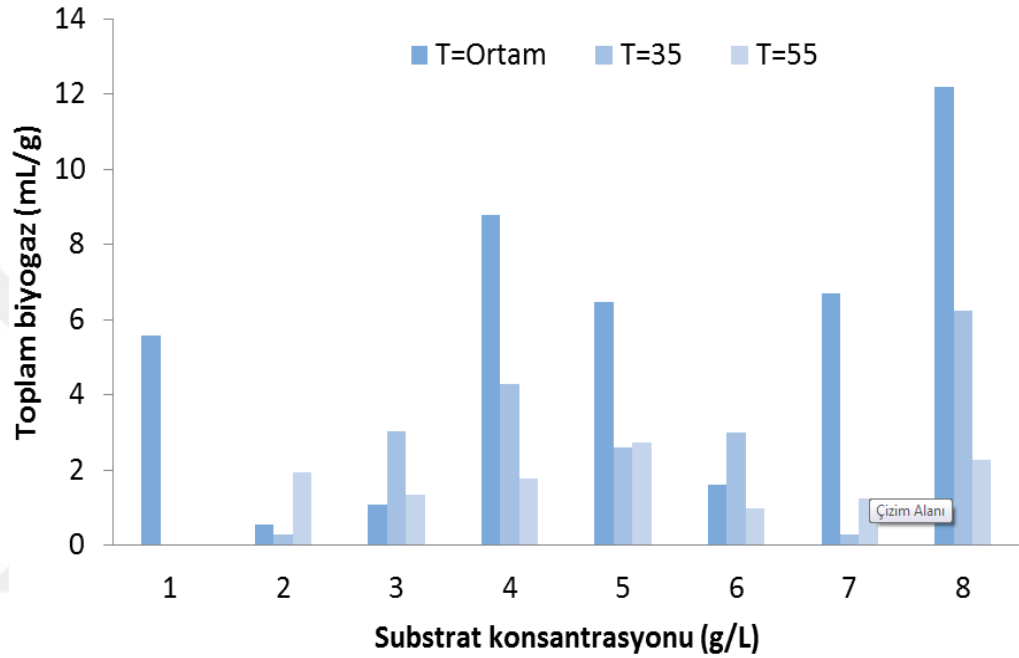
Şekil 5.6. Zeytin Küspesi Farklı sıcaklıklardaki konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen hidrojen gazı hacimleri

Şekil 5.6'ya göre farklı sıcaklıklarda zeytin küspesi konsantrasyonuna bağlı olarak hidrojen üretim veriminin T=Ortam sıcaklığında hidrojen üretimi için en iyi verimin olduğu gözlemlenmiştir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda substrat konsantrasyonunda hidrojen üretimi veriminin en az olduğu görülmektedir. Buna göre hidrojen üretiminde en ideal verimin T=Ortam sıcaklığında elde edildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.7. Farklı sıcaklıklardaki zeytin küspesi çözeltilerinin zamana bağlı biyogaz üretimi

Grafiğe göre zamana bağlı olarak toplam gaz üretiminin farklı sıcaklıklarda değişim gösterdiği gözlemlenmiştir. En yüksek biyogaz üretiminin T=Ortam sıcaklığında zeytin küspesi konsantrasyonunda 7.günde 12.05 mL/g olarak ölçülmüştür. T=35 °C’de en yüksek verimin 7.günde 6.22 mL/g olarak ölçülmüştür. T=55 °C’de ise en yüksek verim 4.gün 2.74 mL/g olarak ölçülmüştür.

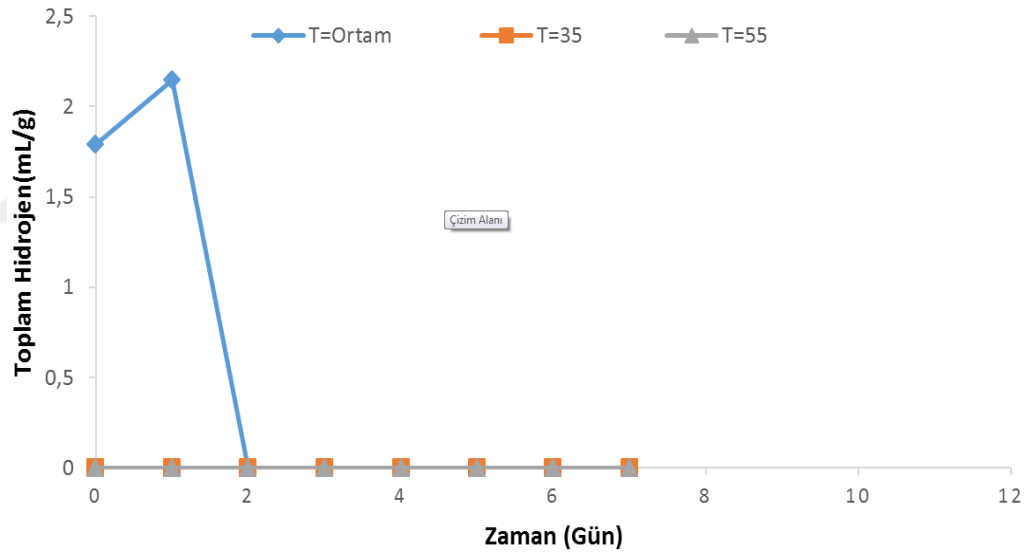


Şekil 5.8.7 Zeytin Küspesi farklı sıcaklıklardak konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen toplam biyogaz hacimleri

Şekil 5.8’e göre farklı sıcaklıklarda zeytin küspesi konsantrasyonuna bağlı olarak biyogaz üretim veriminin T=Ortam sıcaklığında biyogaz üretimi için en iyi verimin olduğu gözlemlenmiştir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda substrat konsantrasyonunda biyogaz üretimi veriminin en az olduğu görülmektedir. Buna göre hidrojen üretiminde en ideal verimin T=Ortam sıcaklığında elde edildiği gözlemlenmiştir.

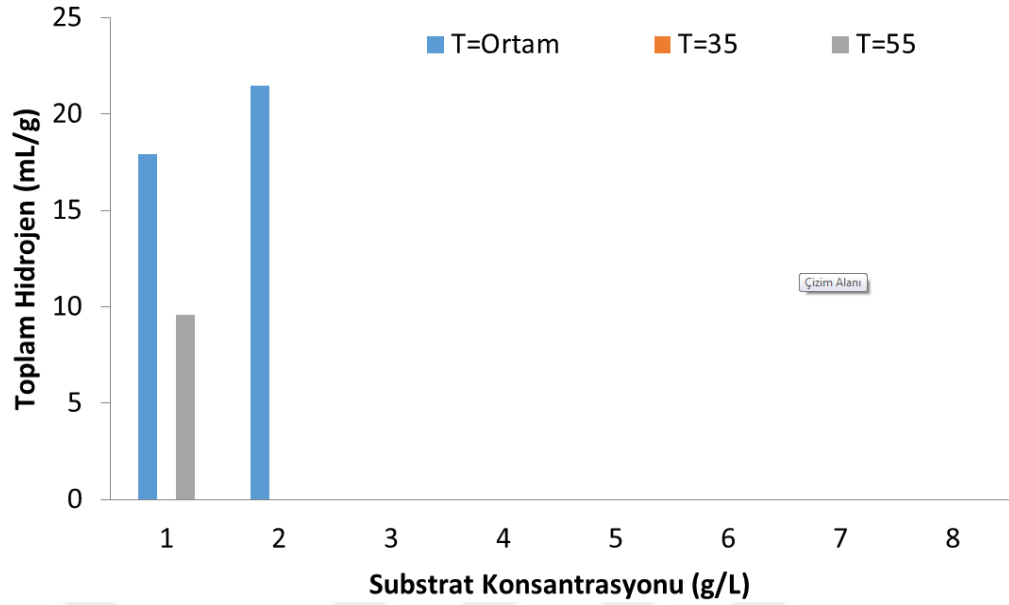
5.2.3. Substrat Konsantrasyonunun Evsel Atıksuyundan Biyogaz Üretimi ve Hidrojen Üretim Veriminde Sıcaklığın Etkisi

Evsel atıksuyun farklı sıcaklıklarda $T=Ortam$, $T=\pm 35^{\circ}C$ ve $T=\pm 55^{\circ}C$ ve farklı pH'lerde hazırlamak için serum şişelerine 2'şer mL aşu ve 0.5 mL besi maddesi ilave edilmiş ve 100 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan şişeler 5'er dakika argon gazından geçirilmiştir. Bunun sebebi ise şişe içerisindeki havanın alınmasıdır. Şişeler hava geçirmez plastik lamel kapak ile kapatılmıştır ve fermantasyon için hazır hale gelmiştir. Toplam basınç, biyogaz ve toplam hidrojen gazı ölçümleri 24 saat ara ölçülmüş ve hidrojen üretimi durana kadar deney takipleri yapılmıştır. Zeytin küspesinden elde edilen biyogaz konsantrasyonu ve hidrojen konsantrasyonları şekil 5.9 ve 5.11'de verilmiştir.



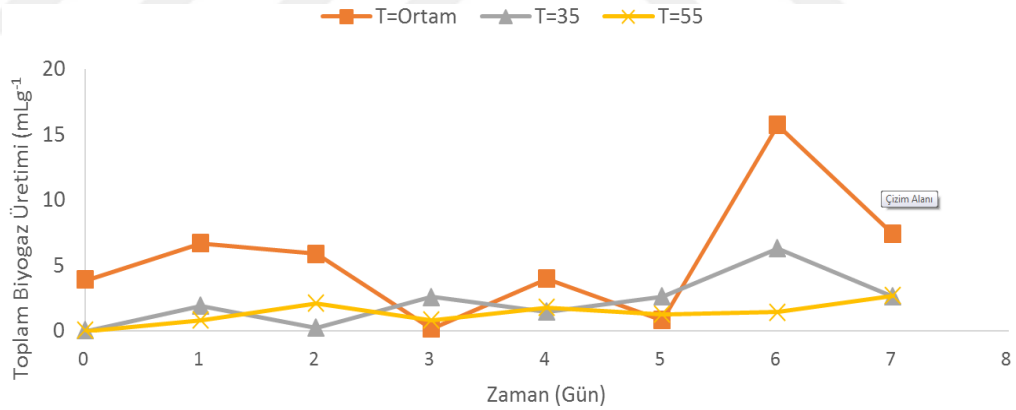
Şekil 5.9. Farklı sıcaklıklarda evsel atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı hidrojen üretimi

Grafiğin zamana bağlı değişiminde hidrojen gazı üretiminde $T=Ortam$ sıcaklığında hidrojen üretiminin hemen oluştuğu ve en yüksek üretiminin 2.14 mL/g olarak ölçülmüştür. Daha sonra en yüksek hidrojen veriminin $T=Ortam$ sıcaklığında 1.günde 1.78 mL/g olarak ölçülmüştür. $T=35^{\circ}C$ ve $T=55^{\circ}C$ 'de hidrojen üretiminin oluşmadığını gözlemlenmiştir.



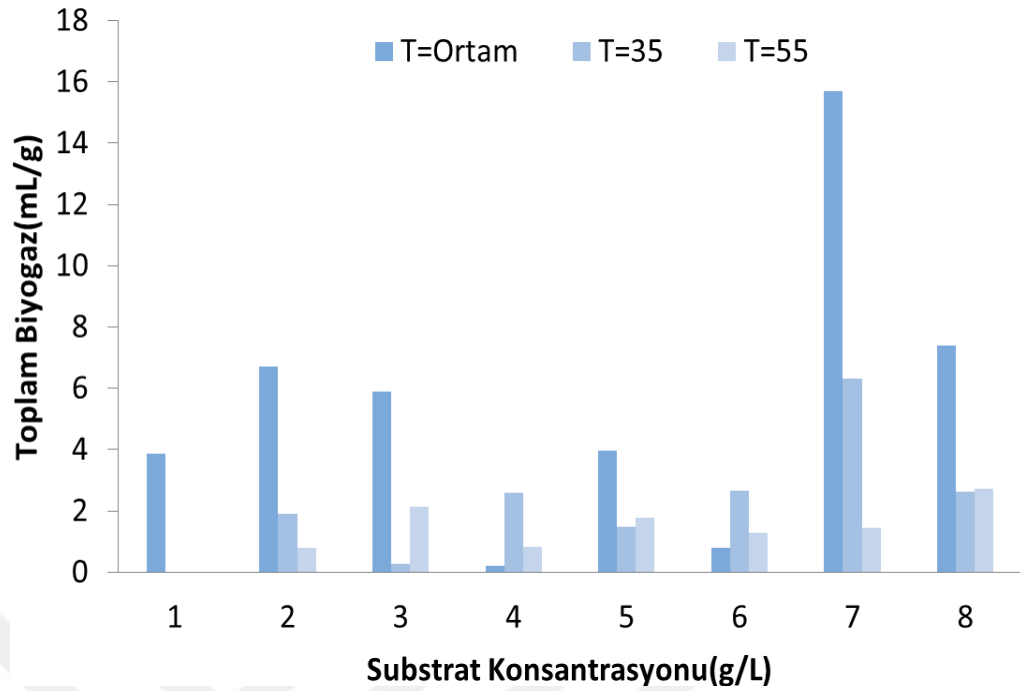
Şekil 5.10. Evsel Atıksuyun farklı sıcaklıklardaki konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen hidrojen gazı hacimleri

Şekil 5.10'da göre T=Ortam ve T=55 °C 'de hidrojen üretimi olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 8 Farklı sıcaklıklardaki evsel atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı toplam biyogaz üretimi

Grafiğe göre zamana bağlı olarak toplam gaz üretiminin farklı sıcaklıklarda değişim gösterdiği gözlemlenmiştir. En yüksek biyogaz üretiminin T=Ortam sıcaklığında evsel atıksu konsantrasyonunda 6.günde 15.73 mL/g olarak ölçülmüştür. T=35 °C'de en yüksek verimin 6.günde 6.30 mL/g olarak ölçülmüştür. T=55 °C'de ise en yüksek verim 7.gün 2.72 mL/g olarak ölçülmüştür.

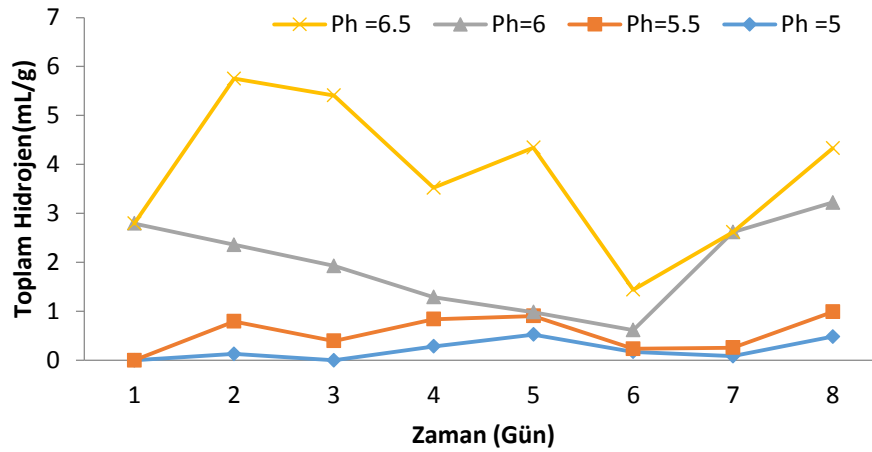


Şekil 5.12. Farklı sıcaklıklardaki evsel atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı toplam biyogaz hacimleri

Şekil 5.12’de görüldüğü gibi en yüksek biyogaz üretimi T=Ortam sıcaklığında gerçekleşmiştir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda evsel atıksu konsantrasyonunda biyogaz üretimi azaldığı görülmektedir. Buna göre biyogaz üretiminde ne ideal verimin T=Ortam sıcaklığında elde edildiği görülmüştür.

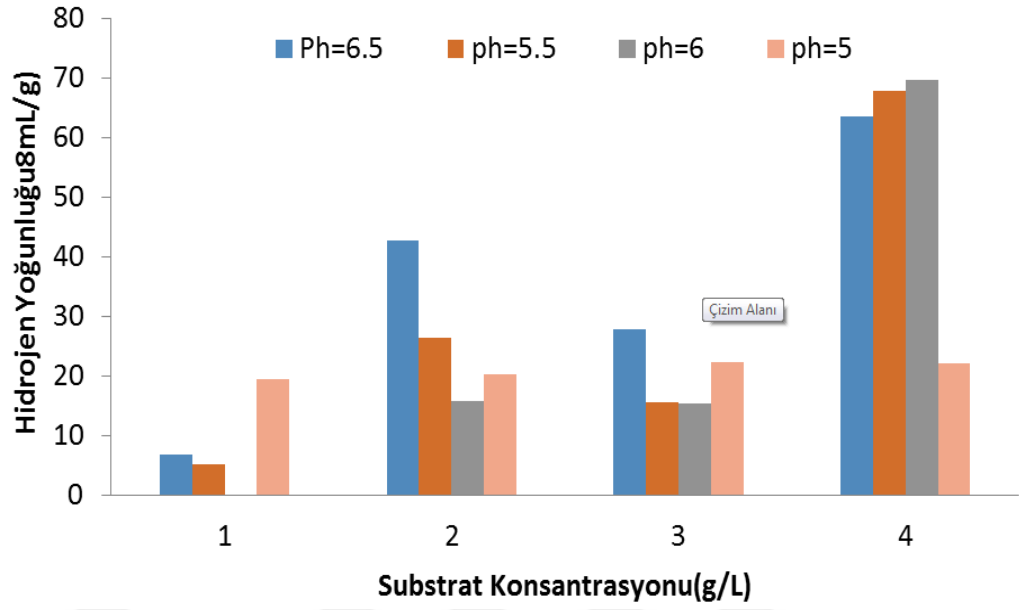
5.2.4. Substrat Konsantrasyonunun Zeytinyağı Atıksuyu Miktarına Bağlı Toplam Biyogaz ve Hidrojen Üretim Verimlerinde pH’ın Etkisi

Zeytinyağı atıksuyunun farklı sıcaklıklarda T=Ortam, T=±35°C ve T=±55°C ve farklı pH (5.0,5.50,6.0 ve 6.50)’larda hazırlamak için serum şişelerine 2’şer mL aşı ve 0.5 mL besi maddesi ilave edilmiş ve 100 mL ‘ye tamamlanmıştır. Hazırlanan şişeler 5 ‘er dakika argon gazından geçirilmiştir. Bunun sebebi ise şişe içerisindeki havanın alınmasıdır. Şişeler hava geçirmez plastik lamel kapak ile kapatılmıştır ve fermentasyon için hazır hale gelmiştir. Toplam basınç, biyogaz ve toplam hidrojen gazı ölçümleri 24 saat ara ölçülmüş ve hidrojen üretimi durana kadar deney takipleri yapılmıştır. Şekil 37. ve 39. de verilmiştir.



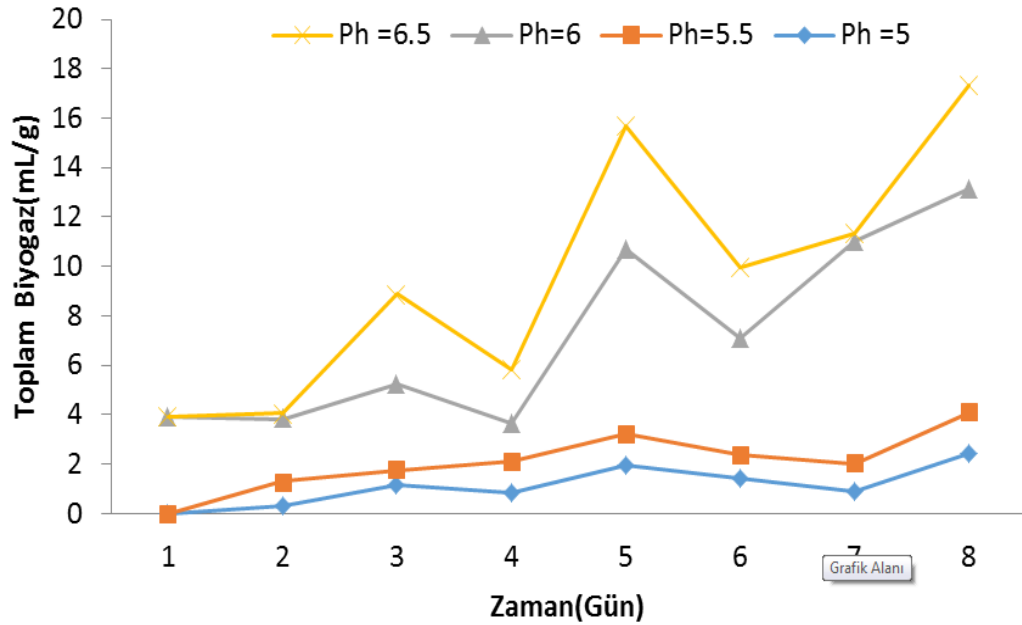
Şekil 5.13. Farklı pH'larda zeytinyağı atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı hidrojen üretimi

Grafiğin zamana bağlı değişiminde hidrojen gazı üretiminde pH=6.50'da hidrojen üretiminin 5.gün ve üretilen hidrojen miktarının 5.96 mL/g olarak ölçülmüştür. Daha sonra en yüksek hidrojen veriminin pH=6.0'da 1.günde 3.48 mL/g olarak ölçülmüştür. pH=6.0'da en düşük ise 6.günde tamamen hidrojen üretiminin durduğu gözlemlenmiştir. pH=6,50'da ise en yüksek hidrojen veriminin ilk günde olduğu ve bu değer 2.79 mL/g olarak gözlemlenmiştir. pH=6.50'da en düşük hidrojen verimi ise 4.günde ve verimi 0.08 mL/g olarak gözlemlenmiştir. pH=5.0 de en yüksek hidrojen verimi 5.günde 0.52 mL/g en düşük hidrojen veriminin ise 7.gün 0.08 mL/g olarak ölçülmüştür. pH=5.50'de ise yüksek hidrojen eldesinin 2.günde 0.88 mL/g olarak en düşük hidrojen eldesinin ise 6.günde 0.60 mL/g olarak ölçülmüştür.



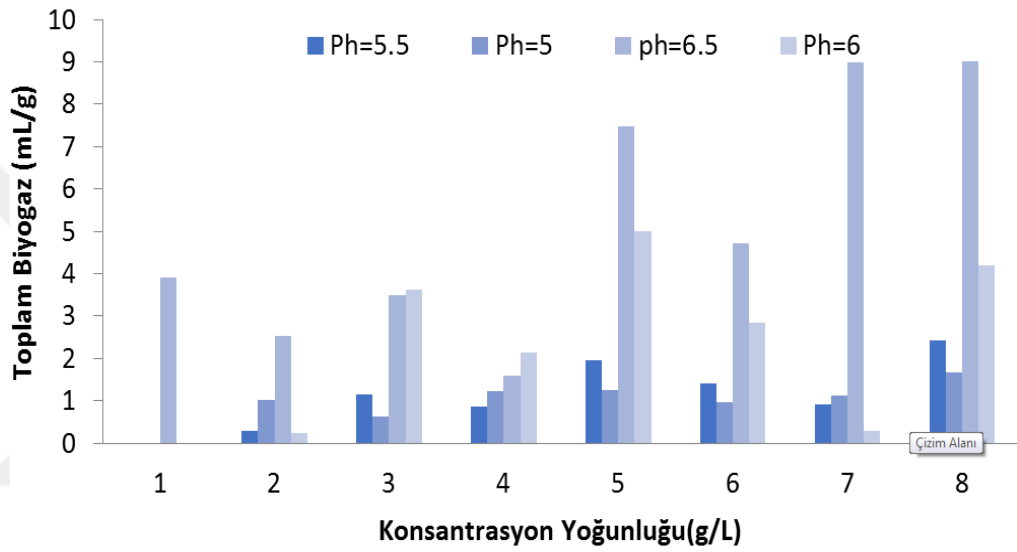
Şekil 5.14. Farklı pH 'larda zeytinyağı atıksuyu konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen , hidrojen gazı hacimleri

Şekil 5.14'de görüldüğü üzere pH=6.50'da en yüksek hidrojen verimi elde edildiği görülmüştür. En ideal hidrojen verimi ise yine pH=6.50'da elde edildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.15. Farklı pH'lardaki zeytinyağı atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı toplam biyogaz üretimi

Grafiğin zamana bağlı değişiminde biyogaz üretiminde pH=6.0 da en yüksek üretiminin 5.gün ve 9.02 mL/g olarak ölçülmüştür. Daha sonra en yüksek biyogaz üretiminin pH =6.0'da 8.günde 7.47 mL/g olarak ölçülmüştür. pH=6.0'da en düşük ise 4.günde biyogaz üretiminin 2.58 mL/g olduğu gözlemlenmiştir. pH=6,50'da ise en yüksek biyogaz üretiminin 8.günde ve bu değer 17.04 mL/g olarak gözlemlenmiştir. pH=6.50'da en düşük hidrojen verimi ise 1 ve 2. günde 3.93 mL/g olarak gözlemlenmiştir.



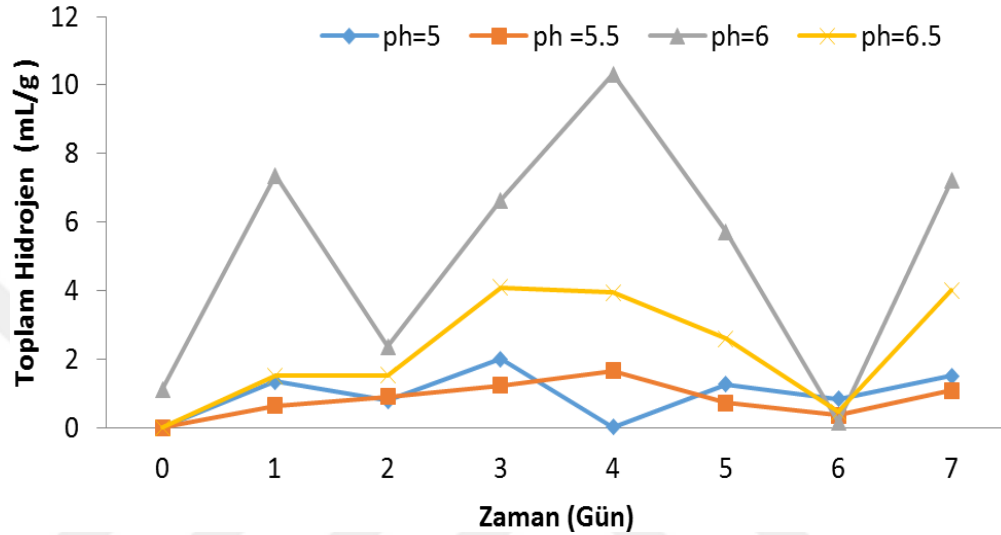
Şekil 5.16. Farklı pH'larda zeytinyağı atıksuyu konsantrasyonunun toplam biyogaz hacimleri

Şekil 5.16'da görüldüğü gibi farklı pH'lardaki zeytinyağı atıksuyu konsantrasyonunda elde edilen en yüksek biyogaz verimi pH =6.50'da elde edildiği görülmüştür. En ideal biyogaz verimi ise yine pH =6.50'da elde edildiği görülmüştür.

5.2.5. Substrat Konsantrasyonunun Eysel Atıksu Miktarına Bağlı Toplam Biyogaz ve Hidrojen Üretim Verimlerinde pH'ın Etkisi

Eysel atıksuyun farklı sıcaklıklarda $T=Ortam$, $T=\pm 35^{\circ}C$ ve $T=\pm 55^{\circ}C$ ve farklı pH (5.0,5.50,6.0 ve 6.50)'larda hazırlamak için serum şişelerine 2'şer mL aşı ve 0.5 mL besi maddesi ilave edilmiş ve 100 mL 'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan şişeler 5 'er dakika argon gazından geçirilmiştir.

Bunun sebebi ise şişe içerisindeki havanın alınmasıdır.Şişeler hava geçirmez plastik lamel kapak ile kapatılmıştır ve fermantasyon için hazır hale gelmiştir.Toplam basınç ,biyogaz ve toplam hidrojen gazı ölçümleri 24 saat ara ölçülmüş ve hidrojen üretimi durana kadar deney takipleri yapılmıştır.Şekil 5.17 ve 5.19’de verilmiştir.



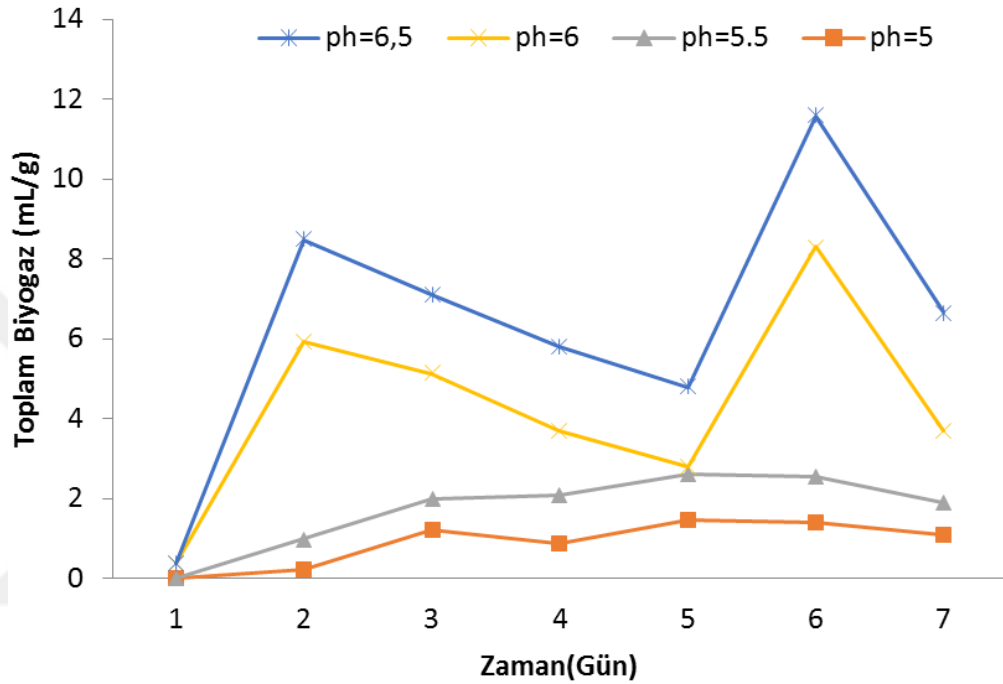
Şekil 5.17. Farklı PH'lardaki evsel atıksuyu çözeltilerinin zamana bağlı toplam hidrojen üretimi

Grafiğin zamana bağlı değişiminde hidrojen gazı üretiminde pH=6.0’da en yüksek üretiminin 4.gün ve hidrojen veriminin 10.32 mL/g olarak ölçülmüştür.Daha sonra en yüksek hidrojen veriminin pH=6.0’da 1.günde 7.37 mL/g olarak ölçülmüştür. pH=6.0’da en düşük ise 6.günde hidrojen üretiminin 0.15 mL/g olduğu gözlemlenmiştir. pH=6.50’da ise en yüksek hidrojen veriminin 3.günde ve bu değer 3.39 mL/g olarak gözlemlenmiştir. pH=6.50’da en düşük hidrojen verimi ise 6.günde 0.45 mL/g olarak gözlemlenmiştir.

5.2.6. Substrat Konsantrasyonunun Zeytin Küspesi Miktarına Bağlı Toplam Biyogaz ve Hidrojen Üretim Verimlerinde pH’ın Etkisi

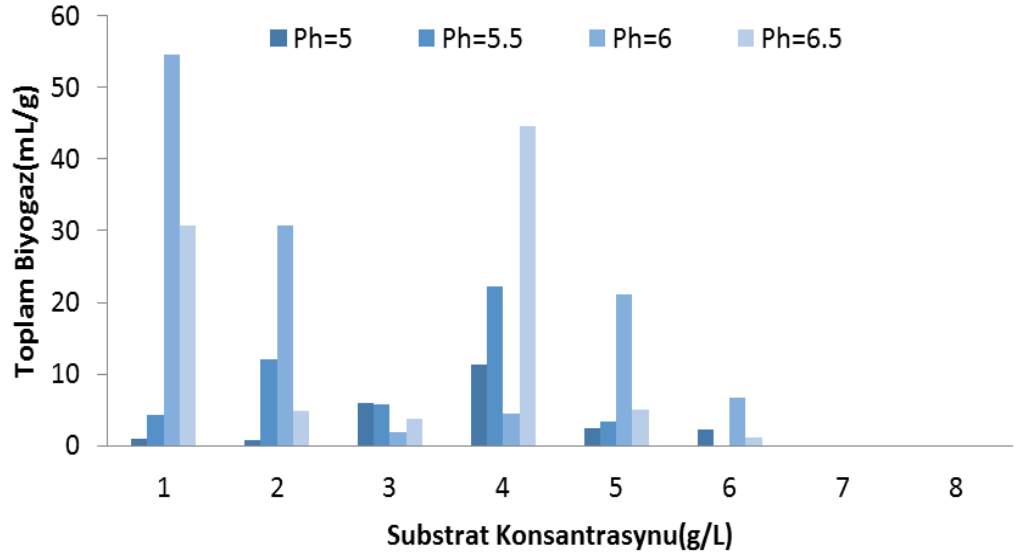
Zeytin Küspesi farklı sıcaklıklarda T=Ortam , T=±35°C ve T=±55°C ve farklı pH (5.0,5.50,6.0 ve 6.50)’larda hazırlamak için serum şişelerine 2’şer mL aşı ve 0.5 mL besi maddesi ilave edilmiş ve 100 mL ‘ye tamamlanmıştır.

Hazırlanan şişeler 5 ‘er dakika argon gazından geçirilmiştir.Bunun sebebi ise şişe içerisindeki havanın alınmasıdır.Şişeler hava geçirmez plastik lamel kapak ile kapatılmıştır ve fermantasyon için hazır hale gelmiştir.Toplam basınç ,biyogaz ve toplam hidrojen gazı ölçümleri 24 saat ara ölçülmüş ve hidrojen üretimi durana kadar deney takipleri yapılmıştır.Şekil 5.18 ve 5.20’de verilmiştir.



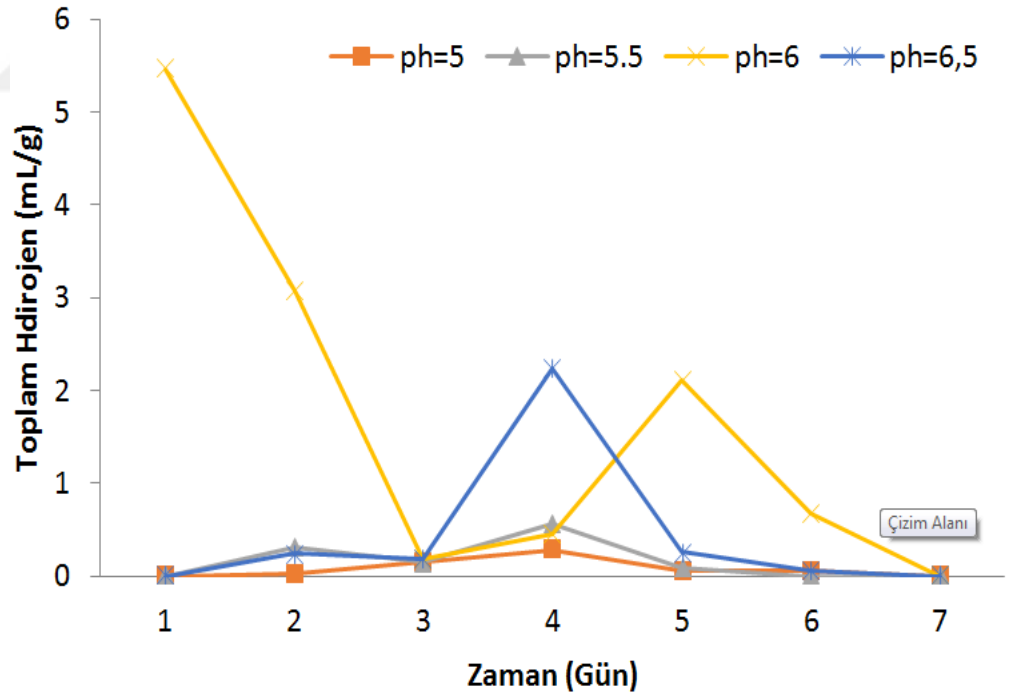
Şekil 5.18. Farklı PH'lardaki zeytin küspesi çözeltilerinin zamana bağlı toplam biyogaz üretimi

Zamana bağlı grafiğe bakıldığı zaman en yüksek biyogaz 6.günde pH=6.50’da olduğu gözlemlenmiştir ve bu değer 11.27 mL/g olarak gözlemlenmiştir. pH=6.5 için en düşük biyogaz üretimi 5.günde 2.07 mL/g olarak gözlemlenmiştir. pH=6.0’da en yüksek biyogaz üretimi 6.günde 5.76 mL/g , pH=5.50 için biyogaz üretim verimi 5.gün 1.15 mL/g ve pH=5.0 için biyogaz üretim verimi 5.günde 1.45 mL/g olarak gözlemlenmiştir.



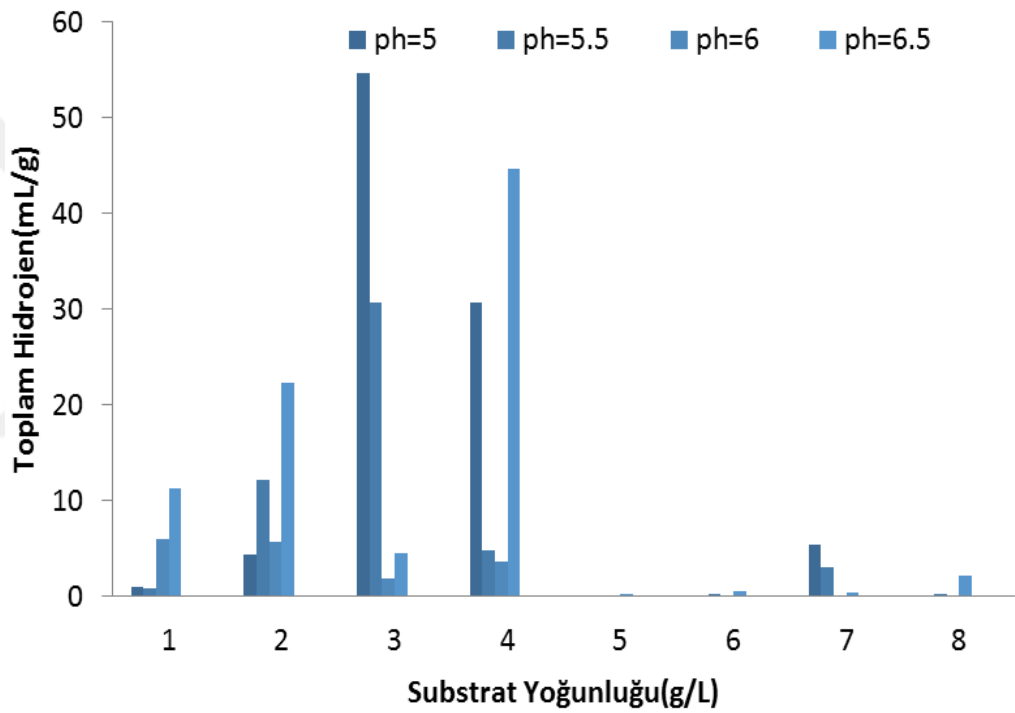
Şekil 5.19. Farklı PH'lardaki Zeytin küspesi çözeltilerinin toplam biyogaz hacimleri

Şekil 5.19'da göre zeytin küspesi konsantrasyonuna bağlı olarak hidrojen üretimi verimi pH=6.0'da en yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.20. Farklı pH'lardaki zeytin küspesi çözeltilerinin zamana bağlı toplam hidrojen üretimi

Grafiğin zamana bağlı değişimi gözlemlendiğinde en yüksek hidrojen verimi pH=6.0 ve 1.günde 5.46 mL/g olarak gözlemlenmiştir. pH=6.0'da en düşük hidrojen verimi ise 3.gün 0.18 mL/g olarak gözlemlenmiştir. pH=5.50 için en yüksek hidrojen verimi 4.günde 0,28 mL/g ve en düşük hidrojen verimi ise 2 .günde 0.20 mL/g olarak gözlemlenmiştir. pH=5.50'da en yüksek hidrojen verimi 4.günde 0.55 mL/g olarak ve en düşük hidrojen verimi ise 6. ve 5. Günde 0.08 olarak gözlemlenmiştir. pH =6.50 ise en yüksek hidrojen verimi 2.23 mL/g ve en düşük hidrojen verimi 0.05 mL/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.21. Farklı pH'lardaki Zeytin Küspesi Çözeltilerinin Hidrojen hacimleri

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

6.1. Sonuç

Enerji ihtiyacımızın büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fosil yakıtlar oksijen gazı ile birleşerek yandıktan sonra çıkardığı SO_x , NO_x , CO_x gibi zehirli gazlarla kirliliğe sebep olmaktadır. Bu nedenle dünya da ,kömürün ve petrol türevi yakıtların hızla tükenmesi ve çevre kirliliğine sebep olması gibi nedenlerden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi gün geçtikçe artmaktadır. Atmosfere yayılan bu zehirli gazları canlıların soluma ve sera etkisi ile dünyanın ısınması ,buzulların erimesi ,sellerin olması, iklimlerin değişmesi gibi olumsuz etkilere neden olmaktadır.

Fosil yakıtların çevreyi kirletmesi ve tükenmesi hem dünya da hem de ülkemizde önemli bir problem olmaya başlamıştır. Fosil enerji kaynakların hızla tükenmesi ve gelişmiş ülkelerin tarıma dayanan biyoetanol, biyodizel ve biyohidrojen gibi alternatif enerji kaynaklarına yöneldiği göz önünde bulundurulduğunda, ülkemizin de alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve kullanılması hususunda gerekli çalışmaları tamamlayarak bir an evvel uygulamaya geçirmesi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının önemli avantajları arasında; sürdürülebilirliği, çevresel olumsuz etkilerinin fosil yakıtlara göre az olması ve pek çok ülkede kolaylıkla bulunabilmesi sayılabilir. Bu kaynaklardan biri olan hidrojen, doğada bileşik olarak bulunduğu şeker kamışı sapı, pirinç samanı, mutfak atıkları gibi farklı ham maddelerden üretilmektedir. Hidrojen yakıt türleri ile kıyaslandığında birim kütle başına en yüksek değerde enerji içeriğine sahiptir. Yapılan çalışmalara bakıldığında zaman hidrojen üretimi için birçok madde substrat olarak kullanılmıştır. Kullanılan substrat maddelerine farklı ortamlar ve farklı pH'larda hidrojen verimliliği araştırılmıştır.

Yapmış olduğumuz bu tez çalışmasında 3 farklı biyokütle kullanılmıştır ve bunların hidrojen verimliliği araştırılmıştır. Kullanılan 3 biyokütle kaynağı için doğal aşı olarak maya aşısı kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan biyokütle kaynakları ayrı ayrı ele alındığında toplam biyogaz ve toplam hidrojen üretimi zeytinyağı atıksuyu için $T=55^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında en yüksek 15.16 mL/g ölçülmüştür. Daha yüksek sıcaklıklar ile kıyaslandığı zaman yine en ideal $T=55^{\circ}\text{C}$ olduğu gözlemlenmiştir. Zeytinyağı atıksuyu için $\text{pH}=6.50$ 'da toplam hidrojen üretiminin en yüksek verimi 5,96 mL/g olarak ölçülmüştür ve toplam biyogaz üretiminin $\text{pH}=6.50$ 'da olduğu gözlemlenmiştir.

Zeytin küspesinden ise toplam hidrojen üretimi $T=\text{Ortam}$ sıcaklığında 4,63 mL/g olarak toplam biyogaz üretimi içinse $T=\text{Ortam}$ sıcaklığında 12,04 mL/g olarak ölçülmüştür. Sıcaklığın artmasının toplam biyogaz ve toplam hidrojen üretiminde etkisinin olmadığı görülmüştür. Zeytin küspesi için $\text{pH}=6.5$ da biyogaz üretiminde en yüksek değerin 11.02 mL/g olduğu gözlemlenmiştir. Toplam hidrojen üretiminde en yüksek sıcaklık $\text{pH}=6$ da 5,46 mL/g olarak ölçülmüştür.

Evsel atıksuyu üretiminden toplam hidrojen üretiminin $T=\text{Ortam}$ sıcaklığında 2,14 mL/g olarak ölçülmüştür. Diğer sıcaklık değerlerinde ise hidrojen üretimi gerçekleşmemiştir. Toplam biyogaz üretiminde ise $T=\text{Ortam}$ sıcaklığında 15.73 mL/g olarak ölçülmüştür. $\text{pH}=6.0$ 'da ise en yüksek biyogaz üretimin olduğu ve bu değerin 5.46 mL/g olarak ölçülmüştür.

Elde ettiğimiz bu veriler ile şu önerilerden bulunabiliriz:

- Bu yöntem geliştirildiği ve ticari üretime geçildiği takdirde atıklardan üretilen biyohidrojenle dünyanın enerji ihtiyacının yaklaşık olarak üçte ikisini karşılabilecektir. Böylelikle fosil yakıtların kullanımı sonucu ortaya çıkan ve küresel ısınmaya sebep olan sera gazlarının salınımı büyük ölçüde azalacaktır.
- Farklı sıcaklıklarda ve pH 'larda her biyokütle kaynağı için farklı değerlerde biyogaz ve biyohidrojen verimi elde edilmiştir. Bu sonuca göre bundan

sonraki çalışmalar için de kullanılan farklı biyokütle kaynakları için en uygun sıcaklığın ve pH'ın tespit edilerek verimin artırılacağı söylenebilir.

- Farklı mikrobiyal aşı kültürleri kullanılarak hidrojen üretim verimi üzerine etkileri incelenebilir.



KAYNAKLAR

- ACUN, T., 2008. Çapraz Akışlı Membran Proseste Zeytin Karasuyun Arıtımının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 59s.
- AHMED, I. and GUPTA, A.K., 2009. Syngas yield during pyrolysis and steam gasification of paper, *Applied Energy*, 86:1813–1821.
- AKAL SOLMAZ, S.K. ve ÜSTÜN, G.E., 2002. Zeytinyağı Üretiminden Kaynaklanan Karasuyun Özellikleri ve Arıtma Seçenekleri. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, Bildiriler Kitabı, 07-09 Haziran Zeytinli-Edremit, 321-330.
- AKIN, S., 2005. Biyokütle Olarak Pirinanın Enerji Üretiminde Kullanılması. III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı, 19-21 Ekim 2005, Mersin.
- ANONİM, 2012. Hidrojenin Tarihçesi, <http://www.kimyaegitimi.org> (Erişim Tarihi: 27 Haziran 2018)
- ASADA, Y. and MİYAKE, J., 1999. PHotobiological hydrogen production, *Journal of bioscience and bioengineering*, 88:1-6.
- ASLAN M., 2012 Anaerobik Batık Membran Bioreaktörde Membran Modül Geometrisi ve Biyogaz Geri Devrinin Membran Kirlenmesine Etkisi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- ATİF, A.A.Y., FAKHRU'L-RAZİ, A., NGAN, M. A., MORİMOTO, M., İYUKE, S. E. and VEZİROĞLU, N. T., 2005. Fed batch production of hydrogen from palm oil mill effluent using anaerobic microflora. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(13-14):1393-1397.
- AZBAR, N., BAYRAM, A., FİLİBELİ, A., MÜEZZİNOĞLU, A., ŞENGÜL F. ve ÖZER, A., 2004. A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34:209-2
- BALL, M. and WİETSCHER, M., 2009. The future of hydrogen – opportunities and challenges, *International journal of hydrogen energy*, 34:615-627.
- BALL, M. and WİETSCHER, M., 2009. The future of hydrogen-opportunities and challenges, *International journal of hydrogen energy*, 34: 615-627.
- BARBİR, F., GORGUN, H. and WANG, X., 2005. Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 141:96-101.
- BARRETO, L., MAKİHİRA, A. and RİAHİ, K., 2003. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario, *International Journal of Hydrogen Energy* 28:267-284.
- BAŞKAN, A.E., 2010. Zeytinyağı İşletmelerinin Atıkları ve Değerlendirilme Yolları. T.C. Güney Ege Kalkınma Ajansı, Denizli.
- BAUEN, A., 2006. Future energy sources and systems-Acting on climate change and energy security, *Journal of Power Sources*, 157:893-901.

- CHENG, X., SHÍ, Z., GLASS, N., ZHANG, L., ZHANG, J., SONG, D., LÍU, Z.S., WANG, H. and SHEN, J., 2007. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, *Journal of Power Sources*, 165:739-756.
- CLARK, W.W. and RÍFKÍN, J., 2006. A green hydrogen economy, *Energy Policy*, 34:2630-2639.
- COLLET C, A.N., SCHWÍTZGU' E.J.P., P'ERÍNGER, P., 2004. Hydrogen production by *Clostridium thermolacticum* during continuous fermentation of lactose. *Int J Hydrogen Energy*;29:1479-85.
- ÇETİN, M., 2009. Zeytin Karasuyunun Aerobik Stabilizasyonunda BiyoAyrışma Kinetiğinin.
- ÇETİN, M., 2009. Zeytin Karasuyunun Aerobik Stabilizasyonunda BiyoAyrışma Kinetiğinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 127s.
- DAS, D. and VEZİROGLU, T.N., 2001. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(1):13-28.
- DEMİCHELLÍ, M., and BONTOUX, L., 1996. Survey current activity on the volarization of by products from the olive oil industry, European Commision Joint Research Centre, Final Report.
- DESHMUKH, S.S. and BOEHM, R.F., 2008. Review of modeling details related to renewably powered hydrogen systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,12: 2301-2330.
- DONG-YEOL, L., YU-YOU LÍ. and TATSUYA, N., 2009. Continuous H2 production by anaerobic mixed microflora in membrane bioreactor, *Bioresource Technology* 100:690-695.
- DUBOİS, M., GÍLLES, K.A., HAMILTON, J.K., REBERS, P.A. and SMÍTH, F., 1956. Colorimetric method for determination of sugar and related substances. *Analytical Chemistry*,28, 350-356.
- DUFOUR, J., SERRANO, D.P., GALVEZ, J.L., MORENO, J. and GARCÍA, C., 2009. Life cycle assessment of processes for hydrogen production. Environmental feasibility and reduction of greenhouse gases emissions, *International journal of hydrogen*, 34:1370-1376.
- DURAN, M., 2006. Zeytin-Zeytinyağı Sektör Raporu.
- ERENGZGİN, Ç., 2001. Enerji: Yaşamın çekirdeği ve enerji mimarlığına doğru, ÇA+BA Tasarım Sanat Uygulama Ltd. Şti., Bursa.
- EROGLU, I., ASLAN, K., GUNDUZ, U., YUCEL, M. and TURKER, L., 1999. Substrate consumption rates for hydrogen production by *Rhodobacter spHaeroides* in a column pHotobioreactor. *Journal of Biotechnology*, 70(1-3): 103-113.
- ESPER, B., BADURA, A. and ROGNER, M., 2006. PHotosynthesis as a power supply for (bio-) hydrogen production, *TRENDS in Plant Science*, 11:543-549.
- EVVYERNÍE, D., MORÍMOTO, K., KARÍTA, S., KÍMURA, T., SAKKA, K. and OHMÍYA K. 2001. Conversion of chitinous waste to hydrogen gas by *Clostridium paraputrificum* M-21. *J Biosci Bioeng*, 91:339-43.
- FANG, CT., CHUANG, YP., SHUN, CT., CHANG, SC. and WANG, JT., 2004. A novel virulence gene in *Klebsiella pneumoniae* strains causing primary liver abscess and septic metastatic complications. *J Exp Med*, 199: 697-705

- FANG, H.H.P., ZHANG, T. and LIU, H., 2002. MICROBIAL diversity of mesophilic hydrogen producing sludge. *Appl Microbiol Biotechnol*, 58:112-8.
- FAOSTAT, Food and Agricultural Organization of the United Nations Statistics Division, 2007. ProdSTAT: crops: olive oil (19 April 2007)-based on 2005 data, online at: <http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx>.
- FORSBERG, C.W., 2007. Future hydrogen markets for large-scale hydrogen production systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:431e9.
- GAO, D.W., ZHANG, T., TANG, C.Y. WU, Y. and CHUEN, WM., 2010. Membrane fouling in an anaerobic membrane bioreactor: Differences in relative abundance bacterial species in the membrane foulant layer and in suspension, *Journal of Membrane Science*, 364:331-338.
- GEMİCİ, Z. 2002. Prinanın Yakıt Olarak Kullanılmasının Çevreye Etkileri ve Yasal Çerçevesi, 1.Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı. Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, 289-291.
- GENÇ, N., 2009, Biyolojik hidrojen üretim prosesleri, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11 (2):17-36
- GO, K.S., SON, S.R., KİM, S.D., KANG, K.S. and PARK, C.S., 2009. Hydrogen production from two-step steam methane reforming in a fluidized bed reactor, *International journal of hydrogen energy*, 34: 1301-1309.
- GÖĞÜŞ, F., ÖZKAYA, M.T. ve ÖTLEŞ, S., 2009. Zeytinyağı. Eflatun Yayınevi, Ankara.
- GRİFFİTHS, RI., WHITELEY, AS., O'DONNELL, AG., 2000 Rapid method for coextraction of DNA from natural environments for analysis of ribosomal DNA and rRNA-based microbial community composition. *Appl Environ Microbiol*, 66:5488-91.
- GÜNENÇ, S.F., 2003. Zeytin Karasuyunda Polifenol Tayini ve Bazı Kimyasal Analizler, B.A.Ü. Kimya Bölümü, Bitirme Çalışması, Balıkesir.
- GÜNENÇ, S.F., 2003. Zeytin Karasuyunda Polifenol Tayini ve Bazı Kimyasal Analizler, B.A.Ü. Kimya Bölümü, Bitirme Çalışması, Balıkesir.
- HALLENBECK, P.C. and BENEMANN, J.R., 2002. Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(11-12):1185-1193.
- HOLLADAY, J.D., HU, J., KING, D.L. and WANG, Y., 2009. An overview of hydrogen production Technologies, *Catalysis Today*, 139:244-260.
- İKİZOĞLU, E. ve HASKÖK. S., 2005. Zeytin Karasuyunun Fiziksel, Kimyasal ve ileri Oksidasyon Yöntemleri ile Arıtımı, *Su ve Çevre Teknolojileri Dergisi*, 4:36-40.
- İZZET Ö., 2007. Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları (book), Su vakfi.
- JEISON, D. and VAN LIER, J.B., 2008. Feasibility of thermophilic anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) for wastewater treatment. *Desalination* 231(1-3):227-235.
- KANAI, M., FERRE, V., WAKAHARA, S., YAMAMOTO, T. and MORO, M.A., 2010. Novel combination of methane fermentation and MBR -Kubota Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor process. *Desalination*, 250:964-7.
- KANBEROĞLU, B., 2006. Zeytin Karasuyunun Biyolojik Yolla iyileştirilmesinde Tannaz Enziminin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, izmir, 313s.

- KAPDAN, I.K., and KARGI, F., 2006. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(5):569-582.
- KARAOSMANOĞLU, F., 2015. Biohydrogen production from hydrolyzed waste wheat by continuous dark fermentation process containing novel support material. Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- KAVAKLI, M., 2002. Zeytinyağı Üretiminden Kaynaklanan Çevre Sorunları ve Seçenekli Arıtım Çözüm Yaklaşımları, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı.
- KAYA, G., 2009. Zeytin Karasuyunun Pilot Ölçekli Tesislerde Fiziko-Kimyasal ve İleri Arıtma Yöntemleriyle Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 113s.
- KIRLI, B., 2014. Continuous hydrogen production from waste materials in an up-flow packed bed reactor. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- KRUSE, A., 2009. Hydrothermal biomass gasification, *Journal of Supercritical Fluids*, 47:391-399.
- LACINA, C., GERMAIN, G. ve SPIROS, A.N., 2003. Utilization of fungi for biotreatment of raw wastewaters, *African Journal of Biotechnology*, 12:620-630.
- LAY, J.J., LEE, Y.J. and NOIKE, T., 1999. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. *Water Research*, 33(11):2579-2586.
- LEE, D.J., SHOW, K.Y. and SU, A., 2011. Dark fermentation on biohydrogen production: pure culture. *Bioresour Technology*, 102: 8393-402.
- LEE, D.-Y., LI Y.Y. and NOIKE, T., 2009. Continuous H₂ production by anaerobic mixed microflora in membrane bioreactor. *Bioresour Technol*, 100:690-5.
- LI H.S., 2011. Hydrogen (H₂) Production And Membrane Fouling In Fermentative H₂-Producing Membrane Bioreactors, PH. D. Thesis, Graduate Department of Civil Engineering University of Toronto,
- LI, S.D., WANG, C.C. and CHEN, C.Y., 2009. Water electrolysis in the presence of an ultrasonic field, *Electrochimica Acta*, 54:3877-3883.
- LIAO, B.Q., KRAEMER, J.T. and BAGLEY, D.M., 2006. Anaerobic membrane bioreactors: Applications and research directions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36(6):489–530.
- LIN, C.Y. and LAY, CH., 2004. Carbon/nitrogen ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora. *Int J Hydrogen Energy*, 29: 41–5.
- LIU, G. and SHEN, J., 2004. Effects of culture medium and medium conditions on hydrogen production from starch using anaerobic bacteria. *J BiosciBioeng*, 98:251-6.
- LOWERY, O.H., ROSEBROUGH, N.J., FARR, A.L. and RANDALL, R.J., 1951. Protein measurement with the folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, 193:265-275.
- MANISH, S. and BANERJEE, R., 2008. Comparison of biohydrogen production processes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 279- 286.
- MELIS, A., 2002. Green alga hydrogen production: progress, challenges and Prospects, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27:1217-1228

- Mİ-SUN, K., YOU-KWAN, O., YOUNG-SU Y. and DONG-YEOL L., 2006. Fermentative hydrogen production from anaerobic bacteria using a membrane bioreactor, WHEC 16 / 13-16 June 2006-Lyon France.
- MUSTAFA, A., HALİL, A., HAKKI G., HAKAN, Y. and YUSUF S., 2013. Treatment of Slaughterhouse Wastewaters by Anaerobic Submerged Membrane Bioreactor, Turkish Journal of Science and Technology, İn press.
- NATH, K. and DAS, D., 2003. Hydrogen from biomass, Current science, 85:265-271.
- NATH, K. and DAS, D., 2004. Improvement of fermentative hydrogen production: various approaches. Applied Microbiology and Biotechnology, 65:520-9.
- NERGİZ, C., 2000. Zeytinyağı Teknolojisi Oluşturan SistemLeri Fenolik Bileşikler Yönünden Karşılaştırılması, Türkiye 1. Zeytincilik Sempozyumu. Bursa, Bildiriler Kitabı, 227-235.
- NERGİZ, C., 2000. Zeytinyağı Teknolojisi Oluşturan SistemLeri Fenolik Bileşikler Yönünden Karşılaştırılması, Türkiye 1. Zeytincilik Sempozyumu. Bursa, Bildiriler Kitabı, 227-235.
- NIELSEN TA, LİU WT, FİLİPE C, GRADY L, MOLİN S, STAHL DA. 1999. Identification of a novel group of bacteria in sludge from a deteriorated biological pHospHorus removal reactor. Appl Environ Microbiol, 65:1251-8.
- NIELSEN, T.R., 2005. Manufacture of hydrogen, Catalysis Today, 106:293-296.
- OGİNO, H., MİURA, T., İSHİMİ, K., SEKİ, M. and YOSHİDA, H., 2005. Hydrogen Production from Glucose by Anaerobes. Biotechnology progress, 21(6):1786-1788.
- OH, Y.K., KİM, S.H., KİM, M.S. and PARK, S., 2004. Thermophilic biohydrogen production from glucose with trickling biofilter, Biotechnol Bioeng, 88:690-8.
- Patrick C. Hallenbeck, Mona Abo-Hashesh, Dipankar Ghosh, (2012) Strategies for improving biological hydrogen production, Bioresource Technology, 110, 1–9
- PİNTO, F.A.L., TROSHİNA, O. and LİNDBLAD, P., 2002. A brief look at three decades of research on cyanobacterial hydrogen evolution, International Journal of Hydrogen Energy, 27:1209-1215.
- REN, NQ. Lİ, J., Lİ, B., WANG, Y. and Lİ, S., 2006. Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system. Int J Hydrogen Energy, 31:2147–57.
- SADDOUD, A., HASSAİRİ I. and SAYADİ, S., 2007. Anaerobic membrane reactor with pHase separation for the treatment of cheese whey, Biyoresource Technol, 98:2102-2108.
- SHARMA, S.D., DOLAN, M., PARK, D., MORPETH, L., İLYUSHECHKİN, A., MCLENNAN, K. and HARRİS, D.J., THAMBİMUTHU, K.V., 2008, A critical review of syngas cleaning Technologies- fundamental limitations and practical problems, Powder Technology, 180:115-121.
- SHEN, L., ZHOU, Y., MAHENDRAN, B., BAGLEY, D.M. and LİSS, S.N., 2010. Membrane fouling in a fermentative hydrogen producing membrane bioreactor at different organic loading rates. J.Membr Sci, 360:226–33.
- SHERİF, S.A., BARBİR, F. and VEZİROGLU, T.N., 2005. Wind energy and the hydrogen economy review of the technology, Solar Energy, 78:647–660.
- ŞENGÜL, F., OKTAV, E. ve ÇATALKAYA, E., 2002. Zeytinyağı Üretim Prosesine Bağlı Olarak Oluşan Karasuyun Kirlilik Karakteristikleri ve Arıtım

- Teknolojileri. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, Bildiriler Kitabı, 07-09 Haziran Zeytinli-Edremit, 35-49.
- TİRYAKIOĞLU, M., 2011. Sofralık Zeytin Üretimi ve Dış Satım Olanakları Üzerine Bir Araştırma: Akhisar ilçesi Örneği, Yüksek Lisans Tezi, Ege 106 Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir Türkiye’de Zeytin ve Zeytinyağı Sektörü, 96s.
- UENO, K., OHTA, M., MORITA, H., MIKUNI, Y., NAKAJIMA, S., YAMAMOTO, K. and ISONO, K. 2001. Trehalose sensitivity in *Drosophila* correlates with mutations in and expression of the gustatory receptor gene Gr5a. *Curr. Biol*, 11(18):1451-1455.
- ÜNSAL, A., 2008. Ölmez Ağacın Peşinde, Türkiye’de Zeytin ve Zeytinyağı, İstanbul: YKY, 7(14):43-78.
- VALLERO, M.V.G., LETTINGA, G. and LENS, P.N.L., 2005. High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) at high salinity. *Journal of Membrane Science*, 253:217-232.
- VIJAYARAGHAVAN, K. and SOOM M. A.M., 2006. Trends in biological hydrogen production a review, *Journal of Integrative Environmental Sciences*, 3:55-271.
- WANG, CC., CHANG, CW., CHU, CP., LEE, DJ., CHANG, BV. and LIAO CS. 2003. Producing hydrogen from wastewater sludge by *Clostridium bifermentans*. *J Biotechnol*, 102:83-92.
- YETGİN, F. ve GÖKÇAY, C., 2002. ZEYTİNYAĞI Atıksularının Arıtılması. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, Bildiriler Kitabı, 07-09 Haziran Zeytinli-Edremit, 77-96.
- Yİ, H.E., DAVID, M., BAGLEY, K.T.L., STEVEN, N. and LISS, BAO-Q.L., 2012. Recent advances in membrane technologies for biorefining and bioenergy production, *Biotechnology Advances*, 30:817-858.
- YOKOI, H., SAITSU, AS., UCHIDA, H., HIROSE, J., HAYASHI, S. and TAKASAKI Y. 2001. Microbial hydrogen production from sweet potato starch residue. *J Biosci Bioeng*, 91:58-63.
- YOUN, M.H., SEO, J.G., PARK, S., JUNG, J.C., PARK, D.R. and SONG, I.K., 2008. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni catalysts supported on ZrO₂: Effect of preparation method of ZrO₂ support, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:6457-7463.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Leyla MEŞEN SARBAZ
Uyruğu :T.C
Doğum Yeri ve Tarihi :15.06.1990
Telefon :(0) 534 951 92 19
E-mail :sarbaz.leyla@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı,	İlçe,	İl,	Bitirme Yılı
Lise	:Şehit Mehmet Yağmur Lisesi	Besni/Adıyaman		2007
Üniversite	:Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği	Merkez/ Sivas		2014
Yüksek Lisans	:Harran Üniversitesi Fen Bilimler Esntitüsü	Çevre Mühendisliği Ananbilim Dalı		2019

İŞ DENEYİMLERİ

YIL	KURUM	GÖREV
2015	Besni Belediyesi	Çevre Mühendisi

YABANCI DİLLER

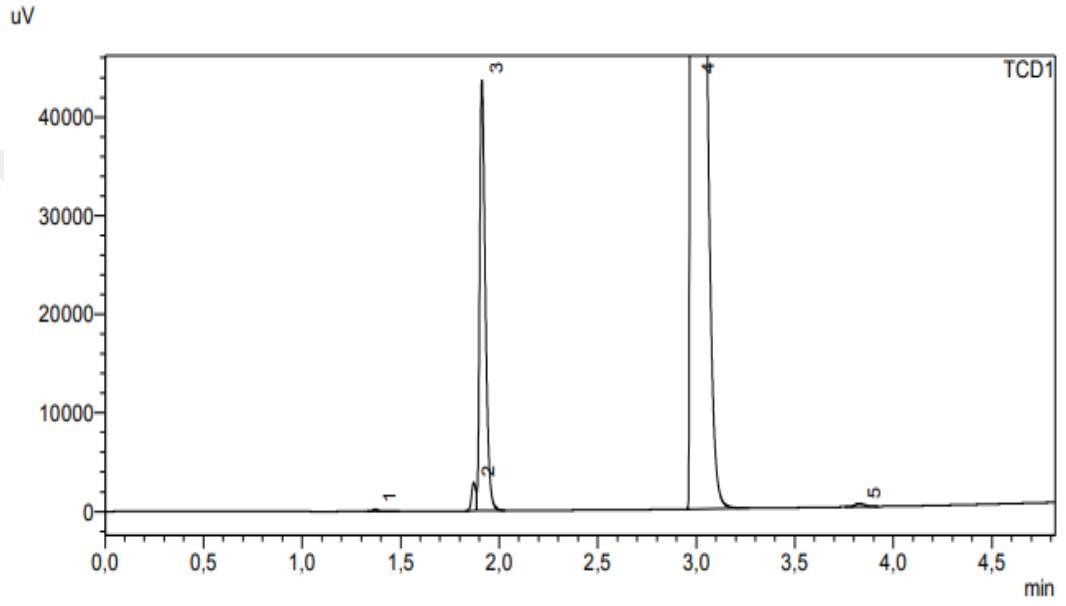
İngilizce

EKLER

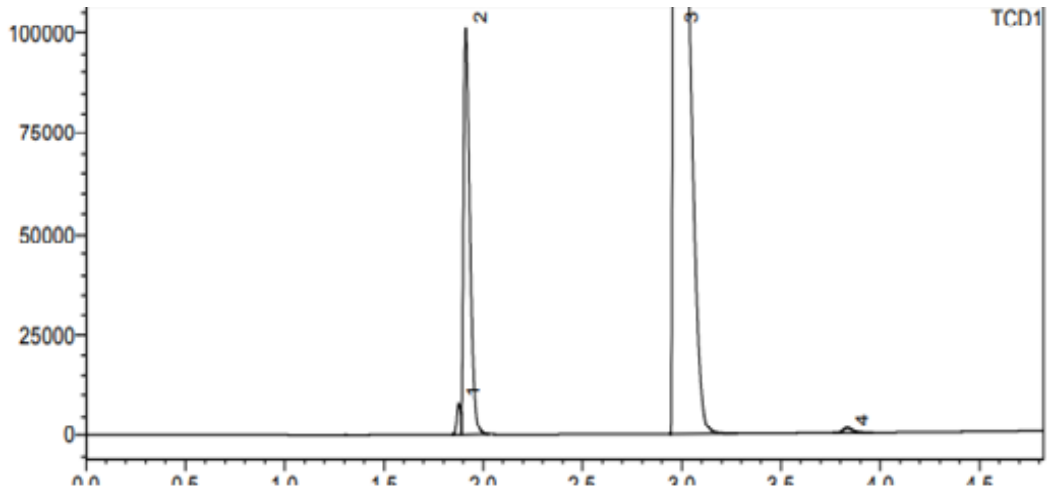
Günlük Ölçümler sonucu Elde Edilen Gaz Tomografi Sonuçları Tarihleri ile birlikte aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

Tarih:28.12.2018

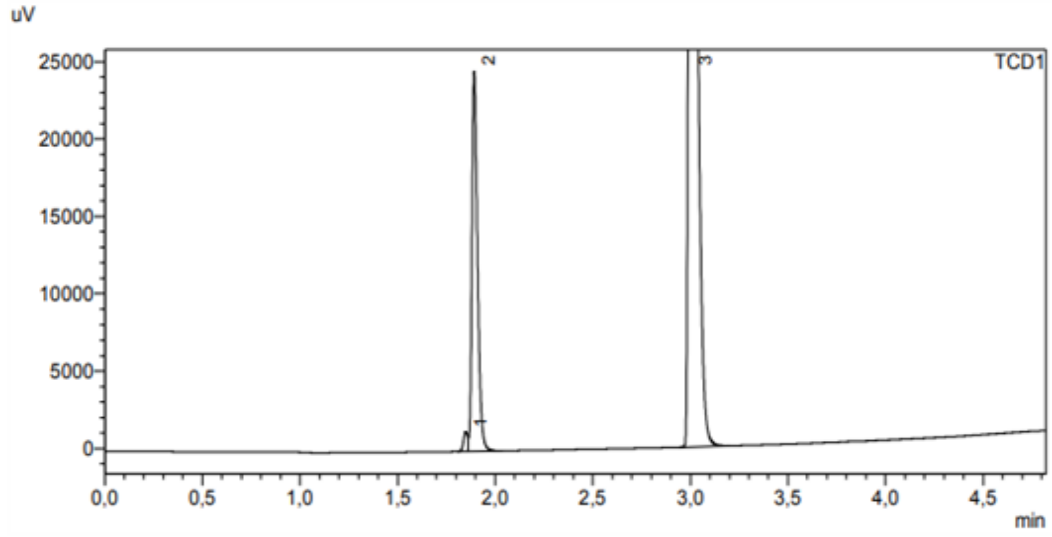
EK-1: Evsel atıksu pH=5 Gaz Tomografisi



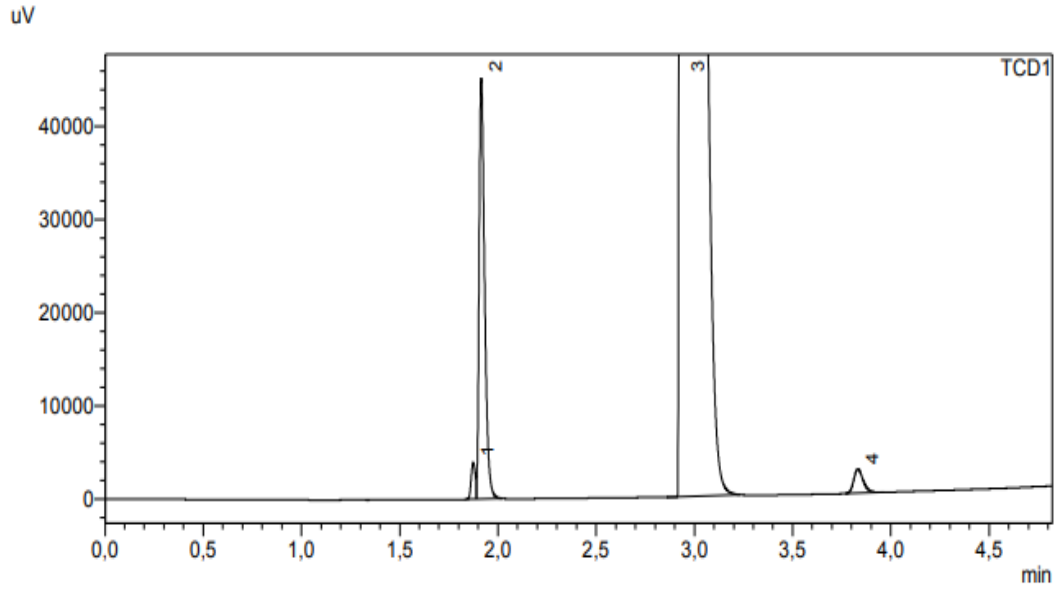
EK-2: Evsel Atısu pH =5.5 Gaz Tomografisi



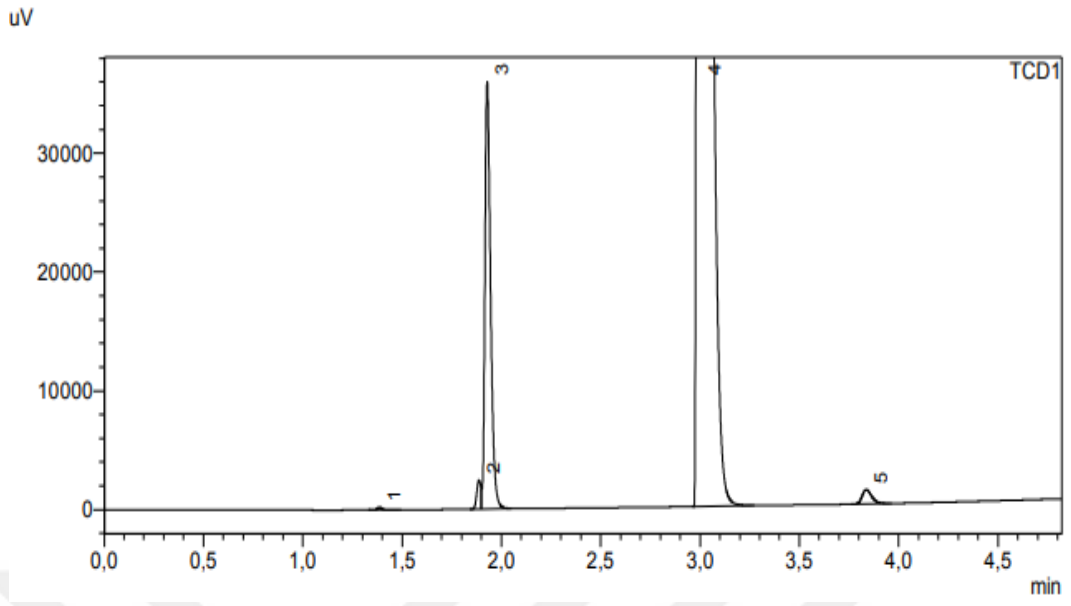
EK-3: Evsel Atıksu pH=6 Gaz Tomografisi Sonucu EK-3: Evsel Atıksu pH=6 Gaz Tomografisi



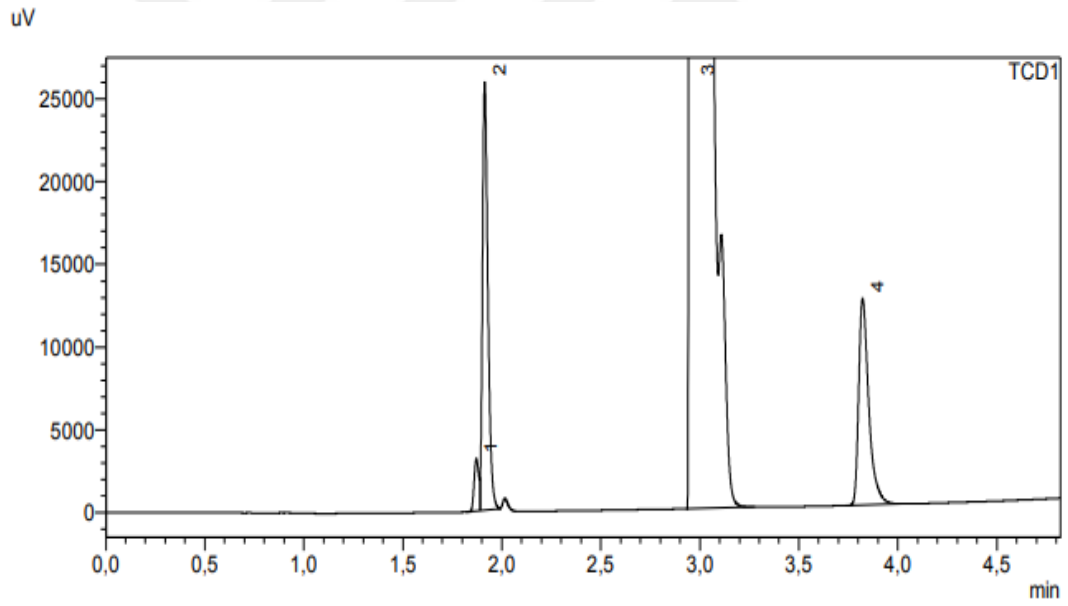
EK-4: Evsel Atıksu pH=6.5 Gaz Toografisi Sonucu



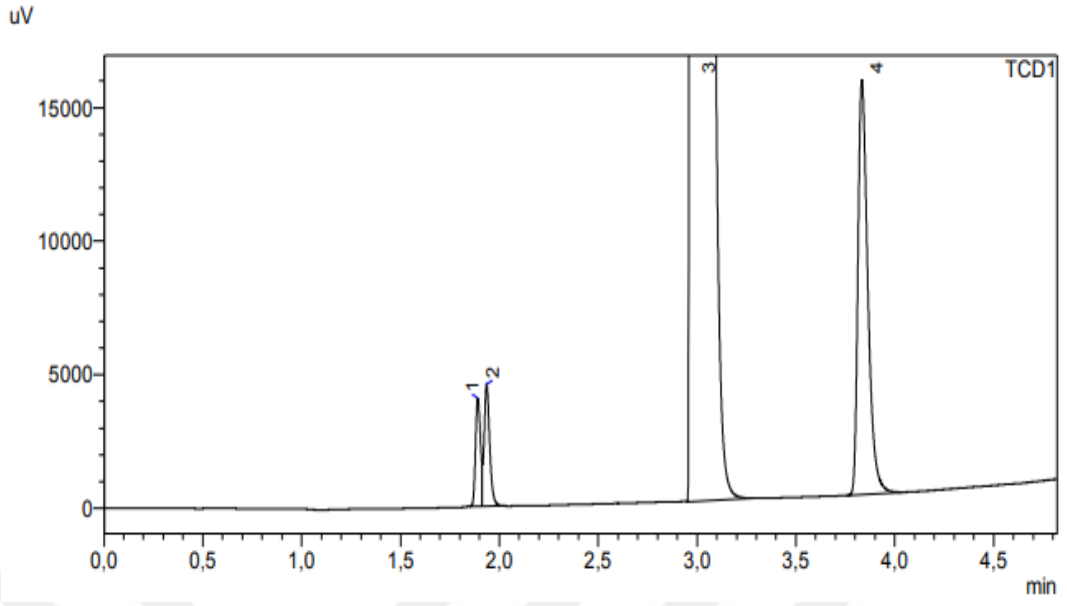
EK-5: Evsel Atıksu T=Ortam Gaz Tomografisi



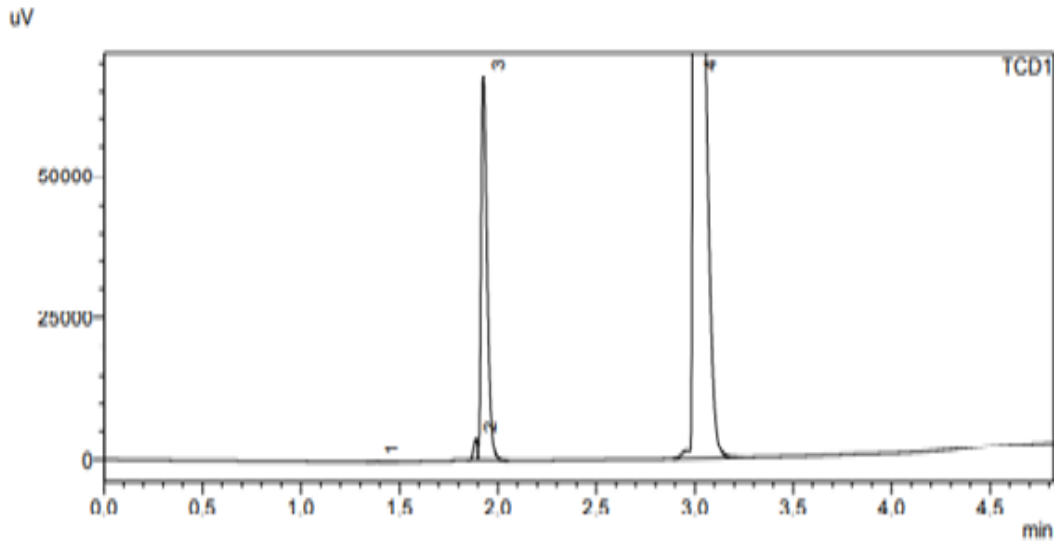
EK-6: Evsel Atıksu $T=\pm 35^{\circ}\text{C}$ Gaz Tomografisi



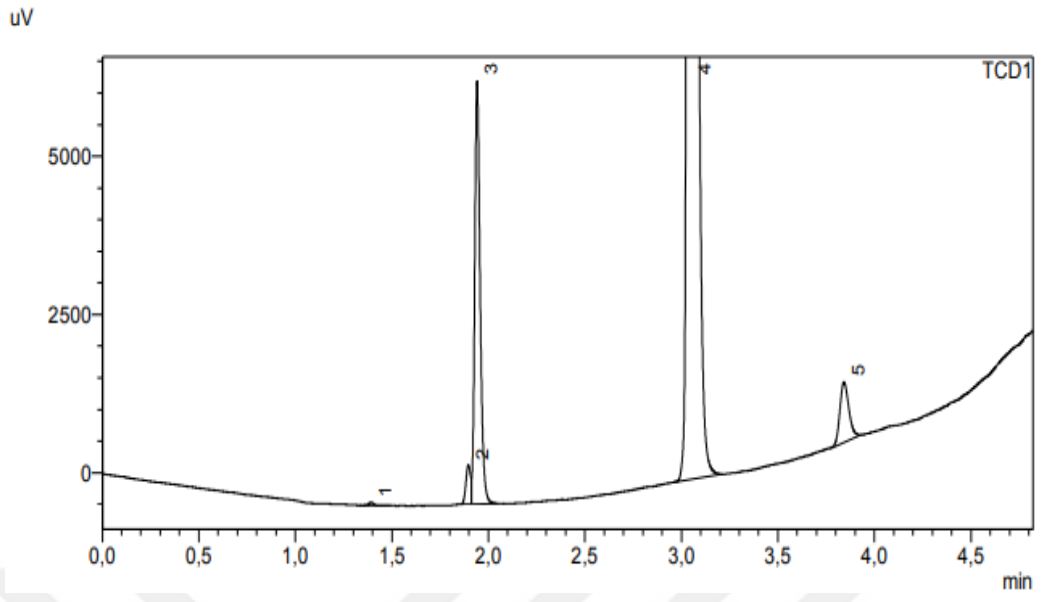
EK-7: Evsel Atıksu $T=\pm 55^{\circ}\text{C}$ de Gaz Tomografisi



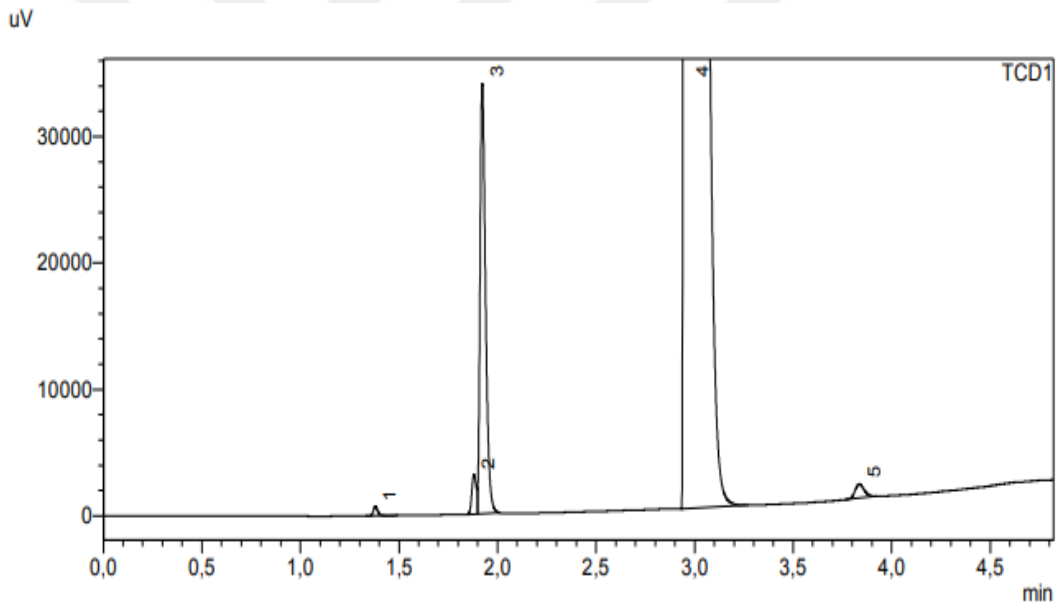
EK-8: Zeytin Küspesi PH =5 de Gaz Tomografisi



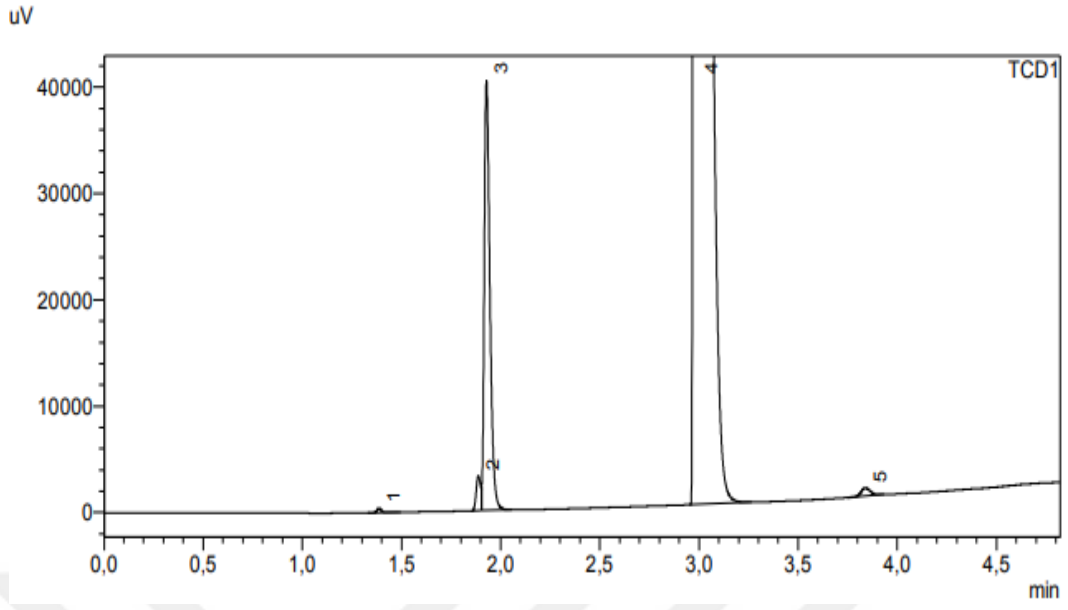
EK-9: Zeytin Küspesi PH =5.5 Gaz Tomografisi



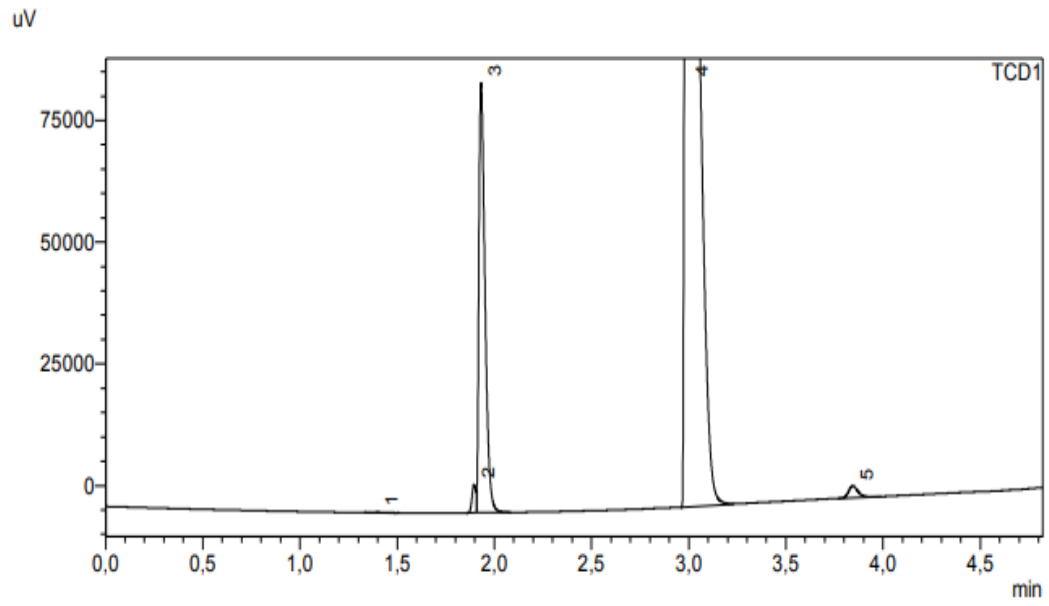
EK-10: Zeytin Küspesi PH =6.0 Gaz Tomografisi



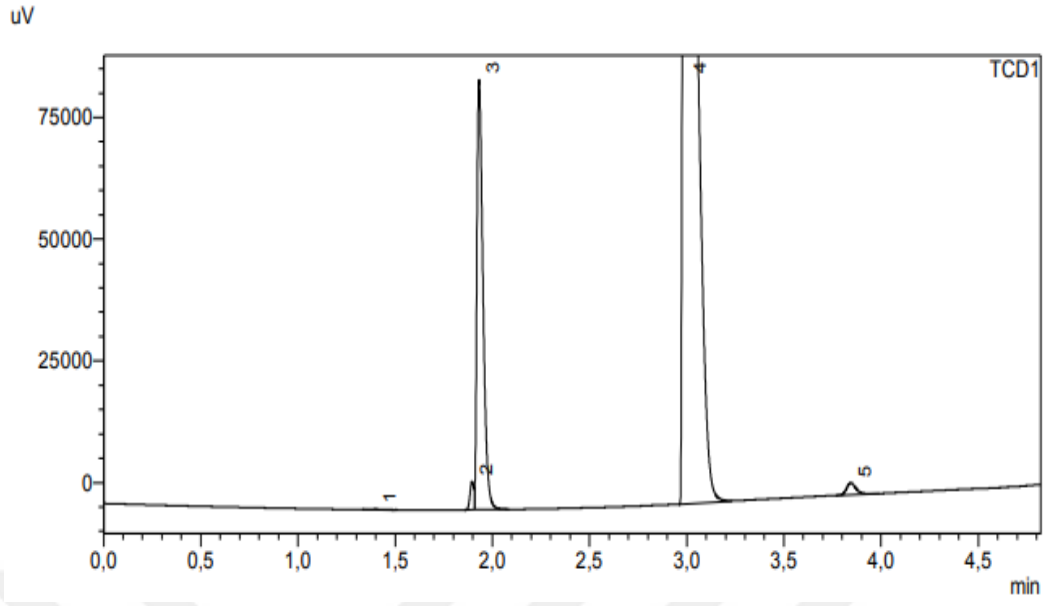
EK-11: Zeytin Küspesi pH: 6.5 Gaz Tomografisi



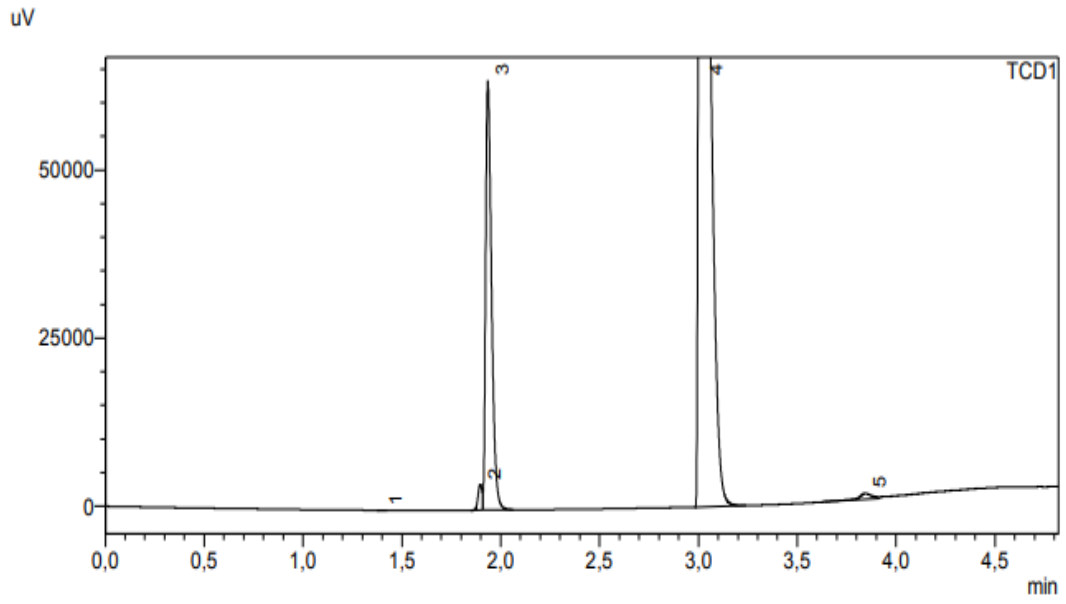
EK-12: Zeytin Küspesi T=Ortam Gaz Tomografisi



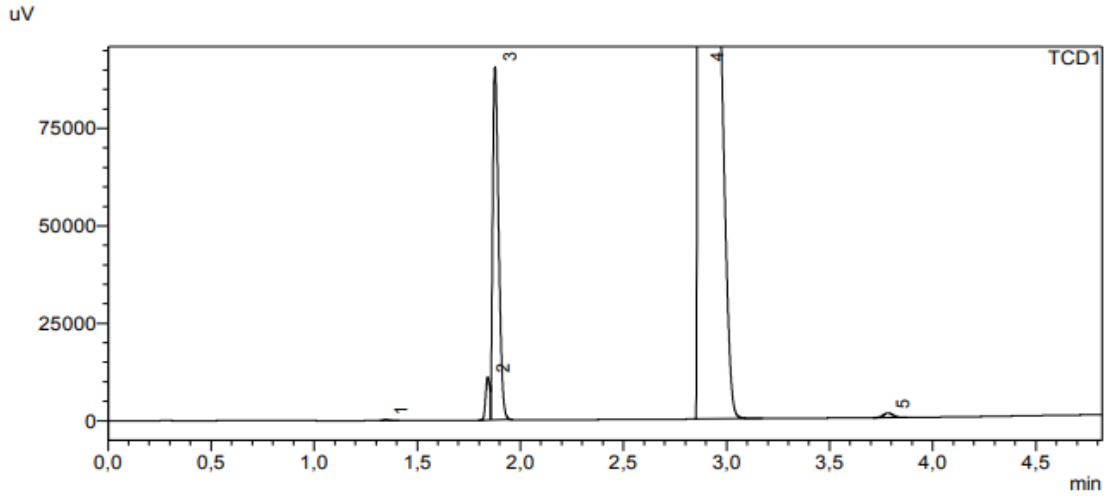
EK-13: Zeytin Küspesi T=±35°C de Gaz Tomografisi



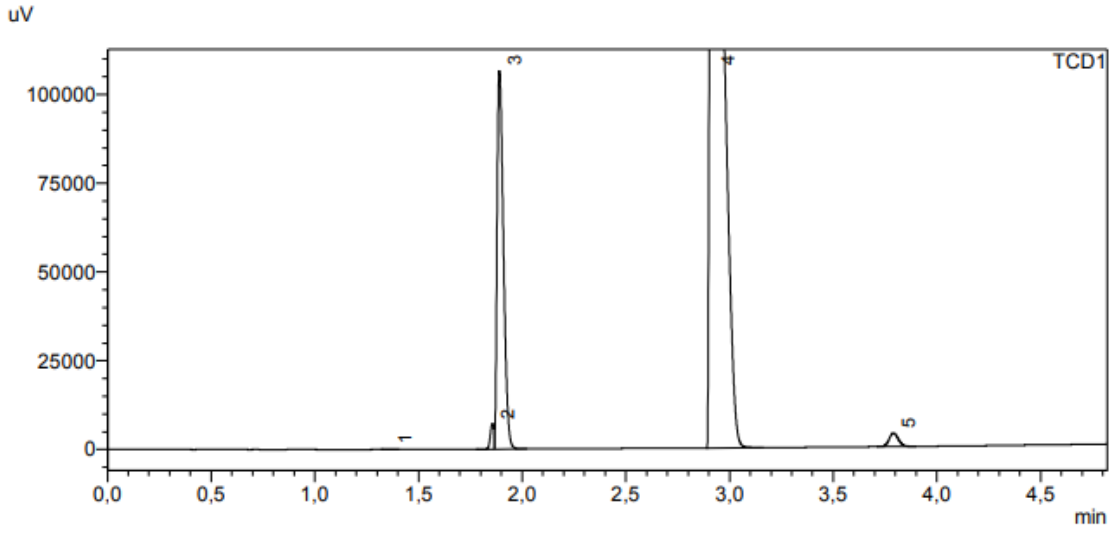
EK-14: Zeytin Küspesi T=±55°C de Gaz Tomografisi



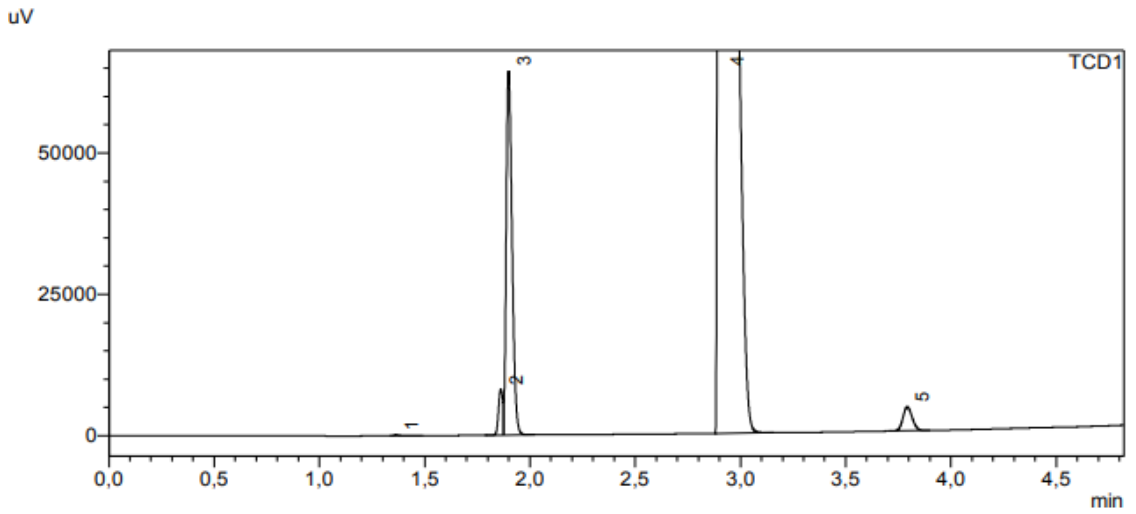
EK-1: Zeytin Zeytinyağı atıksuyusu T= Ortam'da Gaz Tomografisi (04.01.2019)



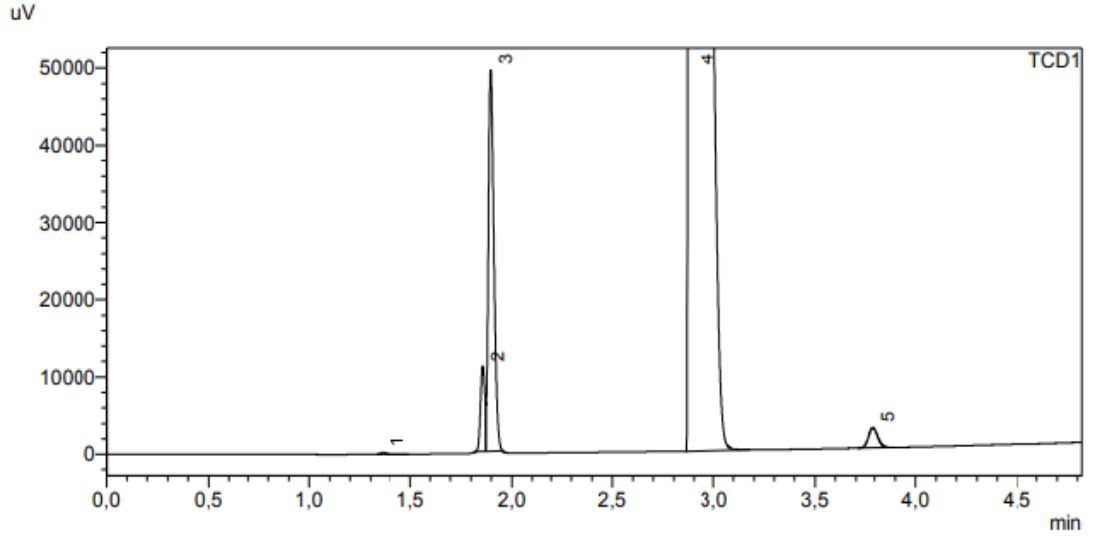
EK-2: Zeytinyağı atıksuyusu T=±37 °C' de Gaz Tomografisi



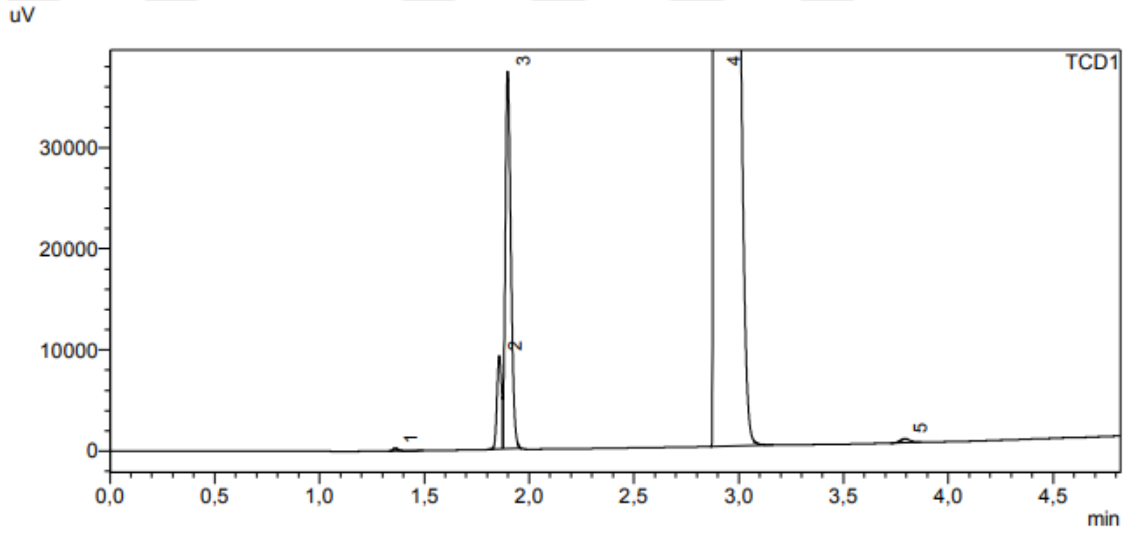
EK-3: Zeytinyağı atıksuyusu T=±55 °C 'de Gaz Tomografisi



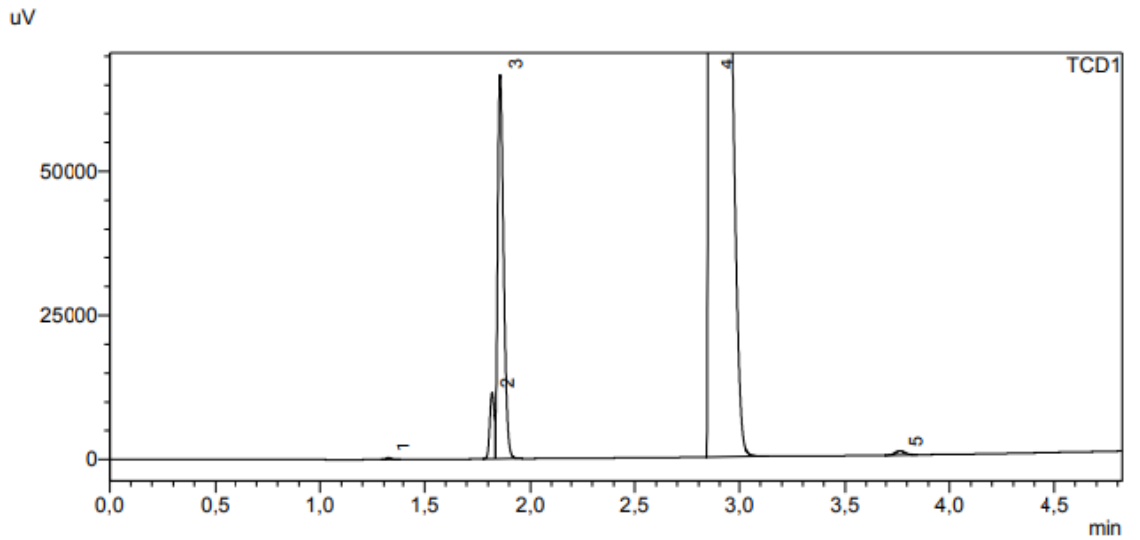
EK-4: Zeytinyağı atıksuyusu PH: 5.0 Gaz Tomografisi



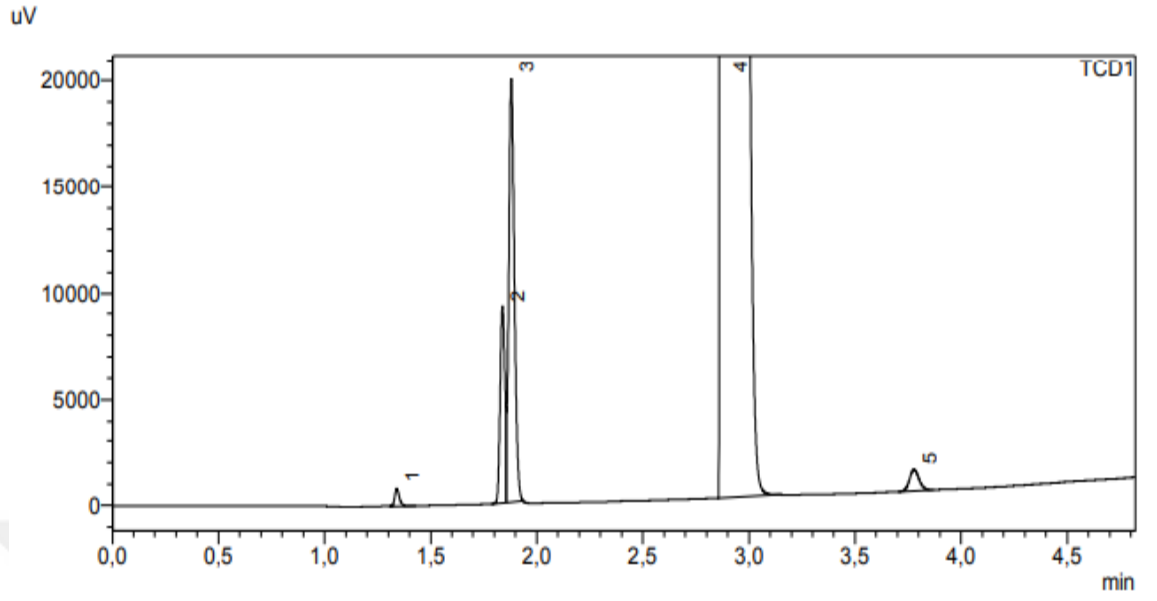
EK -5: Zeytinyağı atıksuyusu PH =5.50'ın Gaz Tomografisi



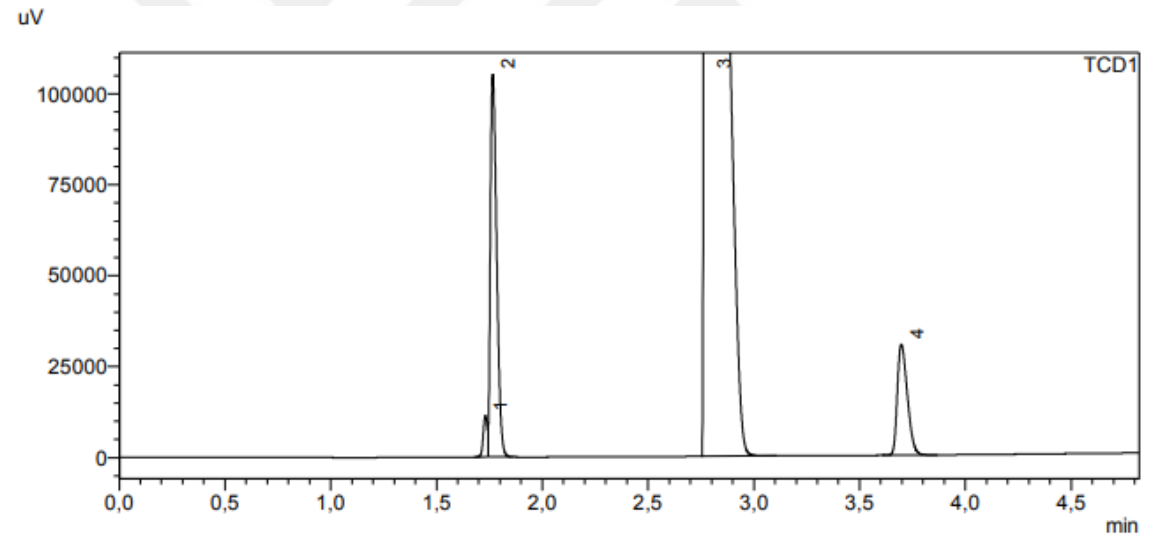
EK-6: Zeytinyağı atıksuyusu PH=6.0 da Gaz Tomografisi



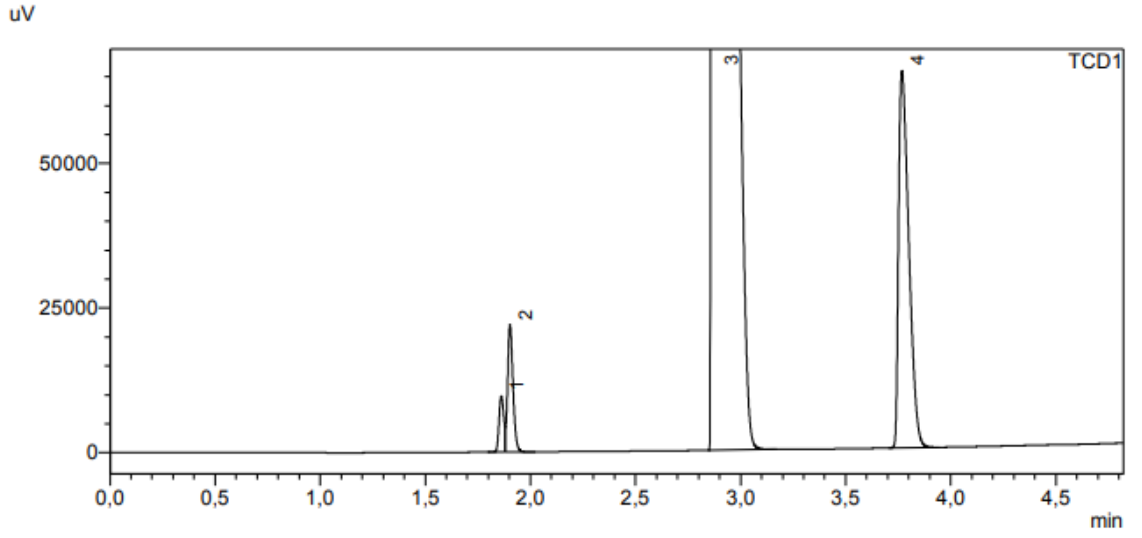
EK-7: Zeytinyağı atıksuyusu PH=6.50'da Gaz Tomografisi



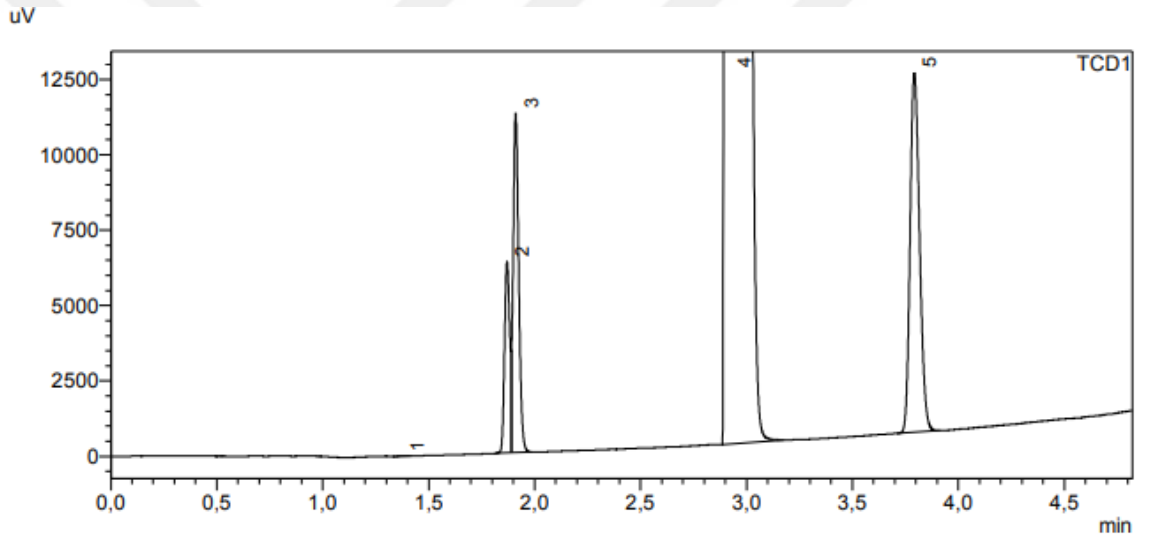
EK-9: Zeytin Küspesi T=Ortam da Gaz Tomografisi



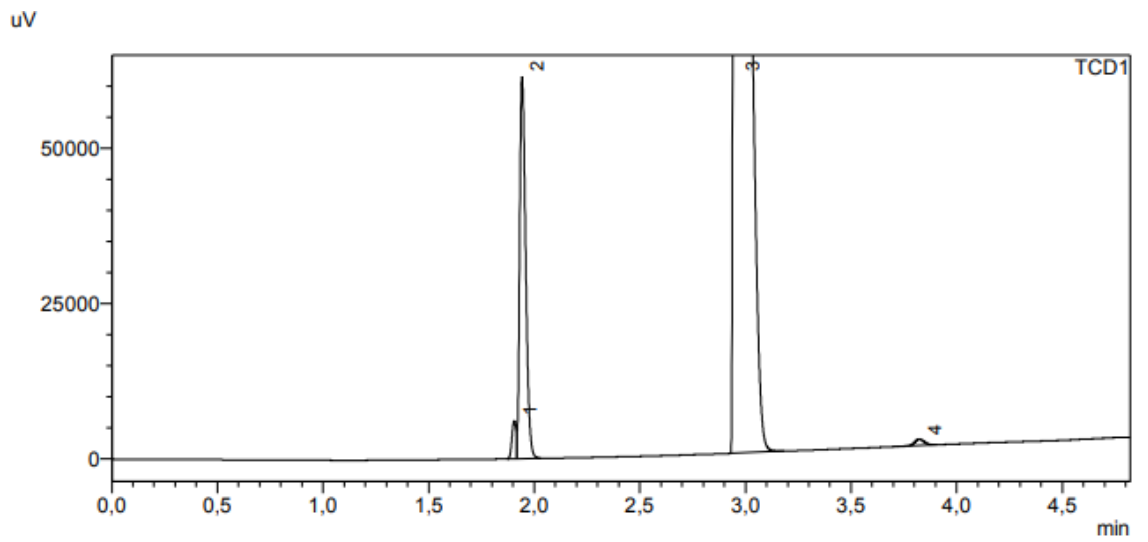
EK-10: Zeytin Küspesi T= \pm 37 de Gaz Tomografisi



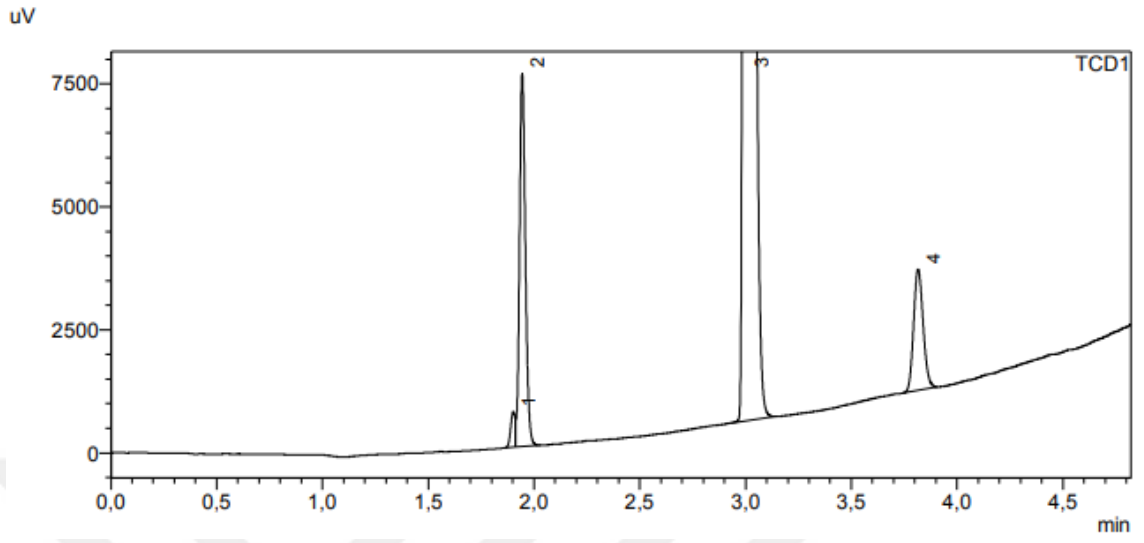
EK-1: Zeytin Küspesi T=±55 de Gaz Tomografisi



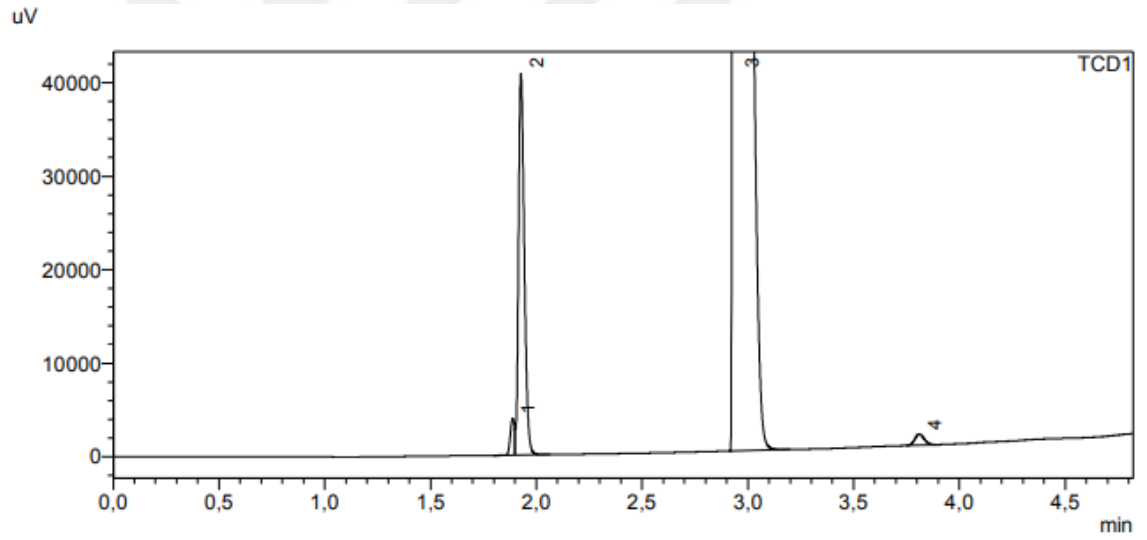
EK-12: Zeytin Küspesi pH=5.0 da Gaz Tomografi



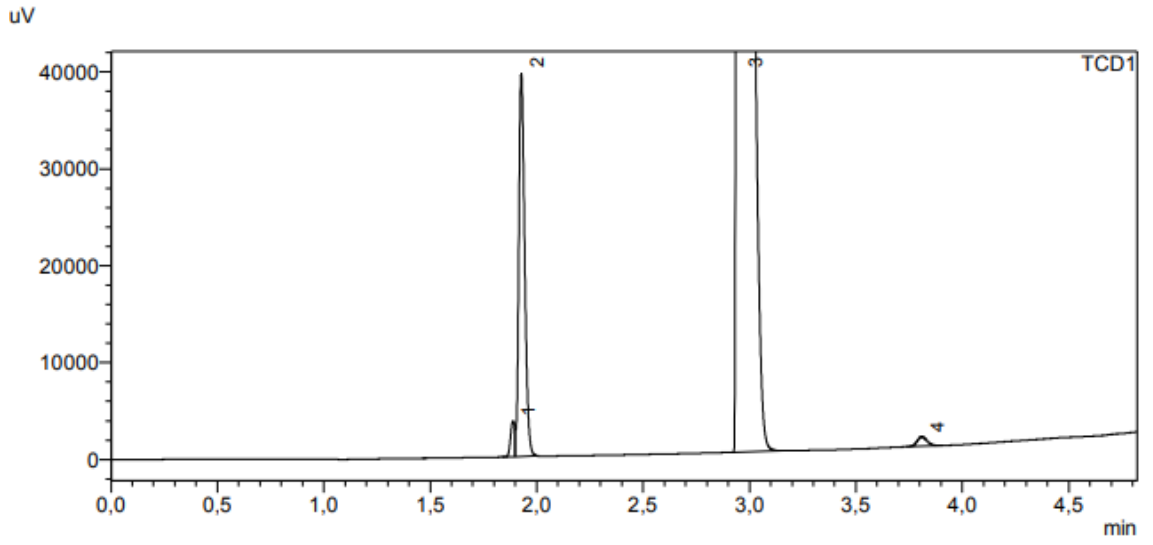
EK-13 Zeytin Küspesi pH=5.50 Gaz Tomografisi



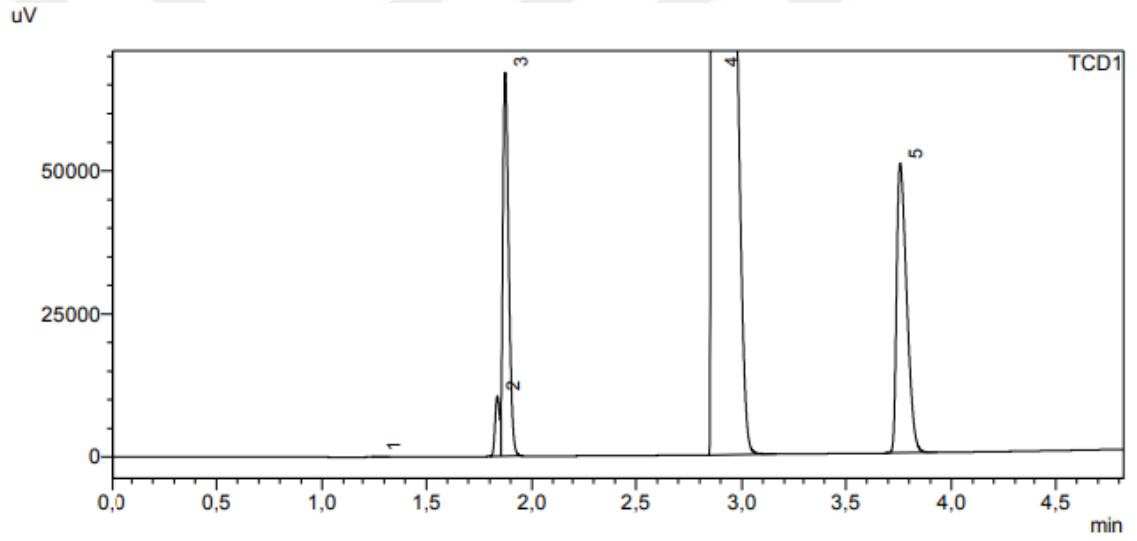
EK-14: Zeytin Küspesi pH =6.0 Gaz Tomografisi



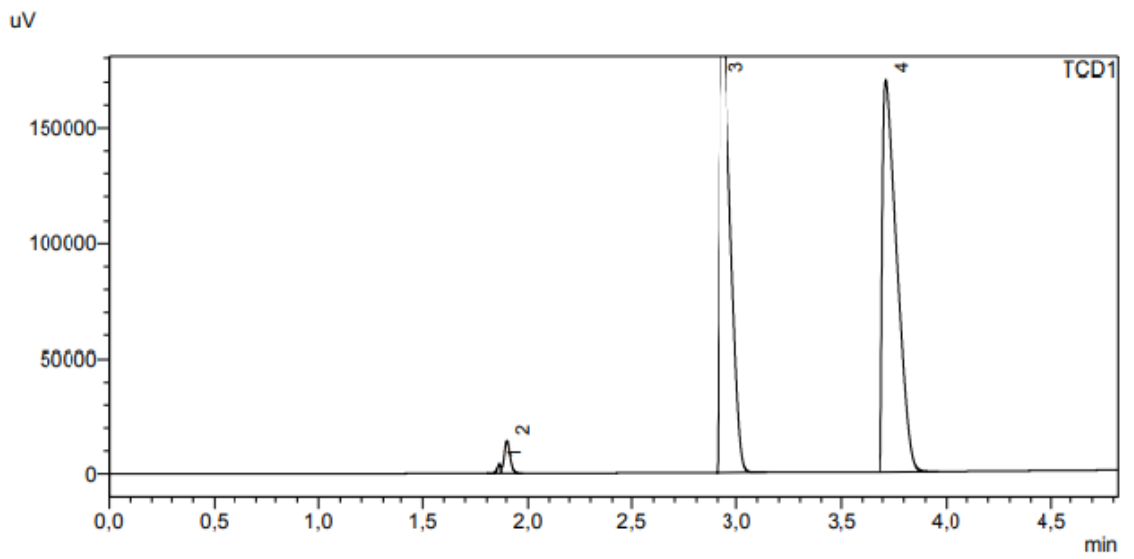
EK-15: Zeytin Küspesi pH=6.50 Gaz Tomografisi



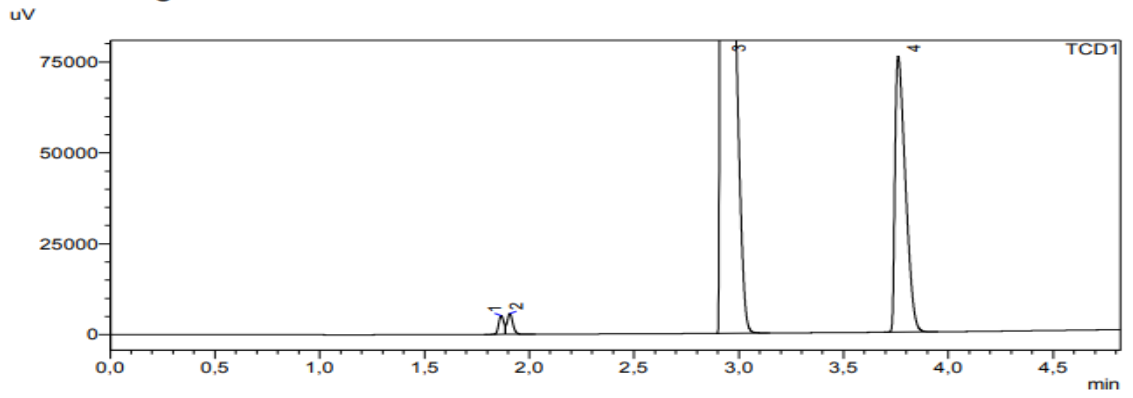
EK-16: Maya Aşısı T=Ortam da Gaz Tomografisi



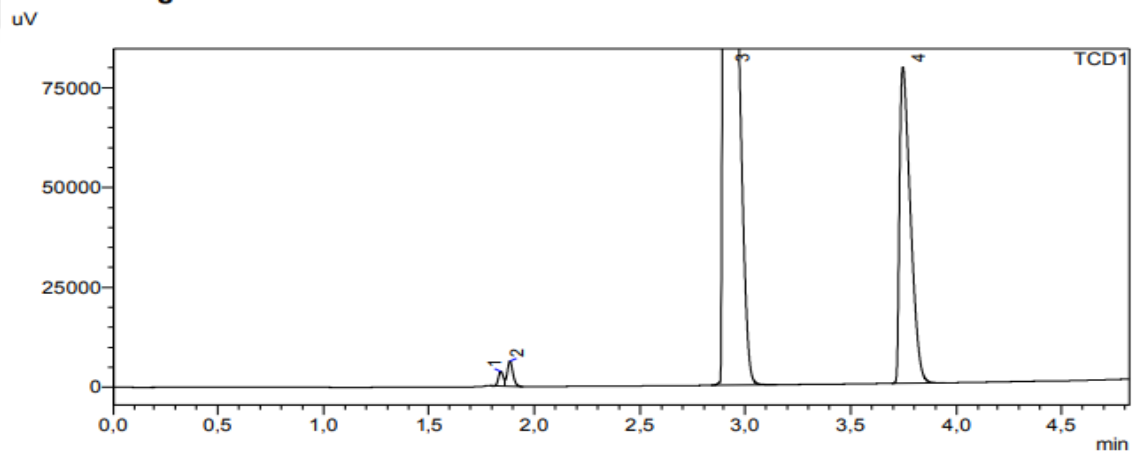
EK-17: Maya Aşısı T= ±37 °C’de Gaz Tomografisi



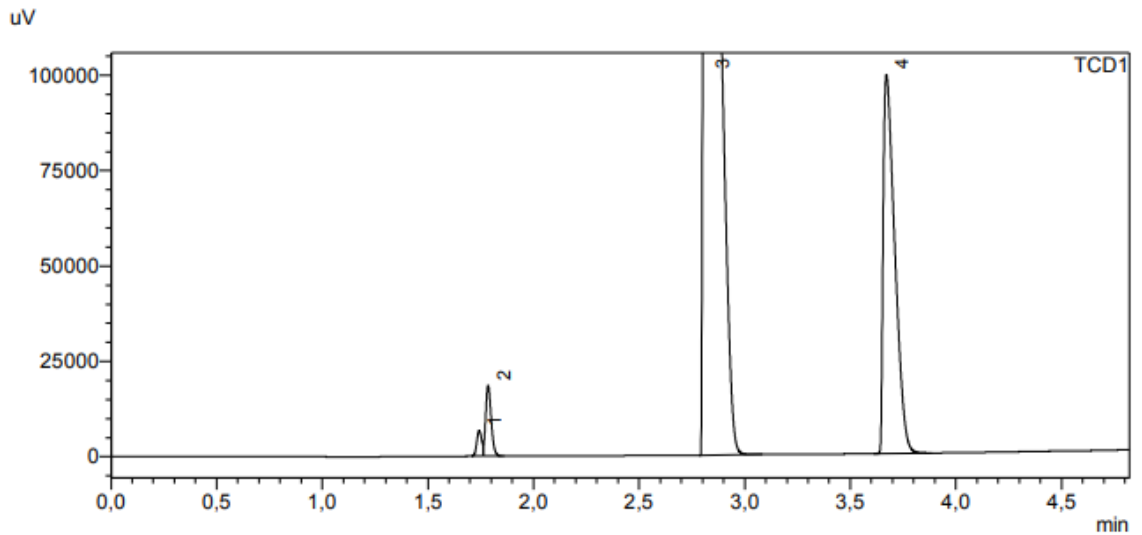
EK-18: Maya Aşısı T=±55 °C'de Gaz Tomografisi



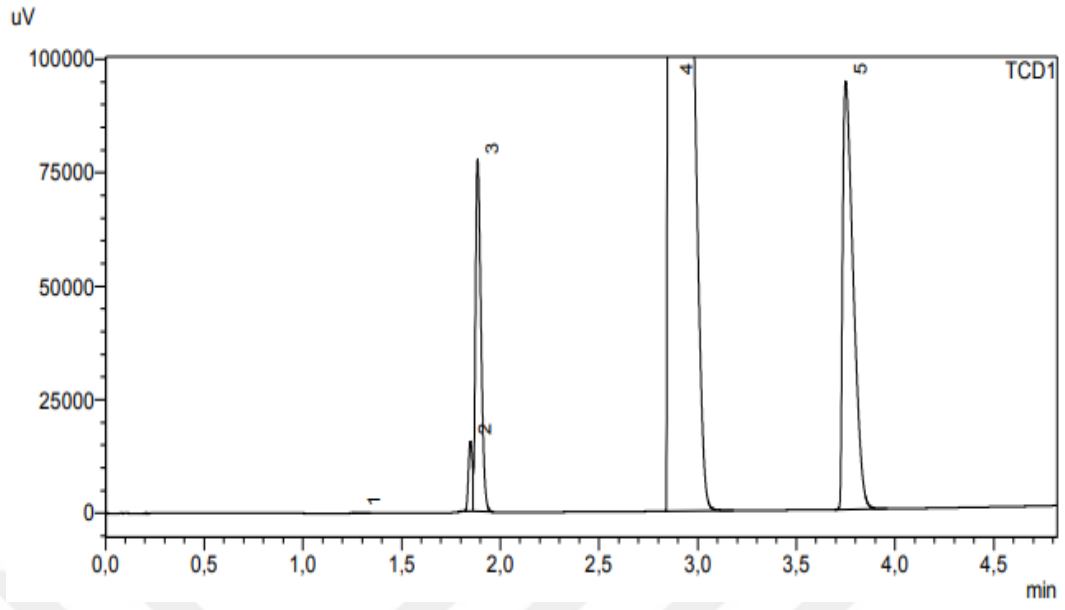
EK-19: Maya Aşısı pH=5.0 da Gaz Tomografisi



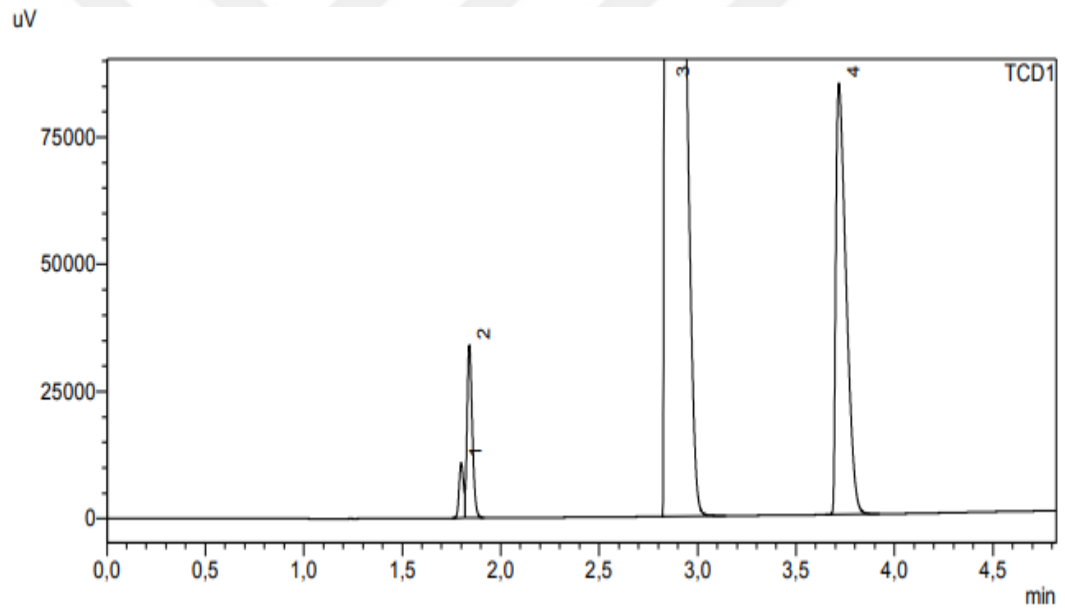
EK-20: Maya Aşısı pH=5.50'de Gaz Tomografisi



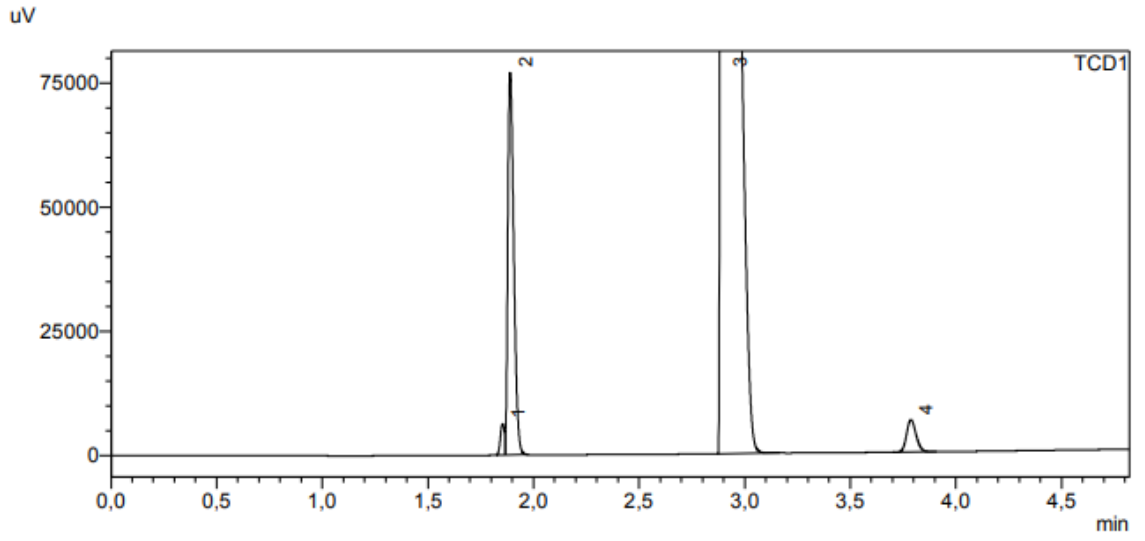
EK -20: Maya Aşısı pH=6.0'da Gaz Tomografisi



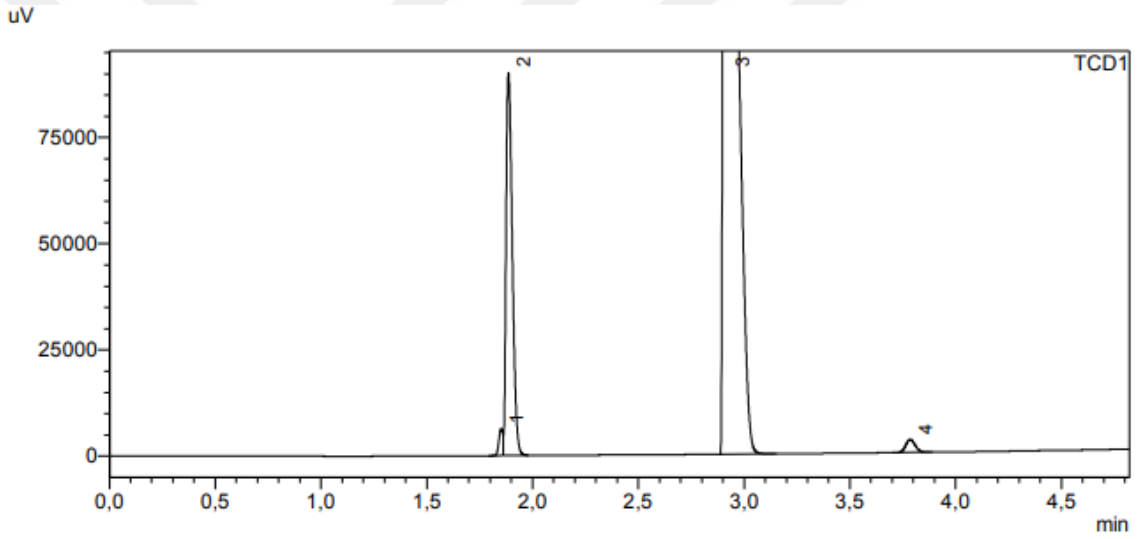
EK-21: Maya Aşısı pH=6.50'de Gaz Tomografisi



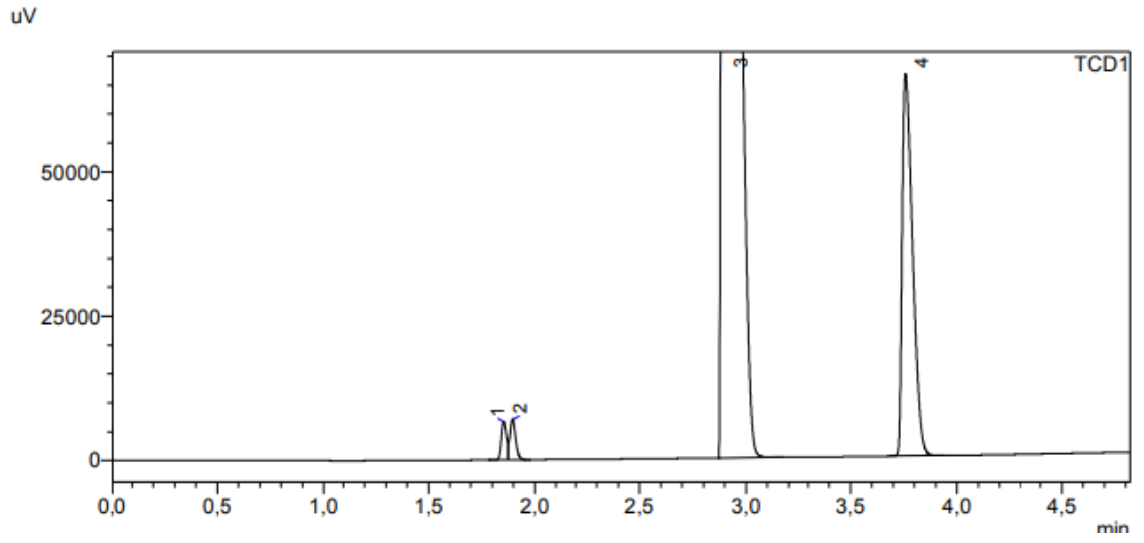
EK-22: Evsel Atıksu T= Ortam da Gaz Tomografisi



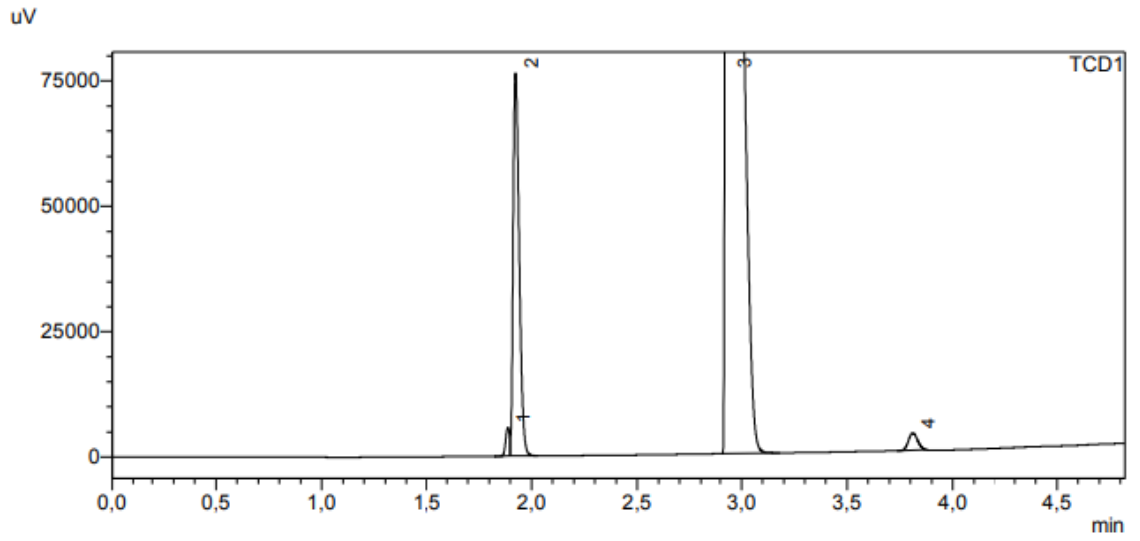
EK-23: Eysel Atıksu $T = \pm 37^\circ\text{C}$ 'de Gaz Tomografisi



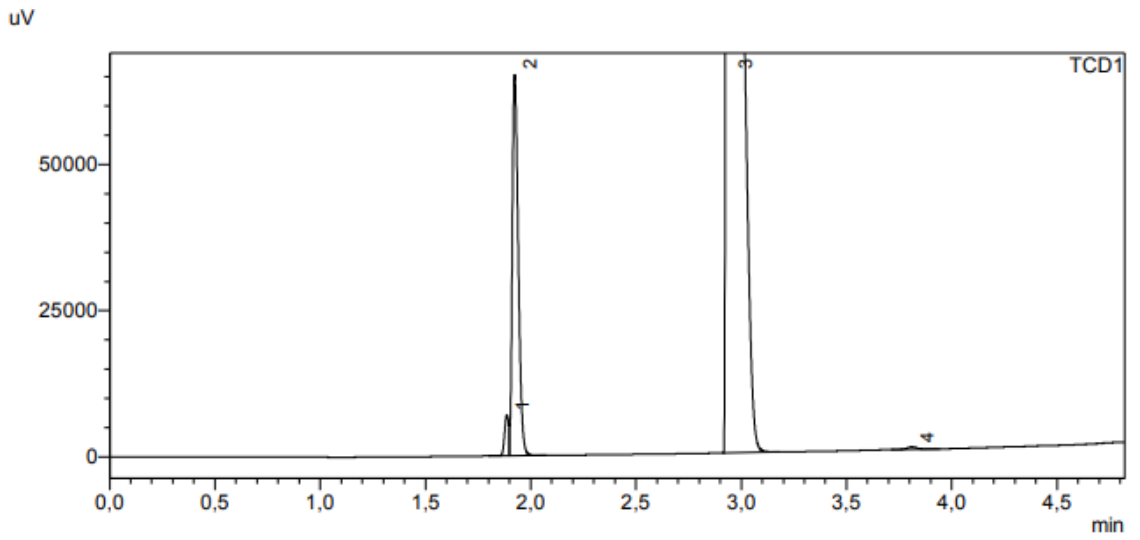
EK-24: Eysel Atıksu $T = \pm 55^\circ\text{C}$ 'de Gaz Tomografisi



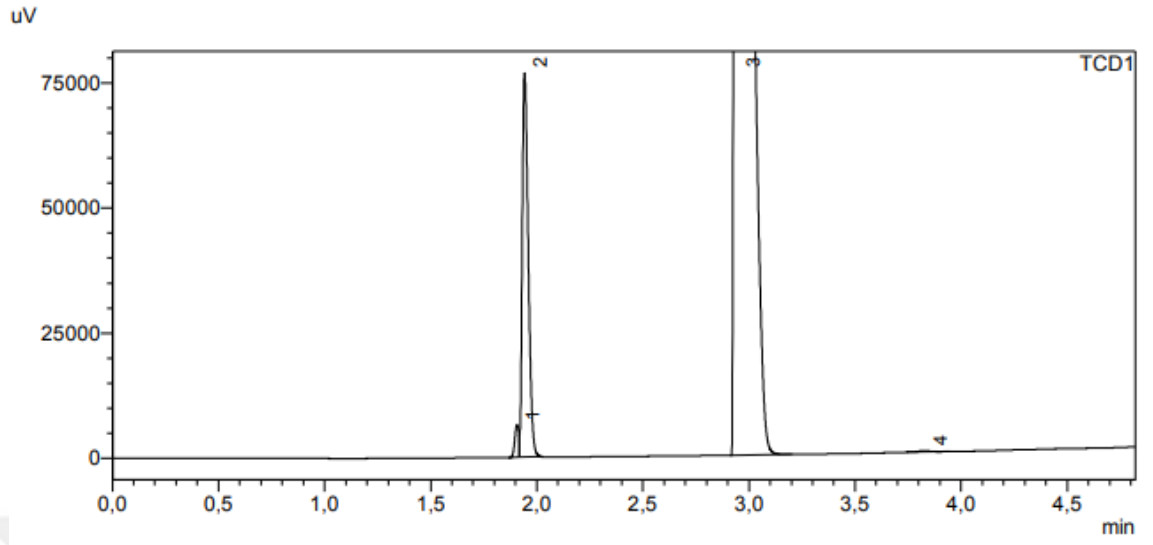
EK-25: Evsel Atıksu pH=5.0'de Gaz Tomografisi



EK-26: Evsel Atıksu PH=5.50'de Gaz Tomografisi



EK-27: Eysel Atıksu PH=6.0'da Gaz Tomografisi



EK-28: Eysel Atıksu pH=6.50'de Gaz Tomografisi

