

ZEYTİN KÜSPESİ ÇÖZELTİSİNİN DERİŞİME BAĞLI BİYOGAZ VE HİDROJEN POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ

Harun TÜRKMENLER^{1*}, Mustafa ASLAN², Mustafa GÜMÜŞ¹

¹ Adıyaman Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Adıyaman, 02040, Türkiye

² Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, 63100, Türkiye

Geliş tarihi: 03.04.2018 Kabul tarihi: 30.05.2018

ÖZET

Bu çalışmada zeytin küspesinden anaerobik fermantasyon yöntemi ile biyohidrojen ve biyogaz üretimi için en iyi substrat derişimleri araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan substrat için Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Uçucu Katı Madde (UKM), Toplam Askıda Katı Madde (TAKM), Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM), Toplam Azot (TN), Toplam Fosfor (TP), Toplam Protein (TP), Toplam Karbonhidrat, pH ve alkalinite parametreleri hesaplanmıştır. Toplam biyogaz ve biyohidrojen analizleri gaz kromatografi cihazı (GC) ile ölçülmüştür. Zeytin küspesinden en yüksek toplam biyogaz üretimi 50 g/L substrat derişiminde 90,04 mL olarak ölçülmüştür. Zeytin küspesinden hidrojen üretimine bakıldığında ise en yüksek verimin 3,51 mL olduğu ve bu değerin elde edilmesi için en uygun derişimin 50 g/L substrat olduğu görülmüştür. Zeytin küspesinden hidrojen ve biyogaz üretilebilirliği görülmüş ve substrat derişimin artmasının üretim verimini de arttırdığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: *Biyohidrojen, Biyogaz, Zeytin Küspesi, Anaerobik Fermantasyon.*

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF OLIVE CAKE CONCENTRATION ON THE BIOGAS AND BIOHYDROGEN POTENTIAL

ABSTRACT

In this study, the optimal substrate concentration for biohydrogen production has been investigated by using anaerobic fermentation method from olive cake. In the study, the following parameters for each substrate has been calculated: Chemical Oxygen Demand (COD), Volatile Suspended Solids (VSS), Total Suspended Solid Matter (TSSM), Total Nitrogen (TN), Total Phosphor (TP), Total Protein (TP), Total Carbohydrate (TC), pH and alcalinity. Total biogas and biohydrogen analyses were carried out by using a gas chromatography device. The highest total biogas production from olive cake was measured as 90.04 mL at a substrate concentration of 50 g/L. The highest yield was found as 3.51 mL and the most suitable concentration to achieve this value was found as 50 g/L substrate, based on the production of hydrogen from olive CAKE. Hydrogen and biogas producibility from the olive crust was observed and increasing the substrate concentration was shown to increase the production efficiency.

Keywords: *Biohydrogen, Biogas, Olive Cake, Anaerobic Fermentation.*

1. Giriş

Kentleşme ve küreselleşme ile birlikte özellikle gelişmekte olan ülkelerin ulaştırma, üretim, imalat ve konut sektörlerinde hızla artan enerji ihtiyaçları, dünya yakıt tüketimindeki talepleri de

* e-posta: hturkmenler@adiyaman.edu.tr

artırmaktadır. Bu da mevcut petrol ve doğalgaz rezervlerinin sömürülerek fosil yakıtların tükenme tehlikesini ortaya koymaktadır [1]. Fosil yakıtlar temel olarak karbon, hidrojen, kükürt ve azot gibi atomlarından oluşmaktadır. Bu yakıtların tüketimi ise karbon dioksit, sülfür dioksit ve karbon monoksit gibi gazlar üretmektedirler. Bu gazların uzun süreli doğaya salınımı küresel ısınma gibi çevreyi ve canlıları etkileyen olumsuz sonuçlar doğurmaktadır [2].

Yakıtlardaki CO₂ emisyonları öncelikle karbon içeriğine ve hidrojen-karbon oranına bağlıdır. Yakıttaki C/H oranı ne kadar küçük olursa, yakıtın enerji verimi de o kadar büyük olur ve yanmadan kaynaklanan CO₂ emisyonu da düşer [3].

Moleküler hidrojen yeryüzünde doğal olarak oluşmaz. Deneysel uygulamalar için moleküler hidrojen üretilmek zorundadır. Günümüzde dünyada hidrojenin yıllık üretim miktarı yaklaşık 368 trilyon metreküptür [4]. Hidrojen üretiminin %48'i metan gazından, %30'u petrol, rafinerilerdeki petrol, kimyasal endüstriyel atık gazlardan, %18'i kömürün gazlaştırılmasından, %3.9'u suyun elektrolizinden ve % 0.1'i diğer kaynaklardan sağlanmaktadır [5]. Bu değerler gösteriyor ki dünya hidrojen üretiminin yaklaşık %96'sı fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Ayrıca bu yöntemler çevre dostu olmadığı gibi yüksek enerji verimliliği de sağlamamaktadır. Örneğin, metan buhar dönüşümü, kömürün gazlaştırılması ve metanın pirolizi ile mol başına üretilen CO₂ gazı üretimi sırası ile 0.25, 0.83 ve 0.05 mol CO₂/mol H₂ şeklindedir [6].

Fosil yakıtların yerini alacak alternatif enerji araştırmaları, biyodizel, metanol, etanol, butanol, dimetil eter, dietil eter, biyoetanol, sentetik doğal gaz (SNG) ve hidrojen gibi birçok seçenek ortaya koymaktadır. Araştırmalar çevre sağlığının devamlılığı ve ekonomik sürdürülebilirlik açısından hidrojen enerjisini alternatif bir enerji kaynağı olarak göstermektedir. Hidrojen üretim teknolojisinin geliştirilmesi için geniş bir altyapı ve alternatif üretim teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Hidrojen üretimi için doğrudan ve dolaylı üretim yöntemleri bulunmaktadır [7]. Biyolojik hidrojen üretimi, makromoleküler maddelerin maya, bakteri veya enzim gibi mikroorganizmalar tarafından düşük basınç altında geniş bir sıcaklık aralığında enzimatik olarak parçalanmasını içerir [8].

Anaerobik bakteriler tarafından fermentatif hidrojen üretimi, bu organizmaların biyokütle ve organik atıkları biyolojik hidrojene dönüştürme kabiliyetleri nedeniyle önemli bir biyolojik yöntem olarak kabul edilmektedir. Karanlık, kombine ardışık karanlık ve aydınlık, fotofermantasyon gibi çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemlerin her biri için çok sayıda mikroorganizma birçok çalışmada kullanılmıştır [8].

Çevresel zararları azaltma ve temiz enerji üretimi sağlama çabaları mayalanma ile hidrojen üretiminin önemini artırmaktadır. Biyokütle kaynakları karakteristik özelliklerine göre dört guruba ayrılabilir. Birinci grupta mısır unu, buğday unu, patates, yulaf gibi karbonhidratça zengin biyokütle kaynakları yer almaktadır. İkinci grupta proteince zengin olan soya atıkları, tavuk eti, balık kalıntıları, restoran atıkları gibi biyokütle kalıntıları bulunmaktadır. Üçüncü grupta meyve, sebze atıkları, mısır koçanı, meyve kabukları gibi atıkların yer aldığı tarımsal endüstriyel atıklar yer almaktadır. Son grupta ise mısır, pirinç, saman, karnış gibi bitki sap ve yapraklarının yer aldığı tarımsal atıklar yer almaktadır [9].

En yaygın organik katı atıklar yiyecek atıkları ve lignoselülozik biyokütle kaynaklarıdır. Birçok ülkede gıda atıkları, belediye katı atıklarının önemli bir bölümünü oluşturmakta ve yeraltı sularının kirlenmesi, koku ve toksik gaz emisyonu gibi önemli sorunlara neden olmaktadır [10], [11]. Bunlara mutfak atıkları, belediye atıkları ve gıda sanayi atıkları da dâhildir. Yemek atıkları zengin karbonhidrat içeriği ve kolay hidroliz edilebilirlikleri nedeniyle fermentatif hidrojen üretimi için uygun bir substrattır. Yapılan çalışmalara göre yemek atıklarından elde edilen hidrojen miktarları 50 ile 194 ml H₂/g UKM aralığında değişmektedir [12], [13].

Bu çalışmada Adıyaman organize sanayi bölgesinde yer alan Ünal zeytinyağı üretim tesislerinden alınmış zeytin küspesinden biyogaz ve hidrojen üretimi amaçlanmıştır. Zeytin küspesinin 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 zeytin küspesinin farklı derişimlerdeki biyogaz ve biyohidrojen verimleri ölçülerek derişimin gaz verimi üzerine etkisi tartışılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Biyokütle Kaynağına Uygulanan Ön İşlemler

Çalışmada kullanılan zeytin küspesi mikrobiyal etkiyi artırmak ve hammaddelerdeki hücre duvarının yapısını parçalayarak hidrojen üretimi için gerekli lignoselülözük yapıya ulaşabilmek için fiziksel bir işlem olan öğütme ile hammaddelerin yüzey alanı artırılmıştır [14]. Öğütücüde öğütülmüş olan zeytin küspesi gözenek boyutu 0.25 mm olan elekten geçirilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Zeytin küspesinin (a) ham hali (b) öğütülmüş ve 0.25 mm boyutlu elekten geçirilmiş hali

Öğütülmüş zeytin küspesinden tartılarak alınan örnekler 250 mL'lik balon jodelere konularak derişimleri 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L, 40 g/L ve 50 g/L olan beş çözelti hazırlanmıştır [15].

2.2. Aşının hazırlanması

Deneylerde kullanılacak karışık kültür kaynağı için Pakmaya Maya Endüstrisi Düzce tesislerinin anaerobik arıtma tankından arıtma çamuru temin edilmiş, çamur 90 °C de 20 dakika süre ile ısıtma işlemine tabi tutularak metanojenik bakterilerin ve diğer mikroorganizmaların arıtımı sağlanmıştır [15], [16], [17], [18]. Bu yöntemle hidrojen üretecek asidojenik bakterilerin aşı çamurunda kalması amaçlanmıştır.

2.3. 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 $FeCl_2$ katıların bir balon jodelere konulmuş ve saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır [15], [19].

2.4. Fermantasyonun başlatılması

Hidrolize edilmiş zeytin küspesinden 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L, 40 g/L ve 50 g/L derişimlerde çözeltiler hazırlamak için serum şişelerine 97,5 mL substrat çözeltisi 2'er ml aşı ve 0,5 mL besi maddesi

ilave edilmiş ve 100 mL'ye tamamlanmıştır. Şişelerden 1 dakika süre ile azot gazı geçirilerek şişedeki oksijen giderilmiş, şişeler hava geçirmez kauçuk kapakla kapatılmış ve fermentasyona hazır hale getirilmiştir. Toplam basınç, biyogaz ve toplam hidrojen gazı ölçümleri 24 saat ara ile günlük olarak oda koşullarında takip edilmiş ve hidrojen üretimi durana kadar deney takipleri yapılmıştır. (Şekil 2).



Şekil 2. Biyohidrojen üretimi için hazırlanmış farklı derişimlerdeki zeytin küspesi çözeltileri

2.5. Toplam biyogaz ve biyohidrojen ölçümleri

Toplam gaz ve hidrojen gazının hesaplanması için her bir numune kabının basınç sıcaklık değerleri günlük olarak takip edilmiş ve ölçülen değerler kaydedilmiştir. Basınç ölçümleri için HMG 01 basınçölçer cihazı, sıcaklık ve pH ölçümü için Hanna instruments HI-221 pH ve sıcaklık ölçer cihazı kullanılmıştır. Toplam biyogaz ve toplam hidrojen gazı miktarı için Shimadzu GC-2010 gaz kromatografisi (GC) kullanılmıştır.

GC'de Supel-Co 30mx0.32 mm kolon ve TCD dedektör kullanılmıştır. Dedektörde taşıyıcı gaz olarak helyum ve azot gazı kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı 235 OC, kolon sıcaklığı 35 OC ve dedektör sıcaklığı 250 OC olarak ayarlanmıştır. Her bir numune şişesinden gaz sızdırmaz şırıngalarla 500 mikrolitre gaz alınarak GC cihazının TCD dedektöründen enjekte edilmiş ve açığa çıkan veriler bilgisayara kaydedilmiştir.

Toplam gaz ve toplam hidrojen verimleri için içindeki hidrojen hacimleri bilinen karışımlarla kalibrasyon elde edilmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiği ile numunelerden alınan gaz örnekleri cihaza enjekte edilmiş ve bu karışım içindeki hidrojen gazı miktarları tespit edilmiştir. Toplam biyogaz (H₂, CH₄, CO₂) miktarları ise ideal gaz denklemi kullanılarak artan basınç miktarı ile çıkan gaz miktarı hesaplanmıştır.

3. Araştırma Bulguları

3.1. Hammade kompozisyonu

Bu çalışmada zeytin küspesi biyokütle kaynağı olarak kullanılmış ve zeytin küspesi için standart metodlara göre Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (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, alkalinite (mg CaCO₃/L), toplam karbonhidrat (mg/L), toplam protein (mg/L) parametreleri

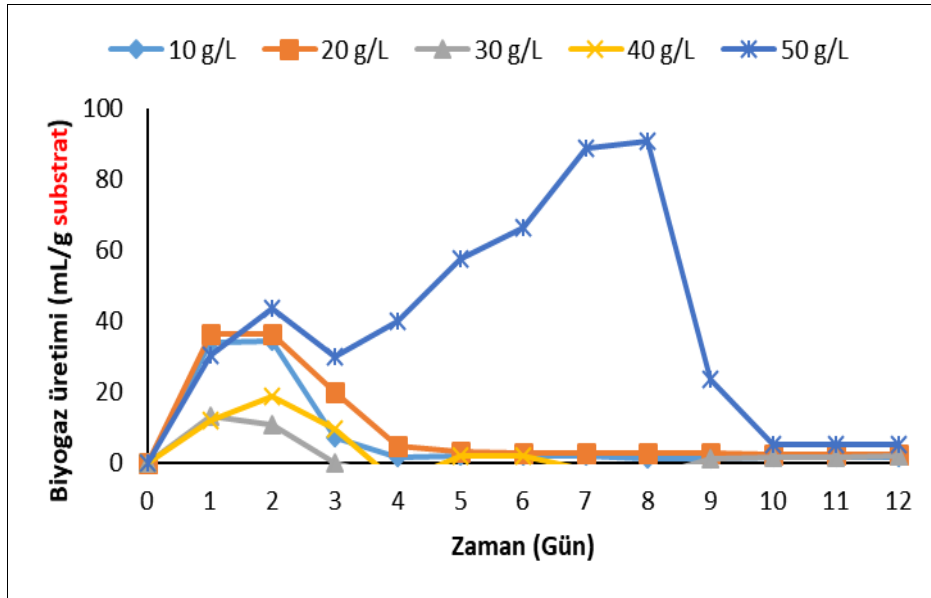
belirlenmiştir. Toplam biyogaz (ml/g substrat) ve hidrojen gazı (mL/g substrat) analizleri ise GC ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler çizelge 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Farklı derişimlerde hazırlanmış zeytin küspesi çözeltilerinin bileşimleri

Derişim (g/L)	pH	KOI (mg/L)	TUOKM (mg/L)	TUKM (mg/L)	Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	Toplam-N (mg/L)	Toplam-P (mg/L)	Toplam Karbonhidrat (mg/L)	Toplam protein (mg/L)
10	6,99	1228,8	0,6	10,66	280	33	3,12	6,12	2,88
20	7,06	9830,4	0,81	12,29	300	70	4,21	4,48	3,08
30	6,85	11059,2	0,89	12,69	435	82	4,68	5,78	2,71
40	6,60	13137,6	1,92	22,37	580	95	4,94	5,95	2,2
50	6,50	18432,1	2,45	41,67	585	121	5,12	6,08	3,33

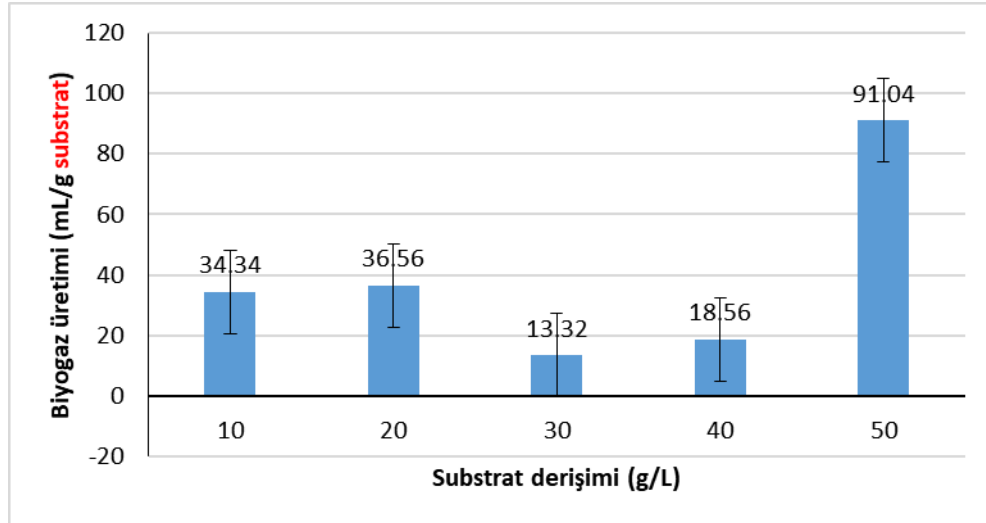
3.2. Substrat derişiminin zeytin küspesinden biyogaz ve hidrojen üretim verimi üzerine etkisi

Zeytin küspesinden elde edilen toplam gaz ve hidrojen gazı verimleri şekil 3 ve 4’te verilmiştir.



Şekil 3. Farklı derişimlerdeki zeytin küspesi çözeltilerinin zamana bağlı biyogaz üretimi

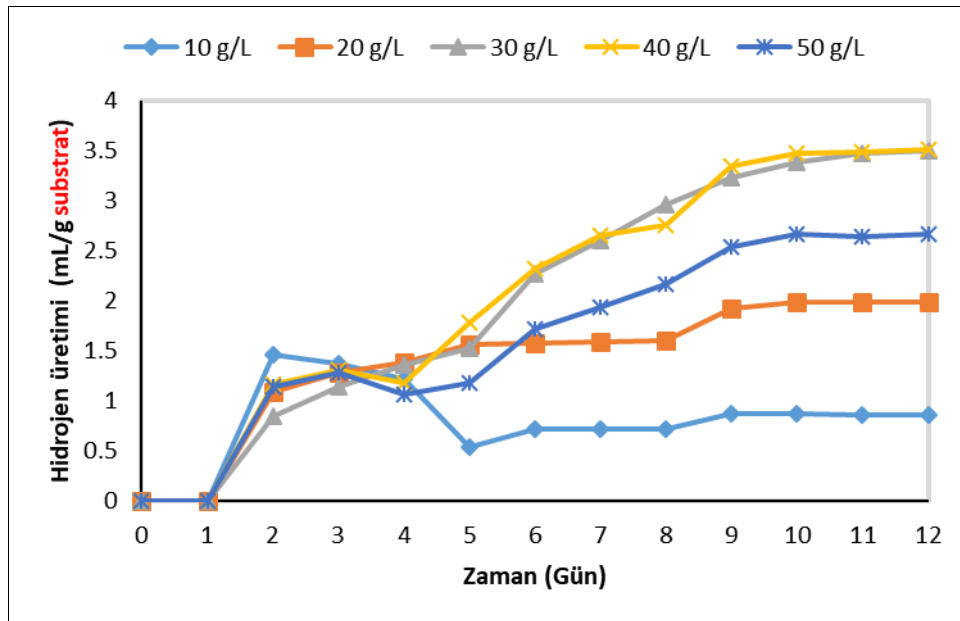
Grafiğe göre zamana bağlı olarak toplam gaz üretiminin arttığı ve 10. gün sonunda tüm şişelerde gaz üretiminin durduğu gözlenmiştir. En yüksek biyogaz üretimi 50 g/L substrat derişimde ve 91,04 mL/g substrat olarak ölçülmüştür. 20 g/L substrat derişimli çözeltide ise en yüksek verim 36,56 mL/g substrat olarak ölçülmüştür. 10 g/L substrat derişimdeki biyogaz hacmi 34,34 mL/g substrat, 40 g/L substrat derişimde 18,65 mL/g substrat, 30 g/L substrat derişimde ise 13,32 mL/g substrat ile en düşük miktarda toplam gaz elde edilmiştir.



Şekil 4. Artan zeytin küşpesi derişimine bağlı olarak elde edilen biyogaz üretimi

Şekil 4'e göre substrat derişiminin artması gaz verimlerini farklı değerlerde etkilemiştir. En düşük gaz veriminin 30 g/L substrat derişiminde olduğu grafikten anlaşılmaktadır. Düşük substrat derişimlerinde çok fazla farklılık olmamasına karşın 50 g/L substrat derişimde bu değer artış göstermiştir. Buna göre ideal gaz üretimi için substrat derişiminin 50 g/L substrat olduğu anlaşılmıştır.

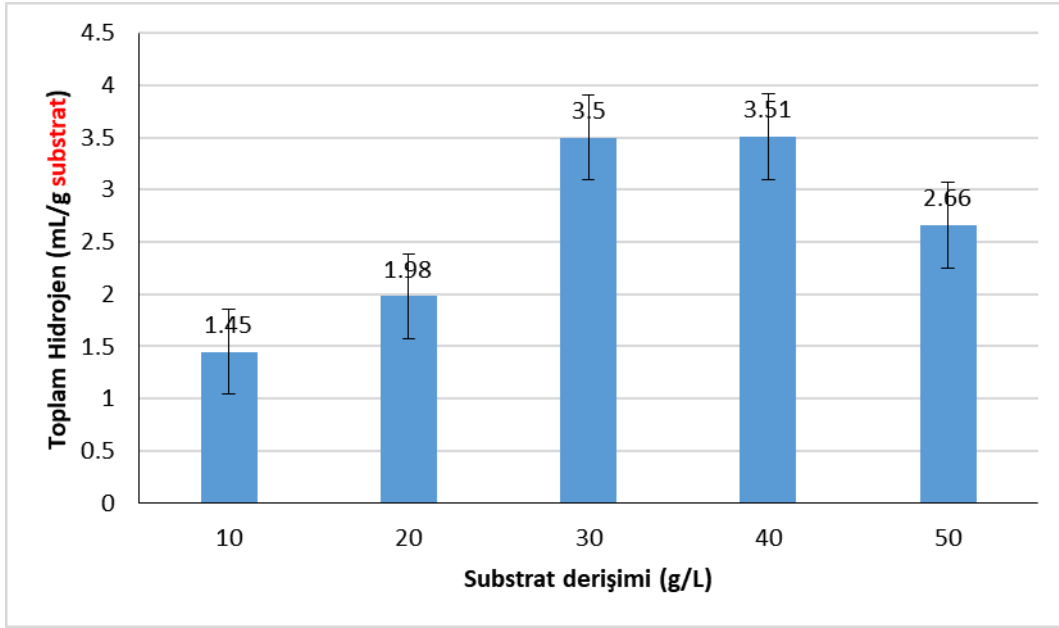
Xu ve Deshusses [20] su mercimeği ile yapmış oldukları çalışmada 4 farklı derişimde biyokütle yüklemesi yapmış ve toplam biyogaz verimlerini incelemişlerdir. En yüksek biyogaz verimine 5 g/L substrat derişiminde 186 mL/g substrat olarak hesaplamışlardır. Aslan'ın [15] yapmış olduğu çalışmada ise artan organik yükleme miktarıyla orantılı olarak toplam gaz verimlerinin de arttığını göstermiştir. Bu çalışmada en yüksek biyogaz verimi 40 g/L substrat derişimde 240 mL/g substrat olarak hesaplamıştır.



Şekil 5. Farklı derişimlerdeki zeytin küşpesi çözeltilerinin zamana bağlı hidrojen üretimi

Grafiğe göre zamana bağlı olarak hidrojen gaz verimlerinin arttığı ve 10. gün sonunda tüm şişelerde gaz üretiminin durduğu gözlenmiştir. En yüksek hidrojen gazı veriminin zeytin küşpesinin 40 g/L substrat derişimde ve 3,51 mL/g substrat hidrojen olarak ölçülmüştür. 30 g/L substrat derişimli

çözeltide ise en yüksek verim 3,50 mL/g substrat olarak ölçülmüştür. 50 g/L substrat derişiminde ölçülen hidrojen verimi 2,66 mL/g substrat, 20 g/L substrat derişiminde ölçülen hidrojen verimi 1,98 mL/g substrat, 10 g/L substrat derişiminde ise bu verim 1,45 mL/g substrat değerindedir.



Şekil 6. Artan zeytin küspesi derişimine bağı olarak elde edilen toplam hidrojen gazı hacimleri

Şekil 6'ya göre artan zeytin küspesi derişimine bağı olarak hidrojen üretim veriminin 40 g/L substrat derişime kadar arttığı görülmektedir. Ancak daha yüksek substrat derişiminde hidrojen üretim veriminin düştüğü görülmektedir. Buna göre zeytin küspesinden hidrojen üretiminde en ideal verimin 40 g/L substrat derişiminde olduğu anlaşılmaktadır.

Aslan [15] su mercimeği ile yapmış olduğu çalışmada farklı organik yükleme oranlarındaki toplam hidrojen verimlerini araştırmış ve artan organik yükleme oranlarına bağı olarak hidrojen verimlerinin de arttığını göstermiştir. En yüksek hidrojen verimini 40 g/L substrat derişimde 35 mL/g substrat olarak hesaplamıştır.

4. Sonuçlar

Literatürde biyolojik hidrojen üretimi için birçok madde substrat olarak kullanılmıştır. Kullanılan bu substratlarda farklı mikroorganizma kaynakları, farklı koşullar ve farklı metotlar uygulanarak hidrojen verimliliği araştırılmıştır. Bu metotlardan en uygun olanı biyolojik yollardan hidrojen üretimidir. Bu yolla hidrojen üretiminde daha düşük enerji gereksinimi, daha düşük maliyet, oda koşullarında çalışma imkânı bu yöntemin avantajlarındandır. Fermantasyon için anaerobik ortamda gaz üreten bakteriler kullanılarak hidrojen üretimi sağlanmıştır.

Bu çalışmada zeytin küspesinden biyogaz ve hidrojen üretimi verimi araştırılmıştır. Zeytin küspesi lignoselülozik yapıya sahip olup, bu yapı yüksek oranda karbon kaynağı içermektedir. Lignoselülozik yapıya sahip atıklar biyolojik hidrojen eldesi için uygun materyallerdir. Şeker pancarı, mısır, pirinç gibi birçok bitki yüksek oranda karbon kaynağı olmasına karşın besin kaynaklarının sınırlı olması bunların doğrudan kullanımını sınırlamaktadır. Bu sebeple yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak daha çok bitki atıkları tercih edilmektedir.

Zeytin küspesi çözeltisinden elde edilen biyogaz verimi 30 g/L substrat derişiminde 13,32 mL/g substrat olarak, en yüksek toplam biyogaz üretimi ise 50 g/L substrat derişiminde 90,04 mL/g substrat olarak ölçülmüştür. Daha düşük derişimlerde bu değerin değişken ve düşük olduğu belirlenmiştir.

Dolayısıyla oda koşullarında anaerobik ortamda zeytin küspesinden gaz üretiminde uygulanan beş farklı derişim içinde en uygun substrat derişiminin 50 g/L substrat olduğu görülmüştür.

Zeytin küspesinden hidrojen üretimine bakıldığında ise en düşük verimin yüksek verimin 3,51 mL/g substrat olduğu ve bu değerin elde edilmesi için en uygun derişimin 40 g/L substrat olduğu görülmüştür. Zeytin küspesin çözeltisinden hidrojen üretiminde belirlenen derişimlere göre substrat derişimi arttıkça veriminin 40 g/L substrat derişimine kadar arttığı sonraki derişimde azaldığı da elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır.

Elde edilen bir diğer sonuç ise biyogaz veriminin en düşük olduğu 30 g/L substrat derişiminde hidrojen veriminin yüksek olmasıdır. Bu durum hidrojen üreten bakterilerin aktif olduğu koşullarda biyogaz üreten bakterileri baskıladığını göstermektedir.

Bundan sonraki çalışmalarda daha yüksek substrat derişimlerinde, farklı mikrobiyal kültürler, farklı sıcaklık ve pH koşullarında deneysel araştırmalar yapılarak zeytin küspesi çözeltisinden biyogaz ve biyohidrojen üretim verimleri araştırılabilir.

Teşekkür

Bu çalışma; Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi birimi tarafından MÜFMAP/2015-0010 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Haron, R., Mat, R., Abdullah, T. A. T., Rahman, R. A.. Overview on utilization of biodiesel by-product for biohydrogen production. *Journal of Cleaner Production* 2018;172, 314-324.
- [2] Ratnasingam, J., Ramasamy, G., Ioras, F., Parasuraman, N.. Assessment of the Carbon Footprint of Rubberwood Sawmilling in Peninsular Malaysia: Challenging the Green Label of the Material. *BioResources* 2017;12.2, 3490-3503.
- [3] Hoffert, M.I., Caldeira, K., Jain, A.K., Haites, E.F., Danny, L.D., Seth, H. Energy implications of future stabilization of atmospheric CO₂ content. *nature* 1998;39.5, 881-884.
- [4] Pandu, K., Joseph, S., Comparisons and limitations of biohydrogen production processes: A review. *Int. J. Adv. Eng. Technol.* 2012;342-356.
- [5] Baghchehsaree, B., Nakhla, G., Karamanev, D., Argyrios, M. Fermentative hydrogen production by diverse Microflora. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010;35, 5021-5027.
- [6] Abanades, A. The challenge of hydrogen production for the transition to a CO₂-free economy. *Agronomy Res. Biosystem. Eng.* 2016;1, 11-16.
- [7] Ahmed, A., Al-Amin, A. Q., Ambrose, A. F., Saidur, R. Hydrogen fuel and transport system: A sustainable and environmental future. *International journal of hydrogen energy* 2016;41(3), 1369-1380.
- [8] Korres, Nicholas E., Jason K. Norsworthy. Biohydrogen production from agricultural biomass and organic wastes. *Biohydrogen Production: Sustainability of Current Technology and Future Perspective.* Springer, New Delhi 2017; 49-67.
- [9] Guo, X. M., Trably, E., Latrille, E., Carrere, H., Steyer, J. P. Predictive and explicative models of fermentative hydrogen production from solid organic waste: role of butyrate and lactate pathways. *international journal of hydrogen energy* 2014;39(14), 7476-7485.
- [10] Kim, I.S., Hwang, M.H., Jang, N.J., Hyun, S.H., Lee, S.T. Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process. *Int. J. Hydrogen Energy* 2004;29, 1133-1140.

- [11] Yasin, N.H.M., Rahman, N.A., Man, H.C., Yusoff, M.Z.M., Hassan, M.A. Microbial characterization of hydrogen-producing bacteria in fermented food waste at different pH values. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36, 9571–9580.
- [12] Dong, L., Zhenhong, Y., Yongming, S., Xiaoying, K., Yu, Z. Hydrogen production characteristics of the organic fraction of municipal solid wastes by anaerobic mixed culture fermentation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009;34, 812–820.
- [13] Li, M., Zhao, Y., Guo, Q., Qian, X., Niu, D. Biohydrogen production from food waste and sewage sludge in the presence of aged refuse excavated from refuse landfill. *Renew. Energy* 2008;33, 2573–2579.
- [14] Lin, Z.X., Huang, H., Zhang, H.M., Zhang, L., Yan, L.S. ve Chen, J.W. Ball milling pretreatment of corn stover for enhancing the efficiency of enzymatic hydrolysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2010;162, 1872–1880.
- [15] Aslan, M. Optimal operation conditions for bio-hydrogen production from duckweed. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 2016;38(14), 2072-2078.
- [16] Karaosmanoğlu, F. Biohydrogen production from hydrolized waste wheat by continuous dark fermentation process containing novel support material. Yüksek Lisans Tezi. İzmir; Dokuz Eylül Üniversitesi, 2015.
- [17] Gökfiliz, P. Microbial support particle selection for hydrogen gas production in an immobilized reactor system by dark fermentation. Yüksek Lisans Tezi. İzmir; Dokuz Eylül Üniversitesi; 2014.
- [18] Kırılı, B. Continuous hydrogen production from waste materials in an up-flow packed bed reactor. Yüksek Lisans Tezi. İzmir; Dokuz Eylül Üniversitesi; 2014.
- [19] Park, J.H., Cheon, H.C., Yoon, J.J., Park, H.D., Kim, S.H. Optimization of batch dilute-acid hydrolysis for biohydrogen production from red algal biomass. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013; 38:6130–6136.
- [20] Xu, J., Deshusses, M. A. Fermentation of swine wastewater-derived duckweed for biohydrogen production. *International journal of hydrogen energy* 2015; 40(22), 7028-7036.