

Laboratuvar Ölçekli Bir Mikrobiyal Yakıt Hücresinde Sentetik Atıksudan Elektrik Üretimi

Electricity Generation From Synthetic Wastewater in a Laboratory Scale Microbial Fuel Cell

Arzu KILIÇ^a, Yağmur UYSAL^{b,*}, Özer ÇINAR^b

^aKahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 46050, Kahramanmaraş

^bKahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Müh.-Mim. Fak., Çevre Müh. Bölümü, 46050, Kahramanmaraş

Geliş Tarihi/Received : 23.08.2010, Kabul Tarihi/Accepted : 04.02.2011

ÖZET

Günümüzde, tüm dünyada ve ülkemizde hızla gelişen teknoloji ile birlikte artan enerji ihtiyacı, son yıllarda doğal enerji kaynaklarının hızla tüketilmesine neden olmuş ve bu sorun, bilim dünyasında yapılan çalışmaları alternatif enerji kaynakları arayışına yönlendirmiştir. Bu alternatif enerji kaynaklarından biri de Mikrobiyal Yakıt Hücre'leridir (MYH). MYH, organik atıklardaki kimyasal enerjiyi mikroorganizmalar yardımı ile direk olarak elektrik enerjisine dönüştürebilen sistemlerdir. MYH'ler, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir anot ve bir katot bölgesiyle genellikle bir membrandan oluşur. Anot bölgesindeki elektrota bağlı olarak büyüyen mikroorganizmalar, atıksudaki organikleri hidrojen iyonuna ve elektronlara dönüştürürler. Bu çalışmada, laboratuvar ortamında farklı derişimlerde Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değerlerinde hazırlanan sentetik atıksu kullanılmış, laboratuvar ölçekli ve iki bölmeli kübik-MYH (KMYH) reaktöründe organik madde giderimi ile birlikte, elektrik enerjisi üretme çalışmaları yapılmıştır. Glikozun elektron verici olarak kullanıldığı çalışmada, KMYH reaktörde üretilen voltaj ve güç yoğunluğu değerleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : *Atıksu arıtımı, Mikrobiyal yakıt hücreleri, Enerji üretimi.*

ABSTRACT

Recently, natural energy sources were exhausted with developing technology in all of the world. This problem caused to increase scientific researches that intensified to find new alternative energy sources. One of the these new alternative energy sources is microbial fuel cells (MFC). MFCs have been studied for sustainable energy generation and wastewater treatment technology. MFC is a system that can convert chemical energy in organic matters to electric energy directly. In MFC system, wastewater is also treated together with energy production. Unlike a conventional bioreactor, MFCs consist of compartments or elements for electrochemical reactions, including an anode chamber, a cathode and often an ion exchange membrane. Microorganisms grown as attached to carbon electrode in anode chamber oxidizes organics in wastewater and converts to H⁺ ions and electrons. In the literature, several reactor types are developed in different researches. In this study, a laboratory scale reactor (kubic type-KMFC) is used for electricity production and also organic removal. Synthetic wastewater was used in the reactor and energy production was measured together with COD removal efficiencies.

Keywords : *Wastewater treatment, Microbial fuel cells, Energy production.*

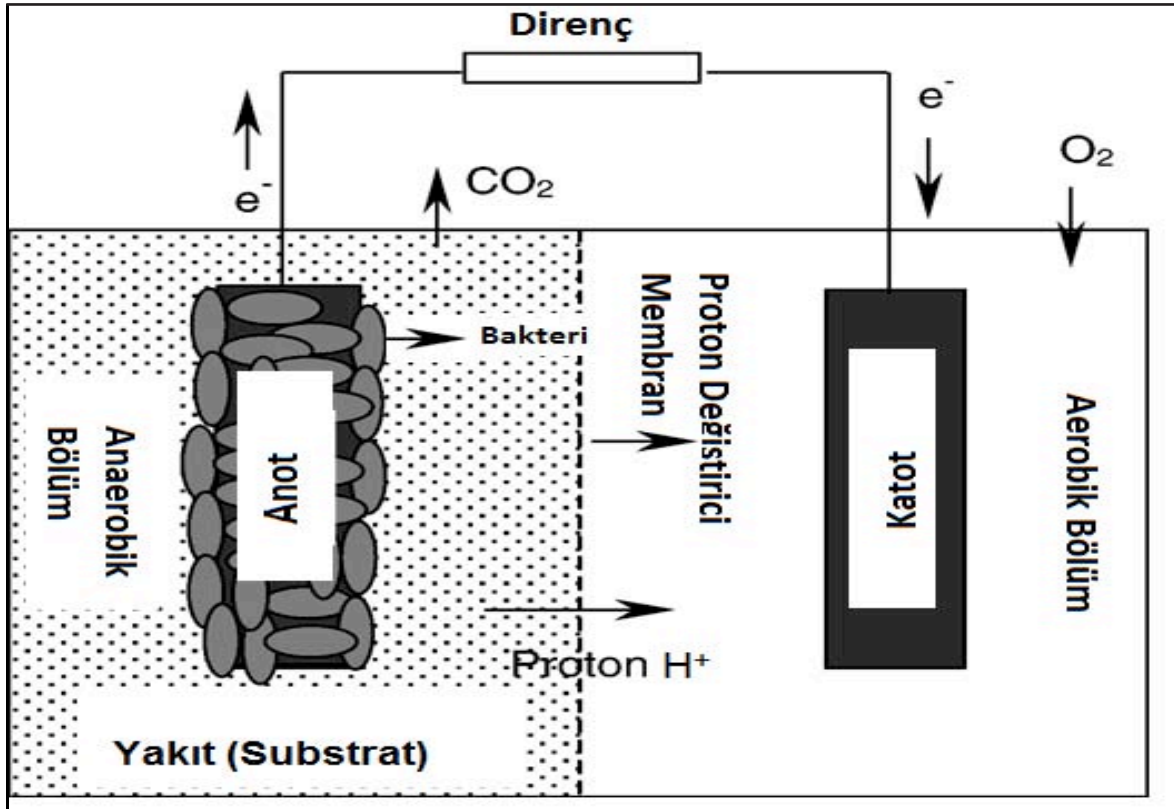
* Yazışılan yazar/Corresponding author. E-posta adresi/E-mail address : yuysal@ksk.edu.tr (Y. Uysal)

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların yakın gelecekte tükeneceği göz önüne alındığında, alternatif enerji kaynaklarının bulunması zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Bu bağlamda, karbondioksit salınımı olmaksızın yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik enerjisi üretimi en çok tercih edilen yöntemdir. Son zamanlarda, üzerinde en çok durulan alternatif enerji kaynağı Mikrobiyal Yakıt Hücreleri (MYH)'dir. MYH en basit şekliyle, organik atıklarda bulunan kimyasal enerjinin mikroorganizmalar yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir (Du v.d., 2007). Mikrobiyal yakıt hücrelerinde elektrik enerjisi üretilirken aynı zamanda atık arıtımı da yapılabilmektedir. Böylelikle, atık arıtımı için enerji harcanmamakta, aksine atık arıtımı sırasında doğrudan elektrik enerjisi üretilmektedir (Allen ve Bennetto, 1993; Du v.d., 2007).

Şekil 1'de elektrik enerjisi üretim amacıyla kullanılan klasik bir MYH'nin şematik gösterimi verilmiştir.

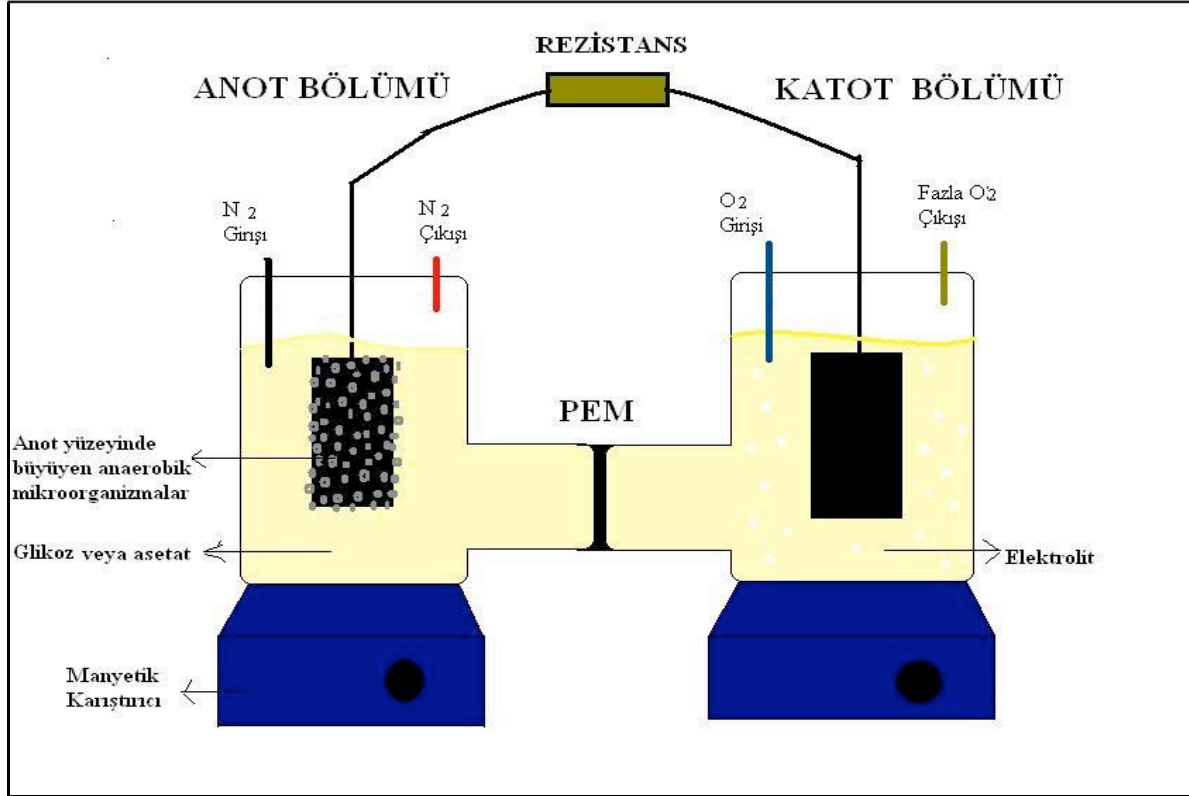
MYH, katot ve anot adı verilen iki bölmeden oluşan ve birbirinden proton geçirgen membran (seçici geçirgen zar) ile ayrılan bir sistemdir. Anot hücrelerinde bulunan elektrot yüzeyine tutunarak büyüyen mikroorganizmalar, organik maddeleri oksitleyerek elektron ve proton (hidrojen) üretirler. Anot bölgesinde üretilen elektronlar, elektrot yüzeyinden bir devre ile katot bölgesine aktarılır. Hidrojen ise difüzyon ile proton geçirgen zardan geçerek katot bölgesine ulaşır ve burada oksijen (başka bir elektron alıcı da kullanılabilir) ile birleşerek suya dönüşür. Kuvvetli bir elektron alıcısı olan O_2 'nin varlığı ve pozitif elektrik yükü oluşturan H^+ 'lar sayesinde, anottaki elektronlar katoda doğru çekilir ki bu da hat üzerinde elektrik akımı oluşturur. Elektrik enerjisi üretebilmek için, anot bölgesinde oksijen ve başka bir elektron alıcı bulunmamalı ve tek elektron alıcısı olarak anodun bulunması gerekmektedir. Dolayısıyla, MYH'lerde anot bölgesi tamamen anaerobik, katot bölgesi de aerobiktir.



Şekil 1. Mikrobiyal yakıt hücresi yapısı (Du v.d., 2007).

Literatürde günümüze değin çalışmalarda pek çok farklı MYH reaktör tipleri kullanılmıştır. Bunlar; genellikle iki bölmeli, H tipi MYH reaktörleri, U borulu MYH reaktörleri, borusuz MYH reaktörleri, çökel tipi MYH reaktörleri ve tek bölmeli MYH'lerdir. H-MYH tipi, genellikle H şeklinde olup birbirine ayırıcı içeren bir tüp ile birleştirilmiş olan iki şişeden oluşur (Şekil 2).

Ayırıcılar, genellikle Nafion yada Ultrex gibi katyon değişim zarı veya tuz köprüsü şeklindedir (Park ve Zeikus, 1999; Bond v.d., 2002; Rabaey v.d., 2003; Logan v.d., 2005; Min v.d., 2005). Bu tasarımlarda kilit nokta; zarların protonların geçişine izin verirken, besinin veya katot bölmesindeki elektron alıcısının geçmesine izin vermemesidir.



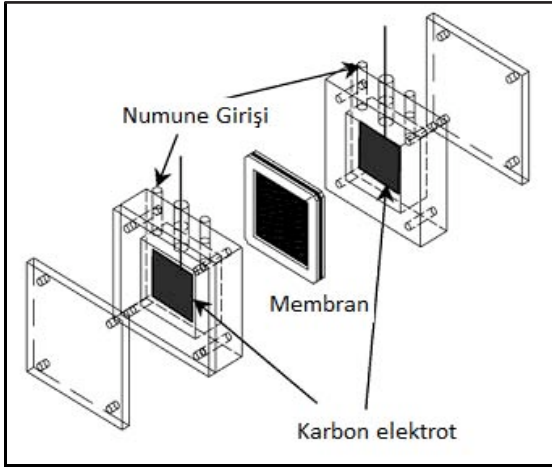
Şekil 2. H tipi MYH reaktör.

Bu çalışmada ise, iki bölmeli kübik tipte bir MYH reaktörü (KMYH) kullanılmıştır. Çalışmanın amacı, gerçek atıksuya eşdeğer olarak hazırlanan ve karbon kaynağı olarak glikozun kullanıldığı sentetik atıksuda karışık mikroorganizma kültürü kullanılarak iki bölmeli ve membranlı MYH reaktör modelinde atıksu arıtım veriminin yanısıra elektrik üretim veriminin incelenmesidir. Bu amaçla, elektron verici kaynağı olarak glikozun kullanıldığı çalışmada, farklı KOİ değerlerinde üretilen akım ve voltaj üretimi, güç yoğunluğu ve kolombik verim parametreleri belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2. 1. Materyal-KMYH Reaktörü

Deneyisel çalışmalarda Şekil 3'de ayrıntılı olarak gösterilen KMYH reaktörü kullanılmıştır. Reaktör, anot ve katot olmak üzere iki bölüme ayrılmıştır. Anot ve katot bölümünde elektrot olarak karbon fiber, membran olarak da katyon değiştirici membran kullanılmıştır. Reaktör hacmi 20 mL'dir. Her iki elektrot iletken bir tel yardımıyla birbirine bağlanmıştır. Sistemde 1000 Ω'luk bir dış direnç kullanılarak sistem bir akımölçere (Keithley 2700 Data Acquisition) bağlanmış ve reaktörde 20 dk'lık periyotlarda üretilen voltaj verileri bilgisayara kaydedilmiştir. Anot bölümünde anaerobik şartların sağlanması için bir pompa ile azot gazı verilmiş ve ortam sürekli olarak karıştırılmıştır. Katot bölümü ise aerobiktir.



Şekil 3. KMYH reaktör.

2. 2. İşletme Koşulları

KMYH reaktöre aşılama için karışık kültür anaerobik mikroorganizma kullanılmıştır. Aşı mikroorganizma kültürü bir atıksu arıtma tesisinin anaerobik çamurundan temin edilmiştir. Reaktöre aşılama öncesinde bakterilerin ortam koşullarına adaptasyonu ve anot elektrot yüzeyinde tutunarak büyümeleri amacıyla adaptasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Reaktör 25 °C'de işletilmiş ve eletron verici ve karbon kaynağı olarak farklı konsantrasyonlarda glikoz kullanılmıştır (3-5 g/L). Mikroorganizmaların ihtiyacı olan mikro elementler sentetik atıksu içerisine eklenerek besin çözeltisi hazırlanmıştır (Tablo 1). Her iki bölmenin pH'ı 7.2 olacak şekilde sentetik besin ortamı fosfat tamponu ile tamponlanarak pH kontrolü sağlanmıştır.

Tablo 1. Sentetik atıksu bileşimi.

Kimyasal Maddeler	Miktar (mg/L)
Glikoz	3000-5000
NH ₄ Cl	230
H ₃ BO ₃	0,35
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,5
ZnCl ₂	0,05
K ₂ HPO ₄	37
KH ₂ PO ₄	67
Na ₂ SO ₃ .5H ₂ O	0,164
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	0,05
CaCl ₂ . 2H ₂ O	22
MgCl ₂ .6H ₂ O	15
CuCl ₂ . 2H ₂ O	0,038
FeCl ₃ . 6H ₂ O	5
NiCl ₂ . 6H ₂ O	0,09
AlCl ₃ . 6H ₂ O	0,09
CoCl ₂ . 6H ₂ O	1

2. 3. Analizler

Reaktörde organik madde giderimini belirlemek amacıyla belirli periyotlarla KOİ analizleri yapılmıştır. KOİ analizleri Standart Metotlar 5220

B'ye göre spektrofotometrede (HACH-DR 2500) gerçekleştirilmiştir. pH ölçümleri pH metre ile (WTW) ve reaktörlerde voltaj ölçümü akımölçer ile (Keithley-2700 Data Acquisition) gerçekleştirilmiştir.

2. 4. Hesaplamalar

Voltaj (V), multimetre ile ölçülmüştür. Akım (I) ve Güç (P) değerleri aşağıda verilen formül (1) ve (2)'ye göre hesaplanmıştır:

$$I = V/R \quad (1)$$

$$P = I.V \quad (2)$$

Burada, R devrede kullanılan dış dirençtir. Güç yoğunluğu hesaplamaları için formül (3) kullanılmıştır.

$$P = I.V / A \quad (3)$$

A; anot elektrot yüzey alanıdır.

Sistemin verimliliğini belirleyen CE, kolombik verim ise formül (4)'e göre hesaplanmıştır (Li v.d., 2009).

$$CE = \frac{C_p}{C_T} \times 100\% \quad (4)$$

Burada Cp, zamana bağlı ölçülen akım değerlerinin integrasyonudur. CT ise eşitlik 5'deki bağlantıdan elde edilmiştir.

$$C_T = \frac{bCVF}{M} \quad (5)$$

Formülde, F; Faraday sabiti 96485 C/mol.e-, b; giderilen her mol glikoz başına üretilen elektron (24mole-/mol.KOİ), C; giderilen KOİ konsantrasyonu (g/L), V; sıvı hacmi (L), M; glikozun molekül ağırlığıdır (180,16 g/mol).

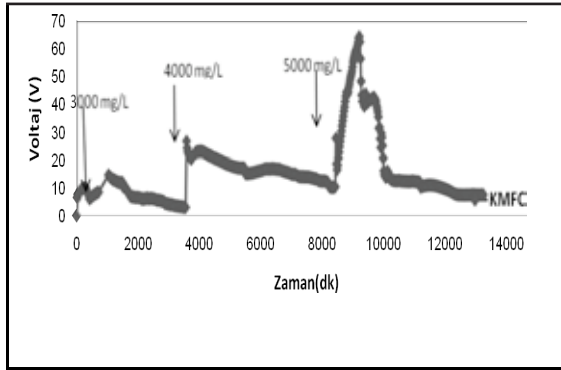
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, KMYH reaktörde, kolay parçalanabilir bir organik madde olan glikoz kullanılarak hazırlanan sentetik atıksuyun enerji üretim verimi incelenmiştir. Araştırma sonuçlarında, reaktörlerde voltaj üretimi, organik madde gideriminin voltaj üretimine etkisi ve güç yoğunluğu parametreleri incelenmiştir.

3. 1. Voltaj Üretimi

Voltaj üretimi, mikroorganizma tarafından organik maddenin parçalanma reaksiyonlarında açığa çıkan elektronların anot elektrot üzerinden bir devre

aracılığı ile katoda aktarılmasıyla oluşur. KMYH reaktörde ilk olarak 3000 mg/L glikoz içeren sentetik atıksuyun voltaj üretimi belirlenmiştir. 3000 mg/L glikoz konsantrasyonunda elde edilen maksimum voltaj 15 mV olmuş ve voltaj üretimi maksimuma ulaştıktan sonra azalmaya başlamıştır (Şekil 4). Üretim 5 mV'un altına düştüğünde ise, anot bölümüne 4000 mg/L glikoz ilave edilmiştir. Sisteme yükleme yapıldıktan sonra düzenli bir şekilde voltaj üretimin arttığı görülmüştür. Atıksuda organik madde konsantrasyonunun artması, mikroorganizmanın indirgenme reaksiyonları sonucunda açığa çıkardığı elektronların sayısının da artmasına neden olmuştur. Bu da sistemde voltajın yükselmesi ile sonuçlanmıştır. 4000 mg/L KOİ'de voltaj üretimi maksimum 26 mV'a ulaşmış ve glikoz konsantrasyonu 5000 mg/L'ye çıkarıldığında üretilen voltaj değerlerinde açıkça görülen bir yükselme yaşanmış ve 65 mV'a ulaşmıştır. Organik maddenin hızlı bir şekilde giderimiyle artan voltaj, atıksu içeriğindeki glikoz konsantrasyonunun azalmasıyla düşmeye başlamıştır.



Şekil 4. Farklı glikoz konsantrasyonlarında voltaj üretimi.

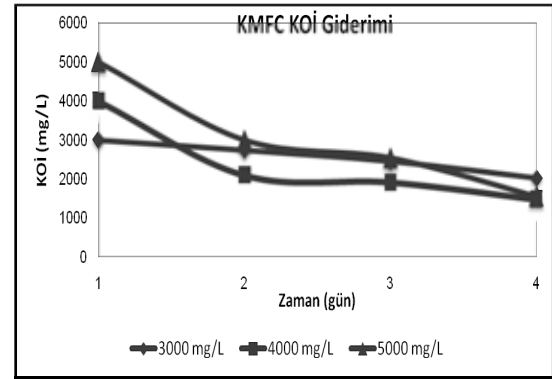
Grzebyk ve Poźniak, (2005) benzer MYH reaktör kullanarak yaptıkları çalışmada, düşük yoğunluklu polimerden üretilen interpolimer katyon değiştirici membranın elektrik üretimine etkisini araştırmışlardır. Glikozun elektron verici olarak kullanıldığı bu çalışmada farklı yoğunlukta membranlar kullanılmıştır. % 1'lik DVB membran ile voltaj max. 50 mV olurken, % 20'lik DVB membran kullanıldığında max. voltaj 70 mV'a yükselmiştir. Bu çalışma ile MYH'de kullanılan membran yapısının önemli olduğu vurgulanmıştır. Bizim çalışmamızda kullanılan daha ucuz bir membran olan katyon değiştirici membran ile bu çalışmada elde edilen değerlere yakın değerlerde elektrik üretilebildiği ortaya konmuştur.

3. 2. KOİ Giderimi

DeneySEL çalışmalar süresince her kesikli döngüde günlük olarak sistemin KOİ değerleri ölçülmüştür. KOİ miktarının ne kadarını giderildiği ve devreden

açığa çıkan elektronların ne kadarının devreden geçirilebildiği sistemin verimini ortaya koymaktadır.

Reaktörde 3000 mg/L konsantrasyonunda glikozun, mikroorganizmalar tarafından 4. günün sonuna kadar yaklaşık olarak % 32'si giderilmiş ve KOİ yaklaşık 2000 mg/L'ye kadar düşmüştür (Şekil 5). Voltaj 5 mV'ın altına düştüğü için bir sonraki yüklemeye geçilerek sisteme 4000 mg/L glikoz verilmiştir. 2. döngüde ise KOİ giderimi yaklaşık % 63 olarak gerçekleşmiştir. Aynı şekilde 4. gün sonunda Voltaj 5 mV'ın altına düştüğü için döngü tamamlanmıştır. Son kesikli döngüde 5000 mg/L glikoz konsantrasyonu ile çalışılmış ve KOİ giderim verimi % 68 bulunmuştur.



Şekil 5. Zamana bağlı KOİ değişimi.

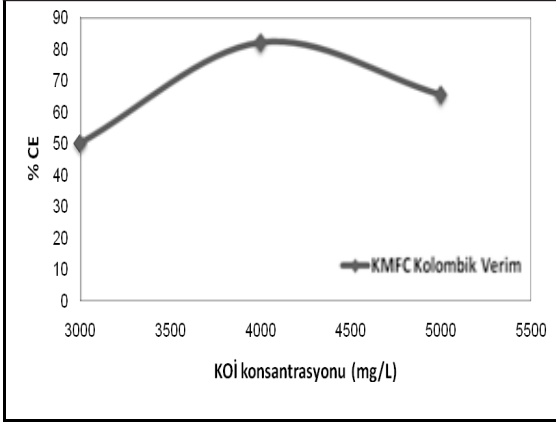
İki bölmeli MYH reaktörlerde glikozu elektron verici olarak kullanan Liu v.d., (2008), iki ve daha fazla MYH reaktörünü birleştirerek sandviç MYH reaktörler hazırlamışlar ve bu reaktörlerin elektrik üretimine etkisini çalışmışlardır. Bir adet MYH reaktör ile elde ettikleri COD giderimi 3000 mg/L KOİ değerinde % 38 iken, sandviç MYH ile COD giderimi % 67,9'a yükseltilmiştir. Yeni reaktör modelinde CE aynı kalırken, KOİ giderim veriminin arttığı görülmüştür. Çalışmamızdan elde edilen bulgularda literatürdeki bilgileri doğrular niteliktedir.

3. 3. Kolombik Verim (%CE)

Kolombik verim (%CE), MYH sistemlerinin verimini kıyaslamada önemli bir parametredir. Sistemde üretilen elektrik üretimi devreden geçen voltaj ile ölçülür. Elde edilen voltaj üretimi ise kullanılan substratın türü ve konsantrasyonu ile ilişkilidir. CE ile glikozun parçalanma reaksiyonu sonucunda açığa çıkan elektronların ne kadarının devreden geçirilerek elektrik akımına dönüştürülebildiği belirlenir. Yani sistemin verimi belirlenmiş olur.

Farklı substrat konsantrasyonlarında yapılan enerji üretim çalışmalarında verim 3 kesikli döngüde farklı düzeylerde gerçekleşmiştir. 3000 mg/L KOİ konsantrasyonunda CE % 50 olarak hesaplanmıştır (Şekil 6). Bu değer bize çözelti ortamında glikozun

parçalanması ile açığa çıkan elektronların % 50'sinin devreden geçirilerek katot bölümüne aktarılabilirdiğini göstermektedir. Bu da elektronların kalan kısmının sistemde bir şekilde kullanıldığını göstermektedir. Bu kayıplardaki en önemli sorun sistemin iç direncinin büyüklüğüdür. Anot çözeltisinde iç direncin devrede kullanılan dış dirençten büyük olması elektronların devreye aktarılamadan kaybedilmesiyle sonuçlanır.



Şekil 6. Kolombik verim değerlerinin değişimi.

Deneysel çalışmalarda en iyi kolombik verim 4000 mg/L'de elde edilmiştir. % 63 KOİ giderimi sonucunda açığa çıkan elektronların % 82'sinin devreden geçerek elektrik enerjisine dönüştürülebildiği görülmektedir. 5000 mg/L KOİ derişiminde ise, kolombik verim % 65 olmuştur ve artan glikoz konsantrasyonuna bağlı olarak beklenen artış görülemediği. Beklenen artışın gözlenememesinde ki en önemli nedenin, anot bölümünde oluşan iç dirençten kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı zamanda literatürdeki çalışmalarda KOİ değerinin yükselmesinin ve gerçek atıksu kullanımının kolombik verimi düşürdüğü ifade edilmiştir (Oh ve Logan, 2006; Liu v.d., 2008).

4. SONUÇ

Kolay parçalanabilir bir organik madde olan glikoz ile laboratuvar ölçekli bir MYH reaktörü kullanılarak sentetik atıksudan elektrik üretim çalışmaları yapılmıştır. Çalışmadan elde edilen bilimsel bulgular, pH'ın önemli bir parametre olduğunu ve anot bölümünde glikozun indirgenmesi sonucunda açığa çıkan H⁺ iyonlarının pH'ın yükselmesine neden olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, iki bölmeli MYH reaktörlerde kullanılan membran türü de önemli bir etkidir. Benzer şekilde, elektrik üretimini etkileyen diğer bir faktör KOİ değeridir. KOİ konsantrasyonunun artması, elektrik üretimini de artırmaktadır. Bu, yüksek kirliliğe sahip endüstriyel atıksuların MYH ile arıtılırken, elektrik üretebileceğinin de kanıtıdır. Çalışmada artan KOİ konsantrasyonlarının voltaj üretimini artırdığı açıkça görülmüştür. MYH reaktörlerde kullanılan elektrot ve membran yüzey alanları ile reaktör hacmi arasındaki oranın önemli olduğu görülmüştür. KMYH reaktörü hacimce küçük olmasına rağmen, elektrot ve membran yüzey alanının eşit oluşunun elektrik üretim performansını olumlu etkilediği düşünülmektedir. Benzer reaktörler kullanılarak yapılan çalışmalarla kıyaslandığında, elde edilen bulguların literatürdeki bilgileri doğruladığı görülmüştür. Özellikle membran yapısı ve reaktör modeli modifiye edilerek, uygun ucuz bir kimyasal mediatör ile enerji üretim veriminin artırılmasına yönelik araştırmaların sürdürülmesi önerilmektedir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Allen, R.M and Bennetto, H.P. 1993. Microbial fuel-cells: Electricity production from carbohydrates. *Appl. Biochem. Biotechnol.* (39/40), 27–40.
- Bond, D.R., Holmes, D.E., Tender, L. M. and Lovley, D.R. 2002. Electroreducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. *Science.* (295), 483-485.
- Du, Z., Li, H. and Gu, T. 2007. A state of art review on microbial fuel cells: A promisig technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances.* (25), 464-482.
- Grzebyka, M. and Po'zniak, G. 2005. Microbial fuel cells (MFCs) with interpolymer cation exchange membranes. *Separation and Purification Technology.* (41), 321–328.
- Li, Z., Zhang, X., Zeng, Y. and Lei, L. 2009. Electricity production by an overflow-type wetted-wall microbial fuel cell. *Bioresource Technology.* (100), 2551–2555.
- Liu, Z.D. LJ, Zhang, S.P. and Su, Z.G. 2008. A novel configuration of microbial fuel cell stack bridged internally through an extra cation exchange membrane. *Biotechnology Letters.* 30 (6), 1017-1023.
- Logan, B.E., Murano, C., Scott, K., Gray, N.D. and Head, I.M. 2005. Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. *Water Res.* (39), 942-952.
- Min, B., Cheng, S. and Logan, B.E. 2005. Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water Res.* (39), 1675-1686.
- Oh, S.E. and Logan, B.E. 2006. Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology.* 70 (2), 162-169.
- Park, D.H. and Zeikus, J.G. 1999. Utilization of electrically reduced neutral red by *Actinobacillus succinogenes*: physiological function of neutral red in membrane-driven fumarate reduction and energy conservation. *J. Bacteriol.* (181), 2403-2410.
- Rabaey, K., Lissens, G., Siciliano, S.D. and Verstraete, W. 2003. A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnol. Lett.* (25), 1531-1535.