

Hidrojen Enerjisi, Üretim Mekanizmaları ve Çevresel Önemi

¹Habibe Elif GÜLŞEN, ¹Halil KUMBUR, ¹Gamze KOYUNCU
¹Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,
33343 Yenişehir-Mersin/Türkiye

Özet

Bu çalışmada günümüzde artan enerji ihtiyaçları doğrultusunda kullanılabilir alternatif enerji kaynaklarından, hidrojen enerjisi üzerinde durulmuştur. Hidrojen enerjisinin fosil yakıt kullanımının getirdiği olumsuz etkileri ortadan kaldıracak ve daha aktif bir enerji sağlayacağına değerlendirilmiştir.

Hidrojen üretimi için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Bunlardan biyolojik hidrojen üretim proseslerinin, termokimyasal ve elektrokimyasal prosesler ile kıyaslandığında daha çevreci ve çok az enerji yoğunluklu olduğu tespit edilmiştir. Hidrojenin biyolojik olarak eldesinde biyofotoliz, foto-fermentasyon, karanlık-fermentasyon veya bu proseslerin kombinasyonları kullanılmaktadır. Düşük hidrojen verimi ve düşük hidrojen üretim hızı bu proseslerin ticarileşmesinde en önemli engeldir. Genetik olarak modifiye edilmiş mikroorganizmaların gelişimi, prosesin işletme şartlarının iyileştirilmesi, kombine proseslerin gelişimi gibi ilerlemeler biyohidrojen teknolojisinin hızlı bir şekilde ticarileşmesini sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen enerjisi, biyohidrojen, biyofotoliz, foto/karanlık fermentasyon, kombine prosesler

Hydrogen Energy, Production Mechanisms and Environmental Importance

Abstract

In this study, hydrogen energy which is one of the alternative energy sources is focused on because of increasing energy needs of today. Hydrogen energy will eliminate the negative effects of using fossil fuel and provide more active energy.

There are a variety of technologies for hydrogen production. Biological hydrogen production processes are found to be more environmentalist and less energy intensive as compared to thermochemical and electrochemical processes. Hydrogen can be produced biologically by biophotolysis, photo-fermentation and dark-fermentation by combination of these processes. However, major bottlenecks for the commercialization of these processes are lower H₂ yield and rate of H₂ production. The advancements such as the development of genetically modified microorganism, improvement of operational conditions of process, development of combined process to improve energy conversion efficiency should allow for rapid commercialization of biohydrogen technology.

Key words: Hydrogen energy, biohydrogen, biophotolysis, photo/dark fermentation, combined process

1. Giriş

Günümüzde dünya ekonomisinin enerji ihtiyacının yaklaşık %80'i fosil yakıtlar tarafından karşılanmaktadır. Yapılan bilimsel çalışmalara göre günümüzde kişi başına düşen ortalama gelir 7,000 dolar civarındadır. Bu rakamın, 1860'lı yıllara karşılık gelen endüstri devrimi başında iki haneli olduğu bilinmektedir. Aradaki bu 1000 katlık artış fosil yakıtlardan kaynaklanmaktadır. Fakat bu pozitif gelir artışının yanında fosil yakıtların, doğal yaşamı ve çevreyi de içine alan çeşitli yan etkileri bulunmaktadır.

Fosil yakıt kullanımı; hava kirliliği, asit yağmurları, küresel ısınma, iklim değişikliği, ozon tabakasının delinmesi ve benzeri çevre sorunlarına sebep olmaktadır. Bu sayılan olumsuz etkiler neticesinde buzullar erimeye başlamıştır ve Hint, Pasifik Okyanusları gibi okyanuslar ile ada ülkeleri etrafındaki deniz suları yükselmiştir.

Fosil yakıtların yer açtığı yıllık küresel hasar hesaplamalara göre 5 trilyon dolar civarındadır ve bu rakam fosil yakıt tüketimiyle doğru orantılı olarak artmaktadır.

Yapılan araştırmalar hidrojen enerjisinin, fosil yakıt kullanımının olumsuz etkilerini ortadan kaldıracığını ve daha aktif bir enerji sağlayacağını ispatlamaktadır. Çünkü yeni yüzyılın enerjisi olarak tanımlanan ve konvansiyonel sistemlere adaptasyonu son derece kolay olan hidrojen enerjisi, verimli ve temiz bir enerji sistemidir.

Üretim teknolojileri geniş bir alana sahip olan hidrojen (fosil yakıtlar, biyokütle kaynakları ve nükleer enerji, güneş, rüzgar vb. yenilenebilir enerji kaynakları) güvenle kullanılabilir, kalıcı bir enerji sistemi olacaktır.

2. Enerji Olarak Hidrojen

Yeni yüzyılın enerjisi olarak tanımlanan ve konvansiyonel sistemlere adaptasyonu son derece kolay olan hidrojen enerjisi, verimli ve temiz bir enerji sistemidir. Hidrojenin yanması sonucu sera gazları, ozon tabakasına zarar verici gazlar, asit yağmurları veya kirliliğe yol açan kimyasallar ortaya çıkmaz. Fosil yakıtların, biyokütle kaynaklarının ve nükleer enerjinin yanı sıra güneş, rüzgar vb. yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasıyla sudan da üretilen hidrojen, kalıcı bir enerji sistemi olacaktır.

İstanbul'da kurulmuş olan 'Birleşmiş Milletler Endüstriyel Kalkınma Teşkilatı Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknoloji Merkezi' tarafından yayınlanan bilimsel verilere göre hidrojen, enerjide giderek bozulan arz-talep dengesini düzeltebilecek bir potansiyele sahiptir.

Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasına ilişkin düşünceler, 1820'lere kadar gitmekte ise de; bu düşüncenin gerçekleşmesine yönelik çalışmaların başlaması 150 yıl sonra olabilmıştır. 1970'li yıllarda hidrojen, enerji taşıyıcısı olarak pek önemsenmemekte, 'hidrojen enerjisi', 'hidrojen ekonomisi' ve 'hidrojen enerji sistemleri' gibi kavramlar enerji literatüründe yer almamakta idi. 1974 yılında Florida'da, Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü tarafından düzenlenen

'Hidrojen Enerjisi Miami Enerji Konferansı', hidrojenin enerji olarak kullanılmasına yönelik yapılanma sürecini başlatmıştır. Bu toplantı ile Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği (IHEA) kurulmuştur. Bugün söz konusu birliğin dışında, çeşitli ülkelerde hidrojen enerjisi örgütleri bulunmakta, ayrıca Dünya Hidrojen Enerjisi Konferansları (WHEC) yapılmaktadır. 1974 yılında başlayan hidrojen enerji sisteminin geliştirilmesi sürecinin yaklaşık 100 yıl içinde gerçekleşeceği ve 2070'li yıllar itibarıyla hidrojenin yakıt olarak fosil kaynaklı sıvı ve gaz yakıtlarının tamamen yerine geçebileceği öngörülmektedir.

Yakıt olarak düşünülen hidrojenin üretiminde, fosil yakıtlar, yenilenebilir enerji kaynakları ve nükleer enerji kullanılabilir. Hidrojenin üretimi, taşınması, depolanması ve kullanılması konusunda günümüzde çeşitli teknolojiler mevcut olup, yeni pek çok değişik teknoloji de geliştirilmektedir.

3. Biyolojik Hidrojen Üretim Prosesleri

Hidrojen yüksek enerji değerine sahip bir yakıt olmakla birlikte (3042 cal/m^3) yandığı zaman oluşan ana ürün su olduğu için kirlilik yaratmamaktadır. Diğer gaz halindeki yakıtlar ile kıyaslandığında çevreye ve insanlara zararsızdır. Hidrojen başlıca fosil yakıtlardan, biyokütleden ve sudan çeşitli metotlar kullanılarak üretilir. Bu proseslerden buhar reformasyon, kömür gazlaştırma ve suyun elektrolizi metotlarında enerji kaynağı olarak fosil yakıtlar bazen de hidroelektrik kullanılır. Termokimyasal ve elektrokimyasal metotlar daha çok enerji kullanırlar ve çevreye zararları da bulunmaktadır. Örneğin termal metotlar ısı enerjisi, elektrolitik metotlar elektrik enerjisi, fotolitik metotlar ışık enerjisi kullanır. Yenilenebilir olmayan enerji kaynaklarının kullanılması ve sürdürülebilir olmaması bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Biyolojik hidrojen üretim proseslerinde ise işletim çevre sıcaklığı ve basıncında gerçekleştirildiği için daha az enerji tüketimi söz konusudur. Bu prosesler düşük enerji tüketimine sahip oldukları ve yenilenebilir kaynakların kullanımı açısından yeni bir alan yarattıkları için çevre dostudur [1]. Günümüzde hidrojenin %40'ı doğalgazdan, %30'u ağır yağlar ve naftadan, %18'i kömürden, %4'ü elektrolizden ve yaklaşık %1'i biyokütleden üretilmektedir.

Enerji alanındaki darboğazın aşılması üzerine çalışmaların yoğunlaştığı günümüzde, sürdürülebilir bir gelişme ve atık miktarının azaltılması dikkate alındığı zaman, yenilenebilir kaynaklardan biyohidrojen üretimi önemli ölçüde dikkat çekmektedir. Atık maddelerin kullanımı ve temiz enerji kaynağı üretimi, biyohidrojen üretim proseslerini tercih edilebilir bir yaklaşım yapmaktadır.

Sürdürülebilir gelişme ve atık oranının azaltılmasına olan ilginin artmasından dolayı son yıllarda biyohidrojen üretimi üzerine olan çalışmalarda da büyük artış gözlenmiştir. Biyolojik hidrojen üretim prosesleri aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak açıklanmıştır.

3.1. Yeşil alg ve mavi-yeşil alg (cyanobacter) kullanılarak suyun biyofotolizi

Yeşil alg ve mavi-yeşil alglerin, su moleküllerini biyofotoliz yolu ile hidrojen iyonu ve oksijene direkt ve indirekt parçalamasıyla gerçekleştirilir.

3.1.1. Direkt biyofotoliz

Bu proseste güneş enerjisi direkt olarak fotosentetik reaksiyonlar ile suyu hidrojen iyonu ve oksijene ayırır. Üretilen hidrojen iyonları, hidrojenaz enzimi ile hidrojen gazına dönüşür. Biyofotoliz prosesinde kullanılan Fe-hidrojenaz aktivitesi oksijene karşı hassas olduğu için özel şartlar gereklidir.

Yeşil bitkilerde sadece CO₂ indirgenmesi meydana gelir, çünkü hidrojen oluşumunu sağlayan enzimler yani hidrojenaz yoktur. Mikroalgler, hem ökaryotik (yeşil algler gibi) hem de prokaryotik (cyanobacteria veya mavi-yeşil algler), hidrojenaz enzimine sahiptirler ve uygun şartlar altında hidrojen üretebilirler. Direkt biyofotoliz reaksiyonunda elektronlar sudan iki fotosistem (PSII ve PSI) aracılığı ile hidrojene akar.

Direkt biyofotoliz suyun parçalanması (PSII) ve ferredoxin-indirgenmesi fotosistem (PSI)'den meydana gelir [2].

İyi bilinen H₂ üreten yeşil alg, *Chlamydomonas reinhardtii*, anaerobik şartlar altında ya H₂ üretebilir ya da elektron vericisi olarak H₂ kullanabilir. Üretilen hidrojen iyonları, hücrelerde hidrojenaz enzimi varlığı ile elektronlu (indirgenmiş ferredoksin tarafından verilmiş) ortamda hidrojen gazına dönüşür. Fotosistem II (PSII) elektronlar üretir, bu elektronlar fotosistem I (PSI) tarafından absorbe olan ışık enerjisini kullanan ferredoksine (Fd) transfer olur. Hidrojenazın varlığında H₂ üretimi için indirgenmiş ferredoksinde direkt olarak elektronları hidrojenaz kabul eder [1].

Alg ile hidrojen üretimi, yenilenebilir kaynak olarak ucuz ve hemen hemen her yerde bulunabilen suyun kullanımı ve hava kirleticilerinden biri olan CO₂ tüketimi açısından ekonomik ve sürdürülebilir metot olarak düşünülebilir. Mikroorganizmalar hidrojene ilaveten oksijen de üretir. Bu prosesin en önemli sınırlayıcı etmeni, üretilen oksijenin hidrojenaz enzimi üzerine kuvvetli bir engelleyici etkisinin olmasıdır. Oksijenin etkisini önlemek için oksijene hassasiyeti daha az organizmaların tanımlanması gerekir. Buna yönelik olarak, hidrojen ve oksijen döngülerinin ayrılması çalışmaları başlamıştır. Çözeltiye sülfat ilavesinin oksijen üretimi ve hassasiyetini, bununla birlikte hidrojen üretim mekanizmasını da baskıladığı belirlenmiştir [3]. Düşük hidrojen üretim potansiyeli ve hiçbir atığın kullanılmıyor olması diğer dezavantajlarıdır [4]. Direkt biyofotoliz prosesi 1 atm oksijen basıncına yakın kısmi basınçta işletilmelidir. Direkt biyofotolizde literatürde açıklanan hidrojen üretim hızı 0,07 mmol/saat L'dir [5]. Bu proses oldukça zayıf ve hassas bir yapıya sahiptir. Hız oldukça düşüktür (diğer fotosentetik reaksiyonların onda birinden daha az), kısa ömürlüdür (yaklaşık 15 dakika devam eder). Bütün bunların sebebi O₂ birikimine bağlanmıştır [2].

3.1.2. İndirekt biyofotoliz

Direkt biyofotolizde gözlenen O₂'nin engelleyici etkisinden kaçınmak için, indirekt biyofotoliz önerilmiştir. İndirekt biyofotoliz şu adımlardan meydana gelir:

1. Fotosistemde biyokütlenin oluşumu
2. Alg hücrelerindeki glukozun 1 molü, başına 2 mol asetat ve 4 mol hidrojenin aerobik karanlık fermentasyonda üretimi
3. 2 mol asetatın hidrojene dönüşümü

İlk olarak N₂ yokluğunda nitrojenaz ile H₂ üretebilen ve azotu bağlayabilen *Cyanobacteria* incelenmiştir [2]. *Cyanobacteria* enerji kaynağı olarak güneş enerjisi ve karbon kaynağı olarak da CO₂ kullanmaktadır. Hücreler, hücresel maddeleri üretmek için ilk olarak CO₂ alırlar ve ardından hidrojen üretimi için kullanılırlar [5].

Nitrojenazın aktivitesi oksijen ile engellenir. Bu yüzden hidrojen üretimi anaerobik şartlar altında meydana gelir. H₂'nin foto üretimi üzerine CO₂'nin engelleyici etkisi açıklanmış olmakla birlikte, hidrojen gelişim safhasında CO₂ bazı kültürler için gereklidir. Düşük CO₂ derişimlerinin (%4-18 w/v) büyüme evresinde hücre yoğunluğunu artırarak sonraki evrede daha yüksek hidrojen üretimi sağladığı belirtilmiştir [1].

3.2. Fotosentetik bakteri ile organik bileşiklerden hidrojen üretimi

Moleküler hidrojen üreten fotosentetik mikroorganizma güneş enerjisi varlığında indirgenmiş bileşikleri (organik asitleri), azotun yetersiz olduğu şartlar altında nitrojenaz ile katalizler. Bu mikroorganizmalar suyu parçalamada yeterince etkili değildir. Bununla birlikte anaerobik şartlar altında, bu mikroorganizmalar elektron vericisi olarak asetik asit gibi basit organik asitleri kullanmaya yeteneklidirler. Bu elektronlar, ATP formunda enerji kullanan ferredoksin ile nitrojenaza taşınır. Azot mevcut olmadığı zaman, nitrojenaz enzimi protonu hidrojen gazına indirgeyebilir [5].

CO, fotosentetik bakteri ile mikrobiyal değişim reaksiyonunun kullanıldığı hidrojen üretimi için de kullanılabilir. Literatürde 145-160 mmol/saat.L derecesinde hidrojen üretim hızı rapor edilmiştir [5].

Bu prosesin en önemli faydaları[1]:

- 1- Yüksek teorik dönüşüm verimine sahip oluşu
- 2- Geniş spektrumdaki ışığın kullanılabilirliği
- 3-Atıklardan türeyebilen organik substratları ve onları tüketebilmesi, atıksu arıtımı ile birlikte kullanım potansiyeline sahip oluşudur.

Fotosentetik mikroorganizma, anaerobik ortamda ışığa bağımlı elektron taşınım işlemi ile organik bileşiklerden hidrojen üretir. Fotosentetik bakterinin en uygun büyüme sıcaklığı 30-35°C aralığı ve pH'ı ise 7,0'dir [4]. Fotosentetik bakterinin kullanımındaki avantaj, bu organizmaların çok yönlü metabolik yeteneğine sahip oluşu ve PSII'nın olmayışdır, böylece H₂ üretiminin O₂ ile engellenmesi önlenmiş olur. Bu bakterilerin fotosentezi yürütebilmesi için organik veya

inorganik elektron kaynağına ihtiyacı vardır. Geniş aralıktaki ucuz bileşikleri kullanabilir. Pek çok organik atığın kullanımı bu konuda uygun bulunmuştur [1].

Endüstriyel atıklardan hidrojen gazı üretiminde en önemli problemlerden biri ışığın nüfuziyetini azaltan atıksuyun rengidir. Yüksek amonyak derişimlerinin nitrojenaz enzimini engellemesi ile hidrojen verimliliğini azaltması da diğeri bir problemdir. Endüstriyel atıklardaki yüksek organik madde içeriği (KOİ) ve bazı zehirli bileşikler (ağır metaller, fenoller ve PAH), hidrojen üretiminden önce ön arıtım ile giderilmelidir [4].

Fotosentetik mikroorganizmalar arasında, mor fotosentetik bakterilerin çok iyi hidrojen ürettiği bilinmektedir [6]. Fotofermentatif hidrojen üretiminde mor kükürtsüz bakteri (PNS), güneş ışığı veya suni ışıktan elde edilen ışık enerjisi ile elektron vericisi olarak küçük zincirli organik asitleri kullanabilir. Fotosentetik bakterilerin bu özelliği, karanlık fermentasyon çıktılarının daha ileri seviyede parçalanmasını sağlar. PNS bakteri ile biyokimyasal proses nitrojenaz tarafından katalizlenir. Bu yüzden, yeterli ATP kaynağı, etkili fotofermentatif hidrojen üretimi için ana parametrelerden biridir. Işıktan elde edilen enerji, PNS bakteriye organik asitlerin hidrojene dönüşümünde termodinamik bariyeri yenmesine imkan verir. PNS bakteri geniş dalga boyu aralıktaki ışığı (522-860 nm) absorbe etme yeteneğine sahip olup, hidrojen üretim mekanizması membran üzerinden elektron transfer işleminden ibarettir. Tungsten ve lüminesans tipte suni ışık kullanılması durumunda, anoksik ortamda hidrojen üretimi için $11,7 \pm 2,9 \text{ W/m}^2$, hücre büyümesi için ise $7,3 \pm 1,5 \text{ W/m}^2$ üniform ışık yoğunluğu kullanılabilir. Uygun değerden daha yüksek bir ışık yoğunluğu, hem biyokütlenin büyümesi, hem de PNS bakterileri tarafından hidrojenin foto üretimi için herhangi bir engelleyici etkiye yol açmaktadır. Fotobiyoreaktörün tasarımı, uygun ışık kullanımı ve ışığın nüfuziyeti, yüksek hidrojen üretim verimi için esastır. Yapılan bir çalışmada üniform ışık dağılımının sağlandığı silindirik halka şeklindeki reaktörde hidrojen verimi 1 mol dL malik asit başına $4,5 \pm 0,05 \text{ mol H}_2$ olarak elde edilmiştir. Teorik olarak ise 1 mol dL malik asit başına 6 mol H_2 elde edilebilmiştir [7].

Fotofermentasyon performansı mikrobiyal kültürün tipine ve karbon kaynağına olduğu kadar ışık yoğunluğuna da bağlı olarak değişir. Işık yoğunluğunun artması, hidrojen verimi ve üretim hızı üzerinde pozitif etki yaratır, fakat ışık dönüşüm verimi üzerine ters etkiye sahiptir [8].

Karanlık şartlar altındaki hidrojen üretimi genel olarak ışınlanmış şartlarda elde edilenden düşüktür. Bununla birlikte ışık/ karanlık döngüler, hidrojen üretim hızını ve hücre derişimlerini sürekli ışınlanmaya kıyasla biraz daha artırdığı belirlenmiştir. Obeid ve diğ., (2009) tarafından yapılan çalışmada *Rhodobacter Capsulatus* ile fotofermentasyon ile hidrojen üretiminde ışık yoğunluğunun etkisi incelenmiştir. Karbon ve hidrojen kaynağı olarak laktatın kullanıldığı çalışmada ışık yoğunluğunun artışı ile hidrojen üretim hızının arttığı görülmüştür. 50000 lux'de hidrojen üretim hızı, 6000 lux'de elde edilenden 6 kat yüksek olmuştur [9]. Ayrıca ışık yoğunluğunun artışı biyokütle üretimini de arttırmıştır. Işık yoğunluğunun 6000 lux'den 50000 lux'e çıkması biyokütle üretimini ifade eden protein derişimini 3,1g/L'den 4 g/L'ye arttırmıştır [9].

3.3. Organik bileşiklerden fermentatif hidrojen üretimi (karanlık fermentasyon)

Hidrojen, karbonhidratça zengin substrat üzerinde karanlıkta büyüyen anaerobik bakteri ile de üretilebilir. Fermentasyon yol izine ve en son ürüne bağlı olarak glukozdan farklı miktarda hidrojen üretilebilir. Laboratuvar denemelerinde hidrojen üretim hızı 77 mmol/saat L olarak elde edilmiştir [5].

Organik atıkların anaerobik asetojenizinde üç tip fermentasyon meydana gelir; bunlar propiyonik asit, bütirik asit ve etanol tipli fermentasyondur. Aynı işletme koşullarında yapılan çalışmada organik atıktan hidrojen üretiminde etanol tipli fermentasyonun (2,96 mol/kg MLVSS gün), propiyonik asit (0,022 mol/kg MLVSS gün) ve bütirik asit (0,57 mol/kg MLVSS gün) tipli fermentasyondan daha uygun olduğu bulunmuştur [10].

3.4. Fotosentetik ve fermentatif bakterilerin kullandığı hibrit sistemler

1 mol glukozun tam olarak parçalanmasında 12 mol hidrojen üretilir. Ancak glukozun hidrojen ve karbondioksit'e tam parçalanması mümkün değildir, çünkü bu reaksiyonun gerçekleşmesi termodinamik olarak mümkün değildir. Dış enerji kaynağı ile (fotofermentasyonda foton-enerjisi) teorik olarak 1 mol glukoz başına 12 mol hidrojen üretebilir. Ancak bu proses ışığın yokluğunda işlemez. Diğer taraftan dış enerjinin yokluğunda (karanlık fermentasyon durumunda) fermentatif bakteri ile 1 mol glukozun oksidasyonundan maksimum 4 mol hidrojen ve bazı yan ürünler meydana gelir. Yan ürün olarak sadece asetat meydana gelir. Karanlık fermentasyon safhasında üretilen asetat, fotosentetik bakteri ile hidrojen üretmek için oksitlenebilir [5]. Bundan dolayı en yüksek verimde sürekli hidrojen üretimi, karanlık ve fotofermentasyon metodlarının kombine edilmesi ile sağlanabilir. Ekonomik biyohidrojen üretimi için 8 mol H₂/mol glukoz yeterli olacağı ifade edilmiştir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda karanlık fermentasyonla 2,5 mol H₂/mol glukoz üretilmediği, kombine veya ard arda gelen fermentasyonlar ile bu değer 7 mol H₂/mol glukoz'a çıkabildiği ifade edilmiştir [4].

Kombinasyon sistemlerinin ticari uygulamalar için iyi bir potansiyele sahip olduğu ifade edilmiştir. Fotofermentasyonda en önemli problemler; besin ihtiyacının karşılanması, çevresel şartların (T=30-35°C, pH= 6,8-7,5, ışık yoğunluğu= 4-6 klux) kontrolü ve yüksek NH₄-N (>50 mg/L) derişimlerinin sebep olduğu engelleyici etkilere [11].

3.5. .Biyokatalizlenmiş elektroliz

Hidrojen üretmek için asetatı (ya da karanlık fermentasyon çıktısını) oksitlemenin diğer bir yolu, güneş enerjisi yerine elektrik enerjisi formunda dış enerjinin sağlanmasıdır. Bu yaklaşımda asetat elektroliz hücresinin anot bölgesinde yer alır ve bakteri ile üretilen protonlar ve elektronlar katotta toplanır (katot, hidrojen üretim reaksiyonunu katalizleyen platin elektrotudur).

Katotta hidrojen üretmek için yaklaşık 100 mV gereklidir. 250 mV'da 1 mol asetat başına 2,9 mol H₂ üretimi (ortalama olarak %73 verim) elde edilmiştir. Benzer şekilde 500 mV'da asetat ile %53±3,5 verim elde edilmiştir.

Alg ve fotosentetik bakteri sudan ototrofik olarak hidrojen gazı üretmek için gün ışığı kullanabilir, fakat verimlilikleri düşüktür. Glukoz gibi karbonhidratlar, nişasta ve selüloz gibi

polisakkaritler, ortalama $2,5\pm 4,3$ m³/m³gün hızında hidrojen gazına fermente olabilirler. Fermentasyonda çözünen organik yan ürünlerin hidrojene dönüşümü endotermik reaksiyon ile olur, dış enerji girdisi olmaksızın bu moleküller hidrojene dönüşmez. Bakteri tarafından kullanılan metot ise gün ışığına bağlıdır. Yapılan çalışmalarda, mikrobiyal yakıt hücrelerini (MFC) temel alan elektroliz tipteki proseslerin hidrojen gazı üretmek için kullanılabilmesi ortaya çıkmıştır [12]. MFC’de, bakteri organik maddeyi okside eder, CO₂ ve protonları solüsyonun içine salar ve elektronları elektroda (anoda) gönderir. Elektronlar anottan katoda doğru akar, katotta elektronlar oksijenin indirgenmesinde tükenir. Katotta oksijen mevcut olduğu zaman, akım üretilebilir, fakat oksijen olmadığında, akım üretimi kendiliğinden oluşmaz. Bununla birlikte akım üretimi anot ve katot arasında küçük voltaj uygulanması ile (pratikte >0,2V) yaratılırsa, hidrojen gazı protonların indirgenmesi ile katotta üretilir. Bu proses elektrohijrojenesis veya mikrobiyal elektroliz olarak, reaktör ise mikrobiyal elektroliz hücresi (MEC) olarak adlandırılmıştır.

Wagner ve diğ. 2009 yılında yapmış oldukları bir çalışmada domuz gübresi atıksuyunun MEC prosesinde metan ve hidrojen üretimi incelenmiştir. Atıksuyun MEC sisteminde hidrojen üretilirken başarılı bir şekilde artırıldığı ve 0,9-1,0 m³/m³ gün seviyesinde hidrojen üretildiği saptanmıştır[13].

3.6. Çok safhalı entegre prosesler

Ham maddeden hidrojen üretiminin arttırılması için çok safhalı hidrojen üretim prosesleri düşünülmüştür. İlk olarak karanlık fermentasyonu takip eden fotofermentasyonun olduğu iki safhalı prosesler ele alınmıştır. Bu proseslerin üç hatta dört safhalı farklı şekilde de olabileceği ifade edilmiştir. Bu proseste biyokütle ilk olarak karanlık fermentasyon reaktörüne beslenir, reaktörün çıkışı yüksek organik asit içeriğinde olduğu için fotofermentasyon prosesine gönderilir. Bu proses asıl olarak kızıl ötesi ışığı kullandığı için güneş ışığı önce direkt fotoliz reaktöründen filtrelenir. Daha ileri safha olarak ise mikrobiyal elektroliz hücresinin kullanımı önerilmiştir [3].

Çeşitli hidrojen üretim metotları içinde karanlık fermentasyon düşük enerji gereksinimi, yüksek hidrojen verimi, organik atık maddenin kullanılabilirliği gibi sebeplerden dolayı en çok tercih edilendir.

4. Sonuçlar

Biyohidrojen üretimi konusunda yapılan çalışmalar farklı işletme şartlarında (reaktör tipi, çevresel şartlar, kullanılan substrat vb.) yapıldığı için elde edilen sonuçların karşılaştırılması güçtür.

Pratikte etkili ve ekonomik olarak uygun bir hidrojen üretim prosesinin işletilmesi son derece önemli bir konudur. Organik substratların karanlık fermentatif dönüşümü ile veya foto-biyolojik prosesle H₂ üretimi, substrat giderimi ve H₂ üretimi işlevlerinden dolayı çok önemlidir. Fermentasyonla H₂ üretimi metabolik ürün olarak organik asit oluşumu ile birlikte görülür, ancak bu mikroorganizmalar asitleri parçalayamaz. Bu eriyen asit metabolitlerinin oluşumu ve birikimi sistemde pH’ın aşırı düşmesine sebep olur ve H₂ üretim prosesini engeller. Asidofilik şartlar

metanojenik prosesi baskılar ve organik kaynaklardan H₂ formunda enerji dönüşümü sadece %15 seviyelerinde kalır. Atıksuda kullanılmayan karbon kaynağının ilave hidrojen üretimi için kullanımı, prosesin pratik uygulanabilirliğini destekler niteliktedir.

Biyolojik yöntemler içinde karanlık fermentasyon, yenilenebilir hidrojen üretiminde etkili bir yoldur. Bunun birkaç sebebi vardır. İlki substrat olarak kolaylıkla bulunabilen atığı kullanıyor olmasıdır. Gerekli reaktörün tasarımı basittir ve çok iyi bilinen anaerobik arıtımı temel alan bir teknolojiyi kullanır. Bu prosesin en uygun şartlarda işletimi için biyoproses parametrelerinin analizi yapılmalı, rekabet edici reaksiyonlar önlenmeli, H₂ kısmi basıncı azaltılmalı ve termofilik türlerin kullanımı teşvik edilmelidir.

Biyolojik hidrojen üretim proseslerinin, düşük verim ve üretim hızlarına sahip pratik uygulamalarında büyük bir engel oluşturmaktadır. Substrattaki karbon ve protonun üçte ikisi diğer ürünlere dönüşür. Hidrojen üretim hızı ve verimini artırmak için birkaç yaklaşım önerilmiştir. Bu yaklaşımlardan ilki geleneksel üretim tekniklerinde biyohidrojen üretiminin artırılması olarak ele alınmıştır. Bu kapsamda reaktörün tipi ve mikrobiyal kültür seçiminde değişikliklerin sağlanması ele alınmıştır. İkinci yaklaşımda ise substrat dönüşümünün tamamlanması düşünülmektedir.

5. Değerlendirme ve Öneriler

Hidrojen üreten bakterinin üretilmesi üzerine yeni tekniklerin gelişiyor olması, olağan dışı mikroorganizma ve enzim türleri üzerine çalışmaların yoğunlaşmış olması ve modern biyoteknoloji ile hidrojen üretim verimliliğinin artırılması hidrojen enerjisinin geleceği açısından ümit verici yeniliklerdir. Biyolojik hidrojen üretim proseslerinin geniş aralıkta yenilenebilir substrat kaynakları kullanılarak yüksek hidrojen verimliliğinde işletilmesi ile büyük ölçekte uygulanabilirliği artacaktır.

Hidrojen, yenilenebilir biyokütleden üretilmesi durumunda yenilenebilir temiz enerji taşıyıcısı olarak kabul edilir. Bu kapsamda özellikle tarımsal atıklar, evsel ve evsel nitelikli endüstriyel atıklar öncelikle düşünülmelidir. Gıda işleme proseslerinden kaynaklanan atıklar, yüksek karbonhidrat, protein ve lipit içeriğinden dolayı alternatif enerji üretimi için büyük potansiyele sahiptir. Bununla birlikte gıda işleme atıklarının etkili kullanımı için atığın ana bileşenlerinin dikkatli analizi ve olası dönüşüm proseslerinin (termal, kimyasal ve biyolojik enerji prosesleri) ekonomik analizi yapılmalıdır. Atıklar için dönüşüm prosesi tasarlanacağı zaman tüm olası problemler ve oluşabilecek ilave maliyetler göz önünde bulundurulmalıdır. Enerji dönüşüm metodu belirleneceği zaman, atığın potansiyelini optimize etmek için farklı enerji formları arasında en iyi seçenek analiz edilmelidir. Yüksek protein ve/veya yağ asiti içeren atıklar ile hidrojen fermentasyonu ve gazlaştırma metotları, etanol ve metan üretiminden daha uygun olacaktır. Enerji üretim verimliliğini en yükseğe çıkarmak ve potansiyel problemleri en aza indirmek için farklı proseslerin bileşimi düşünülebilir.

Kaynaklar

- [1] Das, D. ve Veziroğlu, T.N., Hydrogen production by biological processes: a survey of literature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 13-28, (2001).
- [2] Benemann, J.R., Hydrogen production by microalgae, *Journal of Applied Phycology*, 12, 291-300, (2000).
- [3] Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L. ve Wang, Y., An overview of hydrogen production Technologies, *Catalysis Today*, 139, 244-260, (2009).
- [4] Kapdan, I.K. ve Kargı, F., Bio-hydrogen production from waste materials, *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 569-582, (2006).
- [5] Manish, S. ve Banerjee, R., Comparison of biohydrogen production processes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 279-286, (2008).
- [6] Melnicki, M. R., Bianchi, L., Philippis, R. D. ve Melis, A., Hydrogen production during stationary phase in purple photosynthetic bacteria, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33, 6525-6534, (2008).
- [7] Basak, N. ve Das, D., Photofermentative hydrogen production using purple nonsulfur bacteria *Rhodobacter sphaeroides* O.U.001 in an annular photobioreactor: A case study, *Biomass and Bioenergy*, 33, 911-919 (2009).
- [8] Nath, K. ve Das, D., Effect of light intensity and initial pH during hydrogen production by an integrated dark and photofermentation process, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.065
- [9] Obeid, J., Magnin, J. P., Flaus, J. M., Adrot, O., Willison, J. C. ve Zlatev, R., Modelling of hydrogen production in batch cultures of the photosynthetic bacterium *Rhodobacter capsulatus*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 180-185, (2009).
- [10] Li, J., Zheng, G., He, J., Chang, S. ve Qin, Z., Hydrogen-producing capability of anaerobic activated sludge in three types of fermentations in a continuous stirred-tank reactor, *Biotechnology Advances*, 27, 573-577, (2009).
- [11] Argun, H., Kargı, F. ve Kapdan I.K., Hydrogen production by combined dark and light fermentation of ground wheat solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 4305-4311, (2009).
- [12] Logan, B.E., Call, D., Cheng, S., Hamelers, H.V.M., Sleutels, T.H.J.A., Jeremiasse, A.W. ve Rozendal, R.A., Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter, *Environmental Science and Technology*, 42, 8630- 8640, (2008).

[13] Wagner, R.C., Regan, J.M., Oh, S.E., Zuo, Y. ve Logan, B.E., Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells, *Water Research*, 43, 1480-1488, (2009).