



**Mikroalgal ve Anaerobik Mikrobiyel Kùltürlerin Kullanımı  
ile Entegre Besiyer Madde Giderimi, Sera Gazı Mitigasyonu  
ve Biyo-Yakıt ve Biyo-Ürün Eldesi**

**Program Kodu: 1001**

**Proje No: 111Y205**

Proje Yürütücüsü:  
**Prof. Dr. Göksel N. DEMİRER**

Araştırmacılar:

Prof.Dr. Sibel ULUDAĞ-DEMİRER

Prof.Dr. Durmuş KAYA

Doç.Dr. Tuba H. ERGÜDER-BAYRAMOĞLU

Y.Doç.Dr. Barış KAYMAK

Bursiyerler:

Dr. Eylem DOĞAN SUBAŞI

Ayşe Özgöl ÇALICIOĞLU

Direnif ÇAYLI

Şükrü Burak ÇAKIRLAR

Gece Cansu ÖĞÜT

Betöl KONAKLI

KASIM 2015  
ANKARA



## ÖNSÖZ

Besiyer madde (azot ve fosfor) giderimi Türkiye dahil pek çok ülkede hala tam olarak çözülememiş bir sorundur. Ülkemizdeki belediyeler göz önüne alındığında, üretilen atık suyun sadece %28,8'i bu kirleticileri giderebilen ileri arıtım yöntemleri ile arıtılmaktadır. Bazı orta ve Kuzey AB ülkelerinde (Hollanda, İsviçre, Danimarka, Avusturya, vd.) ileri arıtım yöntemleri ile arıtılan atık suların oranı toplamın %50-80'ini oluştururken, diğerlerinde bu oran %0-40 arasında değişmektedir. Evsel atık sular için geçerli olan bu durum endüstriyel atık sular için de çok farklı değildir. Örneğin ülkemizdeki organize sanayi bölgelerinde üretilen atık suların sadece %42,4'ü ileri arıtım yöntemleri ile arıtılmaktadır.

Atmosferdeki yüksek CO<sub>2</sub> düzeyleri sonucu ortaya çıkan küresel ısınma sorununa yönelik hızla artan duyarlılık nedeniyle 1997 yılında Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi kapsamında Kyoto Protokolü uygulamaya koyulmuştur ve bugün itibarıyla 170'i aşkın ülke tarafından imzalanmıştır. Bugüne kadar farklı CO<sub>2</sub> giderim (mitigasyon) yöntemleri araştırılmıştır. Bunlar iki kategoriye ayrılabilir: (1) kimyasal reaksiyon bazlı yaklaşımlar ve (2) biyolojik CO<sub>2</sub> mitigasyonu. Kimyasal reaksiyon bazlı yaklaşımlar yüksek maliyet ve enerji tüketimine sahip oldukları için sağladıkları fayda marjinal kalmaktadır. Alternatif bir yaklaşım olarak biyolojik CO<sub>2</sub> mitigasyonu büyük ilgi çekmektedir. Çünkü CO<sub>2</sub>'in fotosentetik olarak tutulmasına paralel olarak biyokütle enerjisi üretimi de sağlamaktadır. Bu işlem mikro algal kültürler dışında diğer bitkiler aracılığı ile de gerçekleştirilebilmektedir. CO<sub>2</sub> mitigasyonu için mikro alglerin kullanılması özellikle atık su arıtımı gibi başka bir proses ile entegre edildiğinde pek çok avantaj sunmaktadır. Birleşmiş Milletlere sunulan Sera Gazı Envanteri Raporları'na göre Türkiye'nin sera gazı emisyonu, 1990 ile 2007 yılları arasında %118,8 oranında artmıştır. Kyoto Protokolüne 2009 yılı Ağustos ayında taraf olan Türkiye, bu hızlı artış oranı sebebiyle, protokolde 2012 yılı sonrası için öngörülecek yükümlülükleri karşılayamama ve bunun sonucunda da ağır yaptırımlara maruz kalma riski taşımaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş ve CO<sub>2</sub>'in düşük maliyetli ve etkin yöntemlerle mitigasyonu bu yönde atılabilecek önemli adımlar arasındadır.

Uluslararası Enerji Ajansı'na (UEA) göre dünyanın daha güvenilir ve sürdürülebilir bir enerji politikasına sahip olması için yenilenebilir enerji kaynaklarının daha önemli bir rol oynaması gerekmektedir. UEA'nın tahminlerine göre yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrik miktarı 2008-2035 yılları arasında üç katına çıkacaktır. Biyoyakıt üretiminin de aynı dönemde dört kat artacağı öngörülmektedir. Dolayısıyla, yenilenebilir kaynaklardan biyoenerji üretiminin küresel ölçekteki önemi önümüzdeki dönemde hızla artmaya devam



edecektir. Atık su arıtımı için kullanılan mikro algal kültürler anaerobik bozundurma ile biyogaza, karanlık fermentasyon yöntemi ile de biyohidrojene dönüştürülebilir. Bu süreçler yenilenebilir enerji eldesine ek olarak, atık biyokütle tasfiye maliyetlerini azaltır ve besiyer madde içeriği yüksek gübre eldesine de yol açar.

Mikro algal kültürler atık yönetiminde çok farklı amaçlar için kullanılabilir. Besiyer madde, organik kirletici, patojen, ağır metal ve diğer endüstriyel kirleticilerin giderimi buna örnek olarak verilebilir. Buna ek olarak bu reaktörlerden kaynaklanan atık biyokütle değerli bazı kimyasal ve biyoyakıtların (biyogaz, biyoetanol, biyodizel, vd.) eldesinde hammadde olarak kullanılır. Havalandırma ihtiyacını azalttığı için fotosentetik oksijen üretimi mikro alglerin diğer kullanım alanlarından birisidir. Bu yaklaşım özellikle aerobik olarak arıtılması gereken ve uçucu özelliğe sahip olduğu için mekanik havalandırma esnasında uçan tehlikeli kirleticilerin giderimi için çok caziptir. Bunlara ek olarak, mikro algal kültürler zeytinyağı, kağıt ve demir-çelik üretiminden kaynaklanan atık suların arıtımında kullanılabilir.

Mikro algal kültürlerin atık yönetimindeki uygulama alanlarından birisi olan CO<sub>2</sub> giderimi yeni bir araştırma alanıdır. Mikro algal kültürler ile besiyer madde giderimi ve atık mikro algal biyokütleden biyogaz, hidrojen ve gübre eldesi çeşitli araştırmalara tekli ya da ikili konu olmuş uygulamalardır. Ancak, bu projede çalışılan mikro algal ve anaerobik mikrobiyel kültürlerin entegre besiyer madde giderimi, sera gazı mitigasyonu ve biyoyakıt ve biyoürün eldesi için birlikte kullanıldığı entegre bir konfigürasyon özgün bir yaklaşımdır. Bu inovatif fikrin nihai çıktısı hem evsel hem de endüstriyel atık suların atık CO<sub>2</sub> kaynakları (örneğin endüstriyel baca gazları) ile birlikte arıtılabilmesini sağlayan özgün bir biyoteknolojik proses konfigürasyonunun geliştirilmesi olacaktır. Bu sürece paralel olarak sağlanacak olan biyoyakıt ve biyoürün eldesi, sadece atık valorizasyonuna değil, sürdürülebilir atık yönetimine de önemli bir örnek oluşturmaktadır.

TÜBİTAK tarafından desteklenen bu proje kapsamında gerçekleştirilen ve bu raporda sunulan çalışmaların sonuçları, mikro algal ve anaerobik mikrobiyel kültürlerin entegre besiyer madde giderimi, sera gazı mitigasyonu ve biyoyakıt ve biyoürün eldesinde kullanılabileceği hipotezini destekler bir ilk adım niteliğindedir. Bu üç farklı amaca aynı anda hizmet edecek olan bir inovatif biyoproses konfigürasyonunun optimizasyonu çalışmalarımızın bir sonraki aşamasını oluşturacaktır.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	iii
TABLolar	v
ŞEKİLLER	vi
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1 Algal Büyüme ve Fotosentez	5
2.2 Algal Biyokütlenin Anaerobik Olarak Bozundurulması ve Biyogaz Üretimi	6
2.3 Algal Biyokütlenin Hidrojen Üretiminde Kullanılması	7
2.4 Mikro Algal Kültürlerin Atık Yönetiminde Kullanımı	8
2.5 Alg Büyütülmesinde Kullanılan Fotobiyoreaktörler	9
3. GEREÇ VE YÖNTEM	13
3.1 Mikrobiyel Kültürler	13
3.1.1 Kültürlerin Temini	13
3.1.2 Kültür Karakterizasyonu	13
3.2 Besiyer Çözelti	14
3.3. Atıksu Karakterizasyonu	15
3.3.1 Evsel Atıksu	15
3.3.2 Kardemir Demir-Çelik Endüstrisi Atıksuyu	17
3.4 Reaktörler	20
3.4.1 Yarı Kesikli Kültivasyon Fotobiyoreaktörleri	20
3.4.2 Kesikli Fotobiyoreaktörler	21
3.4.3 Yarı Sürekli Açık Havuz Fotobiyoreaktör	21
3.4.4 Sürekli Fotobiyoreaktörler	21
3.4.5 Biyogaz Eldesi Çalışmasında Kullanılan Reaktörler	21
3.4.6 Biyohidrojen Eldesi Çalışmasında Kullanılan Reaktörler	22
3.5 Analitik Yöntemler	22
3.6 Deneysel Yöntemler	25
3.6.1 Yarı Kesikli Kültivasyon Reaktörleri	25
3.6.2 Kesikli Reaktör Deneyleri	27
3.6.3 Açık Havuz Fotobiyoreaktör Deneyleri	29
3.6.4 Alg Kültivasyon Reaktörleri-Performans Belirleme Çalışmaları	31
3.6.5 Evsel Atıksu ile Sürekli Modda Çalıştırılan Fotobiyoreaktörler	32
3.6.6 Evsel Atıksuya Aklime Alg Kültürleri ile Kinetik Çalışma	35
3.6.7 Endüstriyel Atıksu Arıtımı ile İlgili Çalışmalar (Optimum N/P Oranının Belirlenmesi)	35
3.6.8 Fotobiyoreaktörler-Endüstriyel Atık sudan Besiyer Maddelerin Uzaklaştırılması ve CO <sub>2</sub> Giderimi	37
3.6.9 Yüksek CO <sub>2</sub> İçeren Ortamda Mikro Alglerin Büyütülmesi	39
3.6.10 Mikro algal Biyokütlenin Yoğunlaştırılması (Hasat Edilmesi)	43
3.6.11 Mikro algal Biyokütlenin Biyogaz Üretimi Potansiyeli (BMP deneyleri)	44
3.6.12 Yarı-Sürekli ve Sürekli Anaerobik Reaktörlerde Mikro Algal Biyokütleden Biyogaz ve Gübre Eldesi Potansiyeli	45
3.6.13 Biyohidrojen Üretiminde Substrat Olarak Kullanılacak Mikro Algal Biyokütlenin Ön İşlemlerden Geçirilmesi	47
3.6.14 Biyohidrojen Üretimi	49

	Sayfa
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	55
4.1 Yarı Kesikli Kültivasyon Reaktörleri (İP 1)	55
4.1.1 Kültivasyon Reaktörü – R1	55
4.1.2 Kültivasyon Reaktörü – R2	58
4.1.3 Kültivasyon Reaktörlerinde Besiyer Madde Giderimi	61
4.2 Kesikli Reaktör Deneyleri (İP 1)	62
4.2.1 Birinci Kesikli Reaktör Deneyi	62
4.2.2 İkinci Kesikli Reaktör Deneyi	66
4.3 Açık Havuz Fotobiyoreaktör Deneyleri (İP 1)	70
4.4 Alg Kültivasyon Reaktörleri-Performans Belirleme Çalışmaları (İP 1)	74
4.5 Evsel Atıksu ile Sürekli Modda Çalıştırılan Fotobiyoreaktörler (İP 6-7)	78
4.6 Evsel Atıksuya Aklime Alg Kültürleri ile Kinetik Çalışma (İP 6-7)	89
4.7 Endüstriyel Atıksu Arıtımı ile İlgili Çalışmalar (Optimum N/P Oranının Belirlenmesi) (İP 6-7)	94
4.8 Fotobiyoreaktörler-Endüstriyel Atık Sudan Besiyer Maddelerin Uzaklaştırılması ve CO <sub>2</sub> Giderimi (İP 6-7)	103
4.8.1 <i>Chlorella Vulgaris</i> ile Aşılınmış Fotobiyoreaktörlerde Besiyer Madde Giderimi	103
4.8.2 Karışık Mikro Algal Kültür ile Aşılınmış Fotobiyoreaktörlerde Besiyer Madde Giderimi	113
4.8.3 <i>Chlorella vulgaris</i> ve Karışık Alg Kültürü Kullanılan Fotobiyoreaktörlerin Karşılaştırılması	119
4.8.4 Mikro Algal Biyokütlenin Kompozisyonu ve CO <sub>2</sub> 'in mikro algal biyokütleyle geçiş miktarı	122
4.9 Yüksek CO <sub>2</sub> İçeren Ortamda Mikro alglerin Büyütülmesi (İP 6-7)	124
4.9.1 Kesikli Reaktör Deneyleri	124
4.9.2 Sürekli Reaktör Deneyleri	131
4.10 Mikro algal Biyokütlenin Biyogaz Üretimi Potansiyeli (BMP deneyleri) (İP 9)	138
4.10.1 Biyogaz Üretimi	138
4.10.2 Biyogazın Metan İçeriği	139
4.10.3 tKOİ, TKN, sKOİ, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N, pH Değişimleri ve UYA Konsantrasyonları	141
4.11 Yarı-Sürekli ve Sürekli Anaerobik Reaktörlerde Mikro Algal Biyokütleden Biyogaz ve Gübre Eldesi Potansiyeli (İP 9 ve 12)	142
4.11.1 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Uçucu Katı Madde (TUKM) Giderimleri	146
4.11.2 Uçucu Yağ Asidi (UYA) Üretimi ve İçeriği	149
4.11.3 Gübre Potansiyeli	151
4.12 Biyohidrojen Üretiminde Substrat Olarak Kullanılacak Mikro Algal Biyokütlenin Ön İşlemlerden Geçirilmesi (İP 10)	153
4.13 Biyohidrojen Üretimi (İP 11)	154
4.13.1 SET-1 Sonuçları	154
4.13.2 SET-2 Sonuçları	157
4.13.3 SET-3 Sonuçları	162
5. SONUÇ	168
TEŞEKKÜR	180
EKLER	181
KAYNAKÇA	184

## TABLolar

	Sayfa	
1	Besiyer (3N-BBM+V) çözeltinin kompozisyonu	15
2	Ankara Tatlar atıksu arıtma tesisi ön ve son çökeltme tankı çıkış suları analiz sonuçları	15
3	Ankara Tatlar atıksu arıtma tesisi ön çökeltme tankı çıkış suyu karakterizasyon sonuçları	16
4	Ankara Tatlar atıksu arıtma tesisi ön çökeltme tankı çıkış suları analiz sonuçları	17
5	Yarı sürekli havuz fotobiyoreaktörü beslemede kullanılan evsel atıksuyun karakterizasyonu	17
6	Kardemir kok fabrikası ana kanal bağlantı noktası atık suyu kompozisyonu	19
7	Tatlar atıksu arıtma tesisi birincil çamur yoğunlaştırma tankı atıksu kompozisyonu	20
8	Birinci kesikli reaktör işletim koşulları	28
9	İkinci kesikli reaktör işletim koşulları	29
10	Parametre ölçüm sıklıkları	29
11	Yarı sürekli açık havuz fotobiyoreaktörün inokülasyonunda kullanılan mikro alg kültür çözeltisinin özellikleri	31
12	AHF besleme protokolü ve işletimi	32
13	Kültivasyon reaktörleri performans değerlendirmesi deneysel tasarımı	33
14	Evsel atıksu ile çalıştırılan sürekli fotobiyoreaktörlerin deneysel tasarımı	33
15	X ve Y fotobiyoreaktörlerinin başlangıç içerikleri	34
16	Evsel atıksu arıtımı kinetik çalışma deney kurulum tablosu	35
17	Atıksu karışım oranları	36
18	C8 ve D8 reaktörlerinde yapılan pH ayarlamaları	38
19	Kesikli reaktörlerin özellikleri	40
20	Kesikli reaktör deneyleri	41
21	Kardemir A.Ş. koklaştırma ünitesi baca gazı kompozisyonu	42
22	FBR'lerin hazırlanması ve deneysel koşullar	42
23	Kullanılan mikro alg kültür ve endüstriyel atık su karakterizasyonu	43
24	Santrifüjlenen mikro alg kültür özellikleri	43
25	BMP reaktörlerinin bileşenleri	44
26	Anaerobik çamur karakterizasyonu	45
27	Karma anaerobik çamur ve alg karakterizasyonu	46
28	Mezofilik ve termofilik koşullarda işletilen reaktörlerin özellikleri	46
29	Sürekli reaktörlerin işletim koşulları	47
30	Kesikli karanlık fermentasyon deneylerinde kullanılan besiyer çözeltisi	49
31	SET-2'de kullanılan ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış mikro algal biyokütlenin özellikleri	51
32	SET-2'de kullanılan reaktör çeşitleri ve özellikleri	52
33	SET-3'de kullanılan ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış mikro algal biyokütlenin özellikleri	53
34	Tablo 34. SET-3'de kullanılan reaktör çeşitleri ve özellikleri	54
35	R1 reaktöründe ölçülen parametrelerin HBS bazında hesaplanmış ortalama değerleri	57
36	R2 Reaktöründe ölçülen parametrelerin HBS bazında hesaplanmış ortalama değerleri	60
37	R1 ve R2 Reaktöründeki besiyer madde giderimi	61
38	Kesikli ve yarı-sürekli işletim modları için N/P oranları	72
39	Denge halindeki fotobiyoreaktörlerde (C) alg büyümesi ve besiyer madde giderimine bekleme süresinin etkisi	112
40	Denge halindeki fotobiyoreaktörlerde (D) alg büyümesi ve besiyer madde giderimine bekleme süresinin etkisi	120

	Sayfa	
41	C ve D fotobiyorektörlerinde başlangıç koşulları	121
42	C ve D fotobiyorektörlerinde denge koşulları	121
43	Chlorella vulgaris ve karışık mikro algal kültürün besiyer madde giderim performans verileri	122
44	Elementel analiz sonuçları	123
45	Denge koşullarında çalıştırılan fotobiyoreaktörlerde biyokütlede sabitlenen CO <sub>2</sub> miktarı	124
46	Mikro alg ile beslenen reaktörlerde ölçülen biyogaz üretim verimi	139
47	BMP reaktörlerinde Ölçülen/Teoretik metan üretim ve metan verim değerleri	140
48	BMP deney reaktörlerinde başlangıç ve son tKOİ ve TKN değerleri ile giderim verimleri	142
49	BMP reaktörlerinde başlangıç ve son pH, çKOİ ve TAN ile son UYA değerleri	143
50	Fotobiyoreaktörlerden elde edilen alg biyokütlesi ile beslenen yarı sürekli reaktör çıkış numunelerinde ölçülen gübre parametreleri	152
51	SET-1'de elde edilen toplam H <sub>2</sub> miktarı ve üretim verimi	157
52	SET-2'de elde edilen toplam H <sub>2</sub> miktarı ve üretim verimleri	159
53	SET-2 reaktörlerin inkübasyon sonrası özellikleri	160
54	SET-3'de elde edilen toplam H <sub>2</sub> miktarı ve üretim verimleri	162
55	SET-2 reaktörlerin inkübasyon sonrası özellikleri	165

## ŞEKİLLER

	Sayfa	
1	Alg yetiştirmek için kullanılan fotobiyoreaktörler: (a)yarış pisti, (b)düz plakalı, (c)eğimli tübüler, (d)yatay/sürekli	12
2	Saf kültürde bulunan Chlorella Vulgaris hücrelerinin 63x objektif altında görünümü	14
3	Doğal Kültürün 63x objektif altında görünümü	14
4	Deneylerde kullanılan reaktörler	20
5	Algal büyüme izleme parametrelerinin optik yoğunluk ile korelasyonu	27
6	Optik yoğunluk – UAKM korelasyon eğrisi	30
7	Endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan fotobiyoreaktörler	38
8	Baca gazının toplandığı tüp	41
9	Deneylerde kullanılan yarı sürekli reaktör düzeneği	46
10	R1 Kültivasyon reaktörü fiziksel parametrelerin zamana bağlı değişimi	56
11	R1 reaktöründe optik yoğunluk yardımıyla hesaplanan parametreler	57
12	R2 kültivasyon reaktörü fiziksel parametrelerin zamana bağlı değişimi	59
13	R2 reaktörüyle pH'ı ayarlanan 1 L'lik R2 reaktörünün karşılaştırılması	59
14	R1 reaktöründe optik yoğunluk yardımıyla hesaplanan parametreler	60
15	C1 ve KR1 reaktörlerindeki kirletici konsantrasyonlarının zamana göre değişimi	63
16	C1 ve KR1 reaktörlerindeki biyokütle büyümesi değişimi	64
17	C1 ve KR1 reaktörlerindeki pH, çözünmüş oksijen, sıcaklık değerleri	65
18	C2 ve KR2 reaktörlerindeki kirletici konsantrasyonlarının zamana göre değişimi	66
19	KR2 reaktöründeki büyüme parametrelerindeki zamana göre değişim	67
20	C2 Reaktöründeki TAKM ve TUAKM konsantrasyonlarının zamana göre değişimi	68
21	KR2 reaktöründeki fiziksel parametrelerin değerlerindeki zamana göre değişim	69
22	KR2 Reaktöründeki optik yoğunluk değerlerindeki zamana bağlı değişim	69
23	KR2 reaktöründeki alg biyokütlesi artışı ve amonyak azotu değişimi	70
24	KR2 Reaktöründeki alg biyokütlesi artışı ve amonyak azotu değişimi	70

25	Yarı sürekli kültür reaktörü işletim kinetiği ve besiyer madde giderim verimleri (a) Optik yoğunluk (OY) (b) Atık su hacmindeki değişim (c) Toplam amonyum azotu (TAN) (d) $\text{NO}_3^-$ - N (e) $\text{PO}_4^{3-}$ - P; (f) Azot giderim verimi (g) P giderim verimi (YKF: yarı-sürekli kültürasyon fotobiyoreaktör)	73
26	a) B1-50 b) B1-100 reaktörlerinde çeşitli parametrelerin zamana bağlı değişimi	75
27	a) B2-50 b) B2-100 reaktörlerinde çeşitli parametrelerin zamana bağlı değişimi	76
28	a) B3-50 b) B3-100 reaktörlerinde çeşitli parametrelerin zamana bağlı değişimi	77
29	a) B4-50 b) B4-100 reaktörlerinde çeşitli parametrelerin zamana bağlı değişimi	77
30	X1 Reaktöründe a) pH, b) Optik yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Klorofil-a, Feofitin-a, O.Y. (664/665), e) TN, f) TAN, g) $\text{PO}_4\text{-P}$ , h) $\text{çKOİ}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	79
31	X2 Reaktöründe a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Klorofil-a, Feofitin-a, O.Y.(664/665), e) TN, f) TAN, g) $\text{PO}_4\text{-P}$ , h) $\text{KOİ}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	82
32	X3 Reaktöründe a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) TAN, e) $\text{PO}_4\text{-P}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	83
33	Y1 Reaktöründe a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Klorofil-a, Feofitin-a, O.Y.(664/665), e) TN, f) TAN, g) $\text{PO}_4\text{-P}$ , h) $\text{çKOİ}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	84
34	Y2 Reaktöründe a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Klorofil-a, Feofitin-a, O.Y.(664/665), e) TN, f) TAN, g) $\text{PO}_4\text{-P}$ , h) $\text{çKOİ}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	86
35	Y3 Reaktöründe a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) TAN, e) $\text{PO}_4\text{-P}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	87
36	XB-1 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Toplam Azot, e) Amonyak-azotu(TAN), f) Orto-fosfor( $\text{PO}_4\text{-P}$ ), g) $\text{çKOİ}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	90
37	XB-2 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Toplam Azot, e) Amonyak-azotu (TAN), f) $\text{PO}_4\text{-P}$ , g) $\text{çKOİ}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	91
38	YB-1 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM(%TKM), d) Toplam Azot, e) Amonyak-azotu(TAN), f) $\text{PO}_4\text{-P}$ , g) $\text{çKOİ}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	93
39	C6 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Klorofil-a, Feofitin-a, O.Y. (664/665), e) Amonyak-azotu, f) $\text{PO}_4\text{-P}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	95
40	C8 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Klorofil-a, Feofitin-a, O.Y. (664/665), e) Amonyak-azotu, f) $\text{PO}_4\text{-P}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	97
41	C10 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Klorofil-a, Feofitin-a, O.Y. (664/665), e) Amonyak-azotu, f) $\text{PO}_4\text{-P}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	98
42	D6 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUK, TUKM (%TKM) d) Klorofil a, Fenofitin a ve O.Y., e) TAN, f) $\text{PO}_4\text{-P}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	100
43	D8 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM) d) Klorofil a, Fenofitin a ve O.Y., e) TAN, f) $\text{PO}_4\text{-P}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	101
44	D10 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM) d) Klorofil a, Fenofitin a ve O.Y., e) TAN, f) $\text{PO}_4\text{-P}$ parametrelerinin zamana göre değişimi	102



45	C5 Reaktörünün a)pH, b)optik yoğunluk, c)toplam katı madde, toplam uçucu madde, TUKM (%TKM) d)toplam amonyum-azotu e)orto-fosfat f) kimyasal oksijen ihtiyacı parametrelerinin zamana göre değişimi	106
46	C8 Reaktörünün a) pH, b)optik yoğunluk, c)toplam katı madde, toplam uçucu madde, TUKM (%TKM), d)klorofil-a, feofitin-a, O.Y.(664/665) parametrelerinin zamana göre değişimi	107
47	C8 Reaktörünün giriş-çıkış a) karbondioksit kükü ve arıtım yüzdesi b) toplam nitrojen konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi, c) toplam amonyum- nitrojen konsantrasyonu ve arıtım	108
48	C12 Reaktörünün a) pH, b)optik yoğunluk, c)toplam katı madde, toplam uçucu madde, TUKM (%TKM), d)klorofil-a, feofitin-a, O.Y.(664/665) parametrelerinin zamana göre değişimi	110
49	C12 Reaktörünün giriş-çıkış a) karbondioksit yükü ve arıtım yüzdesi b) toplam nitrojen konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi, c) toplam amonyum- nitrojen konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi, d) toplam orto-fosfat konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi e) çözülmüş KOI konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi parametrelerinin zamana göre değişimi	111
50	Karışık (doğal) kültür ile ve denge koşullarında çalıştırılan FBR'lerde klorofil-a konsantrasyonu	114
51	D5 Reaktörünün a) pH b) OY c) katı madde miktarı d) giriş-çıkış toplam amonyum-nitrojen konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi, e) giriş-çıkış toplam orto-fosfat konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi f) giriş-çıkış çözülmüş KOI Konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi parametrelerinin zamana göre değişimi	116
52	D8 Reaktörünün a) pH b) OY c) katı madde miktarı d) giriş-çıkış toplam amonyum-nitrojen konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi, e) giriş-çıkış toplam orto-fosfat konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi f) giriş-çıkış çözülmüş KOI Konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi parametrelerinin zamana göre değişimi	117
53	D12 Reaktörünün a) pH b) OY c) katı madde miktarı d) giriş-çıkış toplam amonyum-nitrojen konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi, e) giriş-çıkış toplam orto-fosfat konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi f) giriş-çıkış çözülmüş KOI Konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi parametrelerinin zamana göre değişimi	118
54	Yüksek CO <sub>2</sub> ile beslenen kesikli fotobiyoreaktörler	125
55	Kontrol 1 reaktörlerinde tepe gazı kompozisyonunun zamana bağlı olarak değişimi	126
56	Kontrol 2A reaktörlerinde CO <sub>2</sub> kullanımı ve besin maddelerinin giderimi	126
57	Kontrol 2A reaktörlerinde biyokütle artışı ve chl-a konsantrasyonu	127
58	Kontrol 2B reaktörlerinde CO <sub>2</sub> kullanımı ve besin maddelerinin giderimi	127
59	Kontrol 2B reaktörlerinde biyokütle artışı ve chl-a konsantrasyonu	128
60	Reaktör A'da CO <sub>2</sub> kullanımı ve besin maddelerinin giderimi	129
61	Reaktör A'da biyokütle artışı ve chl-a konsantrasyonu	129
62	Reaktör B'de CO <sub>2</sub> kullanımı ve besin maddelerinin giderimi	130
63	Reaktör B'de biyokütle artışı ve chl-a konsantrasyonu	130
64	Baca gazı ve endüstriyel atık su ile büyütülen mikro alglerin HBS 4 gün olan FBR'lerde kümülatif CO <sub>2</sub> alımı	132
65	HBS 4 gün olan FBR'lerde Klorofil-a konsantrasyonunun zamanla değişimi	133
66	HBS 4 gün olan FBR'de mikro algler tarafından TAN giderimi	134
67	HBS 4 gün olan FBR'de mikro algler tarafından PO <sub>4</sub> giderimi	134
68	Baca gazı ve endüstriyel atık su ile büyütülen mikro alglerin HBS 8 gün olan FBR'lerde kümülatif CO <sub>2</sub> alımı	135

	Sayfa	
69	HBS 8 gün olan FBR'lerde Klorofil-a konsantrasyonunun zamanla değişimi	135
70	HBS 8 gün olan FBR'de mikro algler tarafından TAN giderimi	136
71	HBS 8 gün olan FBR'de mikro algler tarafından PO <sub>4</sub> giderimi	136
72	FBR'lerde mikro alg granülleri	137
73	BMP reaktörlerinde ölçülen kümülatif biyogaz üretimi	140
74	Mezofilik ve termofilik koşullarda işletilen yarı sürekli reaktörlerde (a) biyogaz ve (b) metan üretim değerleri	144
75	Sürekli reaktörlerde üretilen biyogaz ve biyometan miktarları	145
76	Mezofilik ve termofilik koşullarda işletilen yarı sürekli reaktörlerde KOİ ve TUKM giderim yüzdeleri (a) 1. besleme sonu, (b) 2. besleme sonu, (c) 3. besleme sonu	147
77	Kuru alg ile beslenen sürekli reaktörlerde (a)KOİ ve (b) TUKM konsantrasyonları	148
78	Mezofilik ve termofilik koşullarda işletilen yarı sürekli reaktörlerde uçucu yağ asidi miktarları	150
79	Kuru alg ile beslenen sürekli reaktörlerde uçucu yağ asidi konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi	151
80	Ön işlemlerden geçen mikro algal biyokütlenin çKOİ konsantrasyonlarının tKOİ'ye oranı (%)	153
81	SET-1'de üretilen kümülatif gaz miktarı	154
82	SET-1'de üretilen kümülatif hidrojen gazı miktarı	156
83	SET-1'de işletilen reaktörlerdeki tepegazı hidrojen yüzdeleri	157
84	SET-2'de mezofilik reaktörlerde üretilen kümülatif gaz miktarı	160
85	SET-2'de termofilik reaktörlerde üretilen kümülatif gaz miktarı	161
86	SET-3'de termofilik reaktörlerde üretilen kümülatif gaz miktarı	164
87	SET-3'de termofilik reaktörlerde üretilen kümülatif hidrojen gazı miktarı	164
88	SET-3'de termofilik reaktörlerde tepegazı H <sub>2</sub> yüzdesi	166
89	SET-3'de termofilik reaktörlerde tepegazı CO <sub>2</sub> yüzdesi	167
EK-A	Gaz kompozisyonlarını belirlemek için kullanılan kalibrasyon grafikleri	181
EK-B	GC-FID ile UYA derişimlerini belirlemek için kullanılan kalibrasyon grafikleri	182
EK-C	HPLC ile UYA derişimlerini belirlemek için kullanılan kalibrasyon grafikleri	183



## ÖZET

Mikro algal kültürlerin kullanımı ile önemli bir sera gazı olan CO<sub>2</sub>'in mitigasyonu çok yeni bir araştırma alanıdır. Mikro algal kültürler ile besiyer madde giderimi ve atık mikro algal biyokütleden biyogaz, hidrojen ve gübre eldesi çeşitli araştırmalara tek başına ya da birlikte konu olmuş uygulamalardır. Ancak, bu projenin konusunu oluşturan mikro algal ve anaerobik mikrobiyel kültürlerin entegre besiyer madde giderimi, sera gazı mitigasyonu ve biyo-yakıt ve biyo-ürün eldesi için birlikte kullanıldığı entegre bir biyoproses konfigürasyonunun geliştirilmesi özgün bir yaklaşımdır. Bu inovatif konfigürasyon sadece atık su arıtımı ve CO<sub>2</sub> mitigasyonu gibi önemli atık yönetimi sorunlarına bir katkıda bulunmakla kalmayacak, biyoyakıt (biyogaz ve biyohidrojen) ve biyoürün (gübre) eldesi de sağlayabilecektir. Bu projenin en önemli çıktısı hem evsel hem de endüstriyel atık suların atık CO<sub>2</sub> kaynakları (örneğin endüstriyel baca gazları) ile birlikte arıtılabilmesini sağlayan özgün bir biyoteknolojik proses konfigürasyonunun geliştirilmesi olacaktır. Bu sürece paralel olarak sağlanacak olan biyoyakıt ve biyoürün eldesi, sadece atık valorizasyonuna değil, sürdürülebilir atık yönetimine de önemli bir örnek oluşturabilecektir.

Atık sulardan azot ve fosforun %90-100 arasında değişen verimle giderimi, fotobiyoreaktörlerde sağlanan 0,16-0,26 g/L.gün CO<sub>2</sub> tutma hızı, mikro algal biyokütleden elde edilen metan verimi (249 mL CH<sub>4</sub>/g TUKM), hidrojen verimi (2,47 mL H<sub>2</sub>/g TUKM) ve detayları bu raporda sunulan projemizin diğer sonuçları hipotezimizi destekler bir ilk adım niteliğindedir. Diğer bir deyişle, mikro algal ve anaerobik mikrobiyel kültürlerin entegre besiyer madde giderimi, sera gazı mitigasyonu ve biyo-yakıt ve biyo-ürün eldesinde birlikte kullanımı olasıdır. Bu üç farklı amaca aynı anda hizmet edecek olan bir inovatif biyoproses konfigürasyonunun optimizasyonu çalışmalarımızın bundan sonraki aşamasını oluşturacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Besiyer madde, sera gazı, mitigasyon, biyo-yakıt, biyo-ürün, mikro algal, anaerobik, demir-çelik



## ABSTRACT

The mitigation of CO<sub>2</sub> which is an important greenhouse gas by using microalgal cultures is a very new research area. Nutrient removal by microalgal cultures and anaerobic digestion of waste microalgal biomass and subsequent biogas, biohydrogen and fertilizer production were relatively investigated in the past. However, the research on these areas concentrated on only one or two of these tasks. Therefore, the integrated bioprocess configuration which is investigated in this project to provide integrated nutrient removal, greenhouse gas mitigation and bio-fuel and fertilizer production by using both microalgal and anaerobic microbial cultures is an innovative approach. This innovative configuration will not only contribute to nutrient removal from wastewaters and CO<sub>2</sub> mitigation but also generate bio-fuels (biogas, biohydrogen) and bio-products (fertilizer). The impact of this project will be a cost-efficient biotechnological process configuration for the treatment of both domestic and industrial wastewaters as well as waste CO<sub>2</sub> sources such as flue gas. Moreover, the parallel bio-fuel and bio-product generation will be a good example of waste valorization and sustainable waste management approach.

Nitrogen and phosphorus removal from wastewaters with 90-100% efficiency, achievement of significant CO<sub>2</sub> mitigation rates (0,16-0,26 g/L.day) in photobioreactors, methane production from microalgal biomass with a yield of 249 mL CH<sub>4</sub>/g VS, dark fermentative hydrogen production with a yield of 2.47 mL H<sub>2</sub>/g VS and other results of our project which are presented in this report not only support our initial hypothesis but also constitute the first step toward its realization. In other words, an integrated approach enabling nutrient removal, greenhouse gas mitigation and bio-fuel and fertilizer production by using microalgal and anaerobic cultures is possible. Optimization of an inovative bioprocess configuration which will serve for all these three objectives will be the next phase of our research.

**Keywords:** Nutrient, greenhouse gas, mitigation, bio-fuel, bio-product, microalgal, anaerobic, iron-steel



## 1. GİRİŞ

Küresel bir çevre sorunu olan iklim değişikliği, enerji eldesi, ulaşım, sanayi, tarım, vd. etkinlikler kaynaklı sera gazlarının ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , KFK, vd.) atmosfere yoğun olarak salınması sonucu oluşmaktadır. En önemli sera gazı kaynağı çeşitli sektörlerde kullanılan fosil yakıtlardır. İklim değişikliği kaynaklı çevresel, ekonomik ve toplumsal sorunların azaltılabilmesi için her sektörde sürdürülebilir/çevre dostu yaklaşımların hayata geçirilebilmesi bir zorunluluktur. Bu kapsamda kaynak ve enerji verimliliğine paralel olarak emisyon azaltılmasını hedefleyen sürdürülebilirlik çalışmaları tüm sektörlerde hızla yaygınlaşmakta ve ilgili politika, mevzuat, vb. revize edilmektedir.

Kalkınma etkinliklerinin en önemli girdisi olan enerji üretimi/tüketimi sera gazı emisyonları en yüksek olan sektördür. Ülkemizde, 2010 yılında, 402 milyon ton  $\text{CO}_2$  eşdeğeri sera gazının %71'lik bölümü enerji ve enerji ile ilgili sektörlerden kaynaklanmıştır (T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012). Enerji üretiminde yaşanan bir diğer önemli sorun ise özellikle fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesidir. Bu nedenle yeni ve yenilenebilir (tükenmez) enerji kaynaklarına yönelik çalışmalara hız verilmiştir. Son dönemde pek çok gelişmiş ülkede çeşitli biyokütle kaynaklarının biyoyakıt elde edilmesinde hammadde olarak kullanılması ve elde edilen biyoyakıtın iklim dostu teknolojilerle enerjiye dönüştürülmesi üzerine yapılan araştırmalar artmaktadır. Enerji bitkileri (mısır, soya, kanola, ayçiçeği, kolza, vb.), çeşitli atıklar (hayvansal atıklar, atık su arıtma tesislerinde oluşan çamur, evsel/endüstriyel organik atıklar, vb.) ve mikro algler biyoyakıt (biyodizel, biyoetanol,  $\text{CH}_4$ , vb.) üretiminde kullanılmaktadır.

Yeryüzünde bulunan su kaynakları (okyanus, nehir, göl, deniz, buzullar) güneş enerjisini kullanarak metabolik aktivitelerini gerçekleştirebilen tek hücreli pek çok mikroorganizmaya ev sahipliği yapmaktadır. Bunlar arasında yer alan mikro algler ve siyanobakterler ototrofik beslenmeyle, yani karbon kaynağı olarak inorganik karbonu (çözünmüş  $\text{CO}_2$  ve  $\text{HCO}_3^-$ ) kullanarak çoğalırlar. Fotosentez yapan bu organizmalar hücre sentezi için gereken azotu (N) amonyumdan ( $\text{NH}_4^+$ ) sağlarlar. Azot ihtiyaçlarını karşılamada nitratı da ( $\text{NO}_3^-$ )  $\text{NH}_4^+$ 'ya indirgedikten sonra kullanabilirler. Hücre sentezinde gerekli olan fosfor (P) ise ortamda bulunan fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) iyonları kullanılarak elde edilir. Mikro alglerin büyümesi için gereken N/P oranı türe bağlı olarak değişiklik gösterebilmekte, hücre kompozisyonu sucul ortamın kompozisyonundaki farklılıkları belli seviyeye kadar tolere etmelerini sağlamaktadır.



Mikro alglerin taksonomik çeşitliliği, uç koşullarda yaşamlarını sürdürebilmeleri, hızla çoğalmaları ve hücre kompozisyonları pek çok farklı ürünün elde edilmesi için hammadde olarak kullanımının yolunu açmış ve günümüzde mikro alglerden ekonomik değeri yüksek ürünlerin elde edilmesine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Mikro algler türüne ve elde edilecek ürüne bağlı olmak üzere herhangi bir ön işlem görmeden doğrudan veya işlem ve süreçlerden geçirilerek kullanılmaktadır. Günümüzde mikro alglerden elde edilen değerli ürünlerin ticarileşme süreci hayvansal yem olarak kullanımında, docosahegzanoik asit, beta karoten, astaxanthin ve sağlık ürünlerinin (omega 3, antioksidanlar) üretiminde tamamlanmıştır (Paul vd., 2012). Bu ürünler dışında mikro alglerin biyoyakıt üretiminde kullanımı da gündemde olan en önemli araştırma konulardan birisidir.

Mikro algler birden fazla biyoyakıtın üretiminde kullanılabilir. Anaerobik bozundurma yoluyla  $CH_4$  gazına (Spolaore vd., 2006; Alzate vd., 2012; Ögüt vd., 2013), transesterifikasyon tekniği ile biyodizele (Gavrilescu ve Chisti, 2005) ve fotobiyolojik olarak biyohidrojene (Melis, 2002) dönüştürülmektedir. Mikro alglerin yapılarında bulunan nişasta ve hücre duvarında mevcut selülozik yapı ise biyoetanol üretiminde kullanılabilir (Hamelinck vd., 2005; Chisti, 2008).

Mikro alglerden biyoyakıt elde edebilmek için gereken biyokütle, büyüme parametrelerinin kontrol altında tutulabildiği ve optimize edilebildiği fotobiyoreaktörlerde ve/veya akışlı açık havuzlarda üretilmektedir. Mikro algal biyokütlenin büyütülmesinde ekonomik olarak en fazla tercih edilen sistemler güneş ışığının kullanıldığı, büyüme için gereken besin maddeleri (N, P, S, Fe, Si vd.) evsel/endüstriyel atık sulardan elde edildiği, inorganik karbonun ise atık gaz emisyonlarındaki  $CO_2$  (3-25%  $CO_2$ ) (Packer, 2009) ile elde edildiği işlemlerdir. Bu konfigürasyon biyokütle üretimindeki toplam maliyeti azalttığı gibi, biyoyakıt üretim süreçlerinin karbon ayak izini azaltan bir yaklaşımdır (Chisti, 2007). Örneğin, biyodizel üretiminde kullanılan enerjinin biyodizel üretim artığı olan mikro algal kütlelerin anaerobik bozundurulması sonucu elde edilen  $CH_4$  kullanılarak sağlanması ile sıfır karbon emisyonuna ulaşmak teorik olarak mümkündür.

Projede yapılan çalışmaların odak noktasını mikro alglerin evsel ve endüstriyel atık suda saf  $CO_2$  içeren hava karışımı ve demir çelik endüstrisi baca gazının inorganik karbon kaynağı olarak kullanıldığı ortamlarda büyütülmesini araştırmak ve elde edilen mikro algal biyokütlenin biyometan ve biyohidrojen üretiminde sahip olduğu potansiyeli saptamak oluşturmuştur. Burada hedef atık su ve baca gazı arıtımında mikro alglerin kullanımını çevre biyoteknolojisi yöntemleri ile gerçekleştirerek besin maddelerinin giderimini sağlarken, ortaya



çıkan mikro algal biyokütleyi çevre biyoteknolojisi uygulamalarıyla etkisizleştirmek ve biyogaz üretimini gerçekleştirebilmektir. Bir diğer deyişle mikro algal biyokütleden elde edilen faydaları kirlilik kontrolüne uyarlamak ve mevcut geleneksel teknolojilerle entegrasyonunu araştırmak projenin amacı olarak belirlenmiştir. Çalışmada mikro alglerin büyütülmesi ile elde edilen faydaları atık su arıtımına, CO<sub>2</sub> mitigasyonuna ve proses esnasında oluşan biyokütlenin biyoyakıt hammaddesi olarak kullanımına yönelik umut verici sonuçlar elde edilmiştir.



## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Besiyer madde (azot ve fosfor) kirliliği yeraltı ve yüzey su kaynaklarının kalitesini dünyanın pek çok bölgesinde olumsuz olarak etkilemeye devam etmektedir. AB Evsel Atık su Arıtım Direktifi'nde (EC Urban Waste Water Treatment Directive, 97/271/EC) azot ve fosfor deşarj limitleri düşürülmüş ve evsel atık su arıtma tesislerinde daha yüksek düzeyde azot ve fosfor gideriminin sağlanması için önemli revizyonlar yapılmaya başlanmıştır. Besiyer madde giderimi Türkiye dâhil pek çok ülkede hala tam olarak çözülememiş bir sorundur. TÜİK 2008 Belediye Atık su İstatistikleri'ne göre belediyelerde toplam 236 evsel atık su arıtma tesisinin sadece 32'si azot ve fosfor giderimi yapabilen ileri arıtma tesisi niteliğindedir. Aynı istatistiğe göre atık su arıtma tesislerinde arıtılan toplam atık su miktarının (2 251 581 bin m<sup>3</sup>/yıl) sadece %28,8'i (648 536 bin m<sup>3</sup>/yıl) bu kapsamdadır (TÜİK, 2010a). Bazı orta ve Kuzey AB ülkelerinde (Hollanda, İsviçre, Danimarka, Avusturya, vd.) ileri arıtım yöntemleri ile arıtılan atık suların oranı toplamın %50-80'ini oluştururken, diğerlerinde bu oran %0-40 arasında değişmektedir. Evsel atık sular için geçerli olan bu durum endüstriyel atık sular için de çok farklı değildir. Örneğin TÜİK Organize Sanayi Bölgeleri, Su, Atık su ve Atık İstatistikleri'ne göre OSB'lere ait atık su arıtma tesislerinde arıtılan toplam atık su miktarının (112 647 bin m<sup>3</sup>/yıl) sadece %42,4'ü (47 855 bin m<sup>3</sup>/yıl) ileri arıtım yöntemleri ile arıtılmaktadır (TÜİK, 2010b).

Atmosferdeki yüksek CO<sub>2</sub> düzeyleri sonucu ortaya çıkan küresel ısınma sorununa yönelik hızla artan duyarlılık nedeniyle 1997 yılında Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi kapsamında Kyoto Protokolü uygulamaya koyulmuştur ve bugün itibarıyla 170'i aşkın ülke tarafından imzalanmıştır (Gutierrez vd., 2008). Bu sözleşmenin gereklerini yerine getirmek için bugüne kadar farklı CO<sub>2</sub> mitigasyon yöntemleri araştırılmıştır. Bunlar iki kategoriye ayrılabilir: (1) kimyasal reaksiyon tabanlı yaklaşımlar ve (2) biyolojik CO<sub>2</sub> mitigasyonu. Kimyasal reaksiyon tabanlı yaklaşımlar yüksek maliyet ve enerji tüketimine sahip oldukları için sağladıkları fayda marjinal kalmaktadır. Alternatif bir yaklaşım olarak biyolojik CO<sub>2</sub> mitigasyonu büyük ilgi çekmektedir. Çünkü CO<sub>2</sub>'in fotosentetik olarak tutulmasına paralel olarak biyokütle enerjisi üretimi de sağlamaktadır. Bu işlem mikro algal kültürler dışında diğer bitkiler aracılığı ile de gerçekleştirilebilmektedir.

Ancak, CO<sub>2</sub> mitigasyonunda mikro alglerin kullanılması pek çok avantaj sunmaktadır. Bunlar şöyle özetlenebilir: (1) mikro algler CO<sub>2</sub> tutabilen diğer bitkilere göre çok daha yüksek büyüme hızlarına sahiptirler (Chisti, 2007), (2) fotosentezle kimyasal enerjiye çeviren mikro alglerde biyoyakıta dönüştürülebildiği için mikro algal kültürler CO<sub>2</sub>'i tümüyle geri dönüştürür



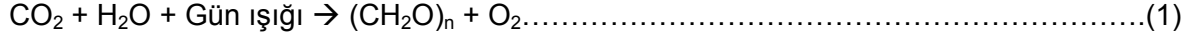
(Demirbaş, 2004). Oysa kimyasal reaksiyon tabanlı CO<sub>2</sub> mitigasyon yöntemleri kullanıldığında hem tutulmuş CO<sub>2</sub>'in hem de kullanılan adsorbentin tasviyesi gerekmektedir (Yeh vd., 2001; Bonenfant vd., 2003), (3) Kimyasal reaksiyon bazlı CO<sub>2</sub> mitigasyon yöntemleri yüksek maliyetlidir. Tek getirileri Kyoto Protokolünde tanımlanmış olan CO<sub>2</sub> kredisidir. Ancak, CO<sub>2</sub> mitigasyonunda mikro alglerin kullanılması ile karbon kredisine ek olarak oluşan mikro algal kültürün biyoyakıtlara ve biyoürünlere dönüştürülmesi sonucu önemli bir getiri elde edilebilmektedir, (4) CO<sub>2</sub> mitigasyonu için mikro alglerin kullanılması özellikle atık su arıtımı gibi başka bir proses ile entegre edildiğinde maliyetler daha da düşmekte ve bu yöntem çevresel olarak sürdürülebilir hale gelmektedir (Lee ve Lee, 2003; Wang vd., 2008).

Birleşmiş Milletlere sunulan Sera Gazı Envanteri Raporları'na göre Türkiye'nin sera gazı emisyonu, 1990 ile 2007 yılları arasında %118,8 oranında artmıştır (TÜİK, 2010c). Kyoto Protokolüne 2009 yılı Ağustos ayında taraf olan Türkiye, bu hızlı artış oranı nedeniyle, yükümlülükleri karşılayamama ve bunun sonucunda da ağır yaptırımlara maruz kalma riski taşımaktadır (Say vd., 2010). Yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş ve CO<sub>2</sub>'in düşük maliyetli ve etkin yöntemlerle mitigasyonu bu yönde atılabilecek önemli adımlar arasındadır.

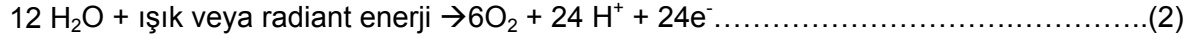
Uluslararası Enerji Ajansı'na (UEA) göre dünyanın daha güvenilir ve sürdürülebilir bir enerji politikasına sahip olması için yenilenebilir enerji kaynaklarının daha önemli bir rol oynaması gerekmektedir. UEA'nın tahminlerine göre yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrik miktarı 2008-2035 yılları arasında üç katına çıkacaktır. Biyoyakıt üretiminin de aynı dönemde dört kat artacağı öngörülmektedir (IEA, 2010). Dolayısıyla, yenilenebilir kaynaklardan biyoenerji üretiminin küresel ölçekteki önemi önümüzdeki dönemde hızla artmaya devam edecektir. Atık su arıtımı için kullanılan mikro algal kültürler anaerobik bozundurma ile biyogaza dönüştürülebilir. Biyogaz üretimine ek olarak, bu işlem atık biyokütle tasfiye maliyetlerini azaltırken besiyer madde içeriği yüksek gübre eldesine de yol açar.

## **2.1 Algal Büyüme ve Fotosentez**

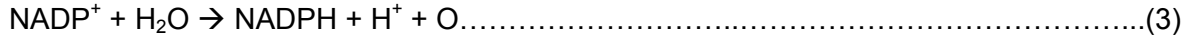
Doğada kendiliğinden meydana gelen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarına bir örnek olan fotosentez, yeşil bitkiler ve algler tarafından gerçekleştirilir. Bunlar güneş ışığındaki kimyasal enerjiyi kullanabilmekte ve bir dizi indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu sonucunda oksijen, karbonhidratlar ve enerji eldesi ve/veya başka bileşiklerin sentezi için kullanılabilecek çeşitli ürünler açığa çıkartabilmektedirler (Karube vd., 1992).



Reaksiyon1 iki süreç sonucunda ortaya çıkmaktadır. İlk süreç suyun parçalanmasını, dolayısı ile ışık gerektiren oksidatif bir süreci içerir ve “ışık reaksiyonu” olarak adlandırılır. Bu reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:



Suyun oksidasyonuna, Nikotinamin Adenin Dinükleotid Fosfat (NADPH) bileşiğinin oluşması ile sonuçlanan bir indirgenme reaksiyonu eşlik eder. Bu reaksiyon aşağıda verilmiştir:



NADPH oluşum reaksiyonu, Adenozin Trifosfat (ATP) isimli yüksek enerjili bir molekülün oluşması ile sonuçlanan bir diğer reaksiyonla daha bağlantılıdır. Bu reaksiyon, ışık reaksiyonları sırasında Adenozin Difosfat (ADP) molekülüne fosfat grubunun eklenmesini içerdiğinden, fotofosforilasyon olarak adlandırılır. Hapsedilmiş ışık enerjisi, NADPH ve ATP gibi bileşiklerin kimyasal bağlarında depolanmış olur. Depolanan enerji, karbon dioksitin bir şeker türü olan glikoza ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) indirgenmesinde kullanılır (Liu, 2010).

Tek hücreli formlardan dev yosunlara kadar çeşitlilik gösteren, çoğunlukla ökaryotik, fotosentetik ve sucul organizmalar alg olarak adlandırılmaktadır. İlk zamanlar bitki olduğu düşünülen algler, daha sonra gerçek kökleri, gövdeleri, yaprakları ve embriyoları bulunmadığından farklı bir sınıfta incelenmeye başlanmıştır (Keeling, 2004). Alg hücreleri, doğal su kütlelerinde anoksik ve afotik bölgelere battığında ölür ve parçalanırlar. Bu bölgelerdeki besin ögesi demineralizasyonları, nütritif element çevriminden sorumlu anahtar süreçtir. Bu süreç, amonyum ve fosfat iyonlarının açığa çıkmasını, dolayısı ile fitoplanktonik komünitelerin sürekliliğini sağlar (Sialve vd., 2009).

## 2.2 Algal Biyokütlenin Anaerobik Olarak Bozundurulması ve Biyogaz Üretimi

Alglerin hücre yapılarının genel formülü temel alındığında ( $\text{CO}_{0.48}\text{H}_{1.83}\text{N}_{0.11}\text{P}_{0.01}$ ) (Grobbelaar, 2004), çok yüksek azot ve fosfor içeriğine sahip olduğu görülür. Azot ve fosforun alg biyokütlesi üzerinden doğaya çevrimini sağlayabilmek için, oluşan “alg çamur”unun (biyokütlesinin) içerdiği yağ ayrıştırıldıktan sonra gübre olarak kullanılması gerekir. Bunu

sağlamanın bir yöntemi ise, organik azot ve fosfor içeren algal biyokütlenin gübre olarak kullanılabilir azot ve fosfor türleri olan üre ve fosfata mineralize eden anaerobik bozundurma prosesinin kullanımınıdır (Olguın, 2000; Phang vd., 2000). Bunun yanı sıra, bu uygulamanın ekonomik katkı değerini artırmak için yağ ekstraksiyonunu takiben, biyokütle metana çevrilmelidir. Bu nedenle, alg atığı anaerobik bozundurmaya tabi tutularak sadece azot ve fosfor geri dönüşümü değil, yenilenebilir enerji (metan) eldesi de sağlanmış olur (Chisti, 2007 ; Sialve vd., 2009)

Algal biyokütlenin anaerobik olarak bozundurulabilirliği ile ilgili çalışmalar 1956 yılında başlamış ve sonuçlar birçok makro ve mikro alg türü için rapor edilmiştir. Alg çamuru ile ilgili ilk anaerobik bozundurma çalışması *Chlorella* ve *Senedesmus* türleri ile kesikli reaktörlerde yapılmış ve metan verimi 0,17 ile 0,32 L/g (uçucu katı madde) arasında olarak rapor edilmiştir (Golueke vd., 1957). Golueke ve Oswald tarafından yürütülen bir diğer karışık mikro alg kültürünün sürekli reaktörde bozundurulması sonucunda 0,37 ve 0,62 L/g (uçucu katı madde ) arasında değişiklik gösteren metan üretimi gözlenmiştir (Oswald ve Golueke, 1960). *Ulva sp.* alg türünün anaerobik bozunumu için ise sabit sıcaklık ve mezofilik şartlar altında 200 mL CH<sub>4</sub>/g (uçucu katı madde) üretimi gözlenmiştir (Briand ve Morand, 1997). Samson ve LeDuy (1982) yarı sürekli reaktörler aracılığı ile *Spirulina maxima* türünden metan üretim verimini 0,26 L/g olarak belirlemişlerdir. Bir makro alg türü olan laminaryanın kesikli reaktörlerde mezofilik biyometanasyonu sonucunda ise 0,28 m<sup>3</sup>/kg uçucu katı madde seviyesinde metan elde edilmiştir (Chynoweth vd., 1978).

### **2.3 Algal Biyokütlenin Hidrojen Üretiminde Kullanılması**

Hidrojen hem bazı sanayiler için hammadde hem de temiz enerji kaynağı olmasından dolayı değerli bir gazdır. Bu nedenle, hidrojen üretimine yönelik araştırmalar ve çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Hidrojen gazı biyolojik, elektrokimyasal ve termokimyasal yöntemler ile üretilebilir. Ancak termokimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerde fosil yakıtlar kullanıldığı için, biyolojik hidrojen üretimi diğer yöntemlere göre çevre dostudur (Guo vd., 2010). Biyolojik hidrojen (biyohidrojen) üretimi biyofotoliz, fotofermantasyon ve karanlık (ışıksız) fermentasyon ile gerçekleştirilebilmektedir. Bunların arasında karanlık fermentasyon yüksek hızda çalışabilen ve en basit teknolojinin kullanıldığı prosestir (Elbeshbishy vd., 2011). Yapılan çalışmalar biyolojik hidrojen üretiminde hız ve verimin düşük olduğunu göstermiştir. Ekonomik açıdan uygulanabilir olması için, üretim hızının artırılmasına çalışılmalıdır (Özkan vd., 2011). Yine de, biyolojik hidrojen üretiminde substrat olarak agro-endüstriyel ve evsel atıkların kullanılabilmesi; bu sayede, hem atık yönetimi ve kısmi gideriminin sağlanması hem

de temiz enerji üretiminin eldesi, biyohidrojen üretim çalışmalarının devamlılığını sağlayan en önemli etmenlerdendir. Literatürde, şeker, soya peyniri, kırmızı et, nişasta fabrikalarının atıkları ve yiyecek atıkları, artıma çamuru, melas gibi çeşitli organik atıklardan hidrojen üretimi üzerine sayısız çalışma yapılmıştır (Kapdan ve Kargı, 2006). Mikro algal kültürlerin hidrojen üretiminde biyokütle olarak kullanıldığı çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır (Kawaguchi vd., 2001). Bunlar da genellikle fotofermantasyon ile hidrojen üretimine yoğunlaşmıştır.

## 2.4 Mikro algal Kültürlerin Atık Yönetiminde Kullanımı

Mikro algal kültürler atık yönetimde çok farklı amaçlar için kullanılabilir. Besiyer madde, organik kirletici, patojen, ağır metal ve diğer endüstriyel kirleticilerin giderimi buna örnek olarak verilebilir (Oswald 1988; Chevalier, vd. 2002; Munoz vd., 2004; Safonova vd., 2004). Bunlara ek olarak, bu reaktörlerden kaynaklanan atık biyokütle değerli bazı kimyasal ve biyoyakıtların (biyogaz, biyoetanol, biyodizel, vd.) eldesinde hammadde olarak kullanılır. Havalandırma ihtiyacını azalttığı için fotosentetik oksijen üretimi mikro alglerin diğer kullanım alanlarından birisidir. Bu yaklaşım özellikle aerobik olarak arıtılması gereken ve uçucu özelliğe sahip olduğu için mekanik havalandırma esnasında uçan tehlikeli kirleticilerin giderimi için çok caziptir (Munoz ve Guieysse, 2006). Ayrıca, mikro algal kültürler çeşitli endüstriyel kirleticilerin yanı sıra zeytinyağı, kâğıt, demir-çelik ve büyükbaş hayvan üretiminden kaynaklanan atık suların arıtımında kullanılabilir (Abeliovich ve Weisman, 1978; Narro, 1987; Yun vd., 1997; Semple vd., 1999; Pinto vd., 2002; Tarlan vd., 2002; Lima vd., 2003; Pinto vd., 2003; Chojnacka vd., 2005; Woertz vd., 2009).

Günümüze kadar mikro algal kültürlerin atık sularda besiyer madde, organik kirleticiler ve ağır metallerin gideriminde kullanımı üzerine sayısız çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar atık suların kaynağına, karakterizasyonuna, algal kültürlerin çeşitliliğine ve kirleticilerin giderimine göre farklılık göstermektedir. Mikro algal kültürler ile atık su arıtımına yönelik çalışmalar ve uygulamalar özellikle azot ve fosfor giderimi konularına yoğunlaşmıştır (Yun vd., 1997; Semple vd., 1999; Pinto vd., 2002; Chojnacka vd., 2005; Woertz vd., 2009; Kim vd., 2010).

ABD'deki bir atık su arıtma tesisinde (Mill Creek Plant, Cincinnati, Ohio), *Chlorella Vulgaris* türünün amonyak formundaki nitrojen iyonlarının giderilmesi üzerine çalışılmıştır. Arıtma tesisinden ayrılan arıtılmış suda yüksek oranda azot (7,7 mg/L NH<sub>3</sub>) ve toplam inorganik karbon (58,6 mg/L) tespit edilmiştir. *Chlorella Vulgaris* kapalı kesikli bir reaktörde bu atık su ile yetiştirildiğinde, nitrojen konsantrasyonunun yarısının 48 saatlik zaman dilimi içerisinde

hızlı bir şekilde azaldığı görülmüştür. Buna paralel olarak toplam inorganik karbon konsantrasyonu da azalmıştır. Bu besiyerlerin atık sudan giderimi sırasında, toplam biyokütlerde de artış olmuştur. Bu süreçte elde edilen mikro algal biyokütlenin biyoyakıt elde edilmesinde ideal bir kaynak olduğunu vurgulanmıştır (Kim vd., 2010).

Bir diğer benzer çalışmada da evsel atık suyun (San Luis Obispo, California) arıtımı sırasında besiyer giderimi ile mikro algal kültürlerin yetiştirilmesi ve biyoyakıt için mikro algal kültürlerde lipid üretimi potansiyeli araştırılmıştır. Bu çalışmada diğerlerinden farklı olarak tek bir kültür değil, birçok mikro algal kültürün karışımı kullanılmıştır. Aynı zamanda bu çoklu kültür atık su arıtma tesisinin stabilizasyon tankından alınmış ve içerdiği türler mikroskopla belirlenmiştir. Atık suda bulunan mikro alg türleri *Actinastrum*, *Scenedesmus*, *Chlorella*, *Spirogyra*, *Nitzschia*, *Micractinium*, *Golenkinia*, *Chlorococcum*, *Closterium*, *Euglena* olarak bulunmuştur. Bu çalışmada evsel atık su 3 gün süreyle yarı kesikli reaktörde arıtılmış ve azot (39 mg/L NH<sub>3</sub>) ve fosfor (2,1 mg/L) iyonlarında yüzde 99 oranında azalma tespit edilmiştir. Aynı zamanda bu reaktörler karbondioksit gazı ile de beslenmiştir (Woertz vd.,2009).

Mikro algal kültürler endüstriyel atık suların arıtımı için de kullanılmaktadır. Demir-çelik fabrikasından çıkan atık sudaki yüksek oranda amonyağın giderimi için birçok çalışmada görüldüğü gibi yine *Chlorella Vulgaris* türü kullanılmıştır. Mikro algal kültürün atık suya ve karbondioksit beslemesine adaptasyonu yapıldıktan sonra, mikro algal kültür fotobiyoreaktörde demir-çelik fabrikasından gelen atık su ile beslenmiştir. Demir-çelik fabrikasından gelen atık suda yeterli miktarda fosfor bulunmadığı için reaktörlere fosfor beslemesi yapılmıştır. Aynı zamanda reaktörler demir-çelik fabrikasının baca gazı ile beslenerek mikro algal kültür için karbondioksit kaynağı oluşturulmuştur. Çalışmanın sonucunda atık sudaki amonyak konsantrasyonunda % 92 oranında azalma görülmüştür (Yun vd.,1997) .

## 2.5 Alg Büyütülmesinde Kullanılan Fotobiyoreaktörler

Alglerin büyütülmesi hem açık hem de kapalı sistemler ile sağlanabilir. Fotobiyoreaktörler (FBR) fototrofik mikroorganizmaların üretimi için kullanılan sistemlerdir (Yılmaz, 2006). Kapalı sistem fotobiyoreaktörler algler için gerekli besinleri, suyu, ideal sıcaklığı, ışığı, pH seviyesini ve karıştırma düzenini sağlayarak yüksek yoğunluklu biyokütle elde edilmesine olanak sağlar. Geliştirilen farklı geometriler ve işletme metotları yerel ve ekonomik koşullara ve üretilecek ürüne bağlıdır (Posten, 2009).

Mikro alglerin fotobiyoreaktörlerde büyütülmesinin yüksek yatırım maliyeti ve sterilizasyon esnasında karşılaşılan teknik zorluklar gibi sınırlamaları olsa da, fotobiyoreaktörlerin şu avantajları vardır: Kontrollü şartlarda yüksek verimlilik, yüksek yüzey hacim oranı, gaz transferi kontrolü, buharlaşmada azalma, eşit sıcaklık dağılımı, dış kaynaklı kirlenmelere karşı daha iyi koruma, yer tasarrufu ve daha az kontaminasyon (Pulz, 2001; Yılmaz, 2006).

Daha yüksek performanslı fotobiyoreaktörler geliştirmek için aşağıdaki koşullar sağlanmalıdır:

1. Reaktörün ışık almayan parçalarının hacmi minimize edilmelidir.
2. Kültür yüzeyinin eşit bir şekilde aydınlatılması sağlanmalıdır.
3. Karbondioksit ve oksijenin hızlı bir şekilde kütle transferi gerçekleştirilmelidir.
4. Fotobiyoreaktörlerin mekanik temizliği ve sterilizasyonu reaktörleri sık sık kapatarak yapılmalıdır.
5. Yüksek kütle transfer oranı yakalanmalıdır.
6. Kütle transferi ve aydınlatma için gerekli olan enerji tüketimi azaltılmalıdır.

Işık penetrasyonu, gaz enjeksiyonu ve karışma mikro alglerin büyümesini etkileyen ana faktörlerdir.

Işık Penetrasyonu: Fotobiyoreaktör içi aydınlatma biyokütle kompozisyonunu, büyüme hızını ve ürün oluşumunu etkiler (Bitog vd., 2011).

Gaz Enjeksiyonu: Fotobiyoreaktörlerde alglerin fotosentez yapabilmeleri için karbondioksit ile beslenmesi ve üretilen oksijenin ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Kültürlerin CO<sub>2</sub> ihtiyacı biyokütlenin karbon içeriğine bağlı olarak, stokiyometri ile hesaplanabilir. Bu ihtiyaç genellikle karbondioksitçe zenginleştirilmiş gaz kabarcıkları ile sağlanır (Posten, 2009). Fotobiyoreaktörlere CO<sub>2</sub> içeriği yüksek gaz verilmesi alglere karbondioksit sağlamanın yanı sıra, oksijenin ortamdaki uzaklaştırılmasına ve karışıma da yardımcı olur (Bitog vd., 2011). Bu süreçte kullanılan gaz genelde %5-10 oranında CO<sub>2</sub> içerir (Zhang vd., 2002).

Karışma: Karışma ışık yoğunluğu dağılımı, karbondioksit transferi ve eşit pH dağılımını sağlamada önemli bir rol oynar. Ayrıca, karışma alglerin çökmesini ve reaktör duvarında alg üremesini engellemek için gereklidir. Bunların yanında, karışma ile bütün algler ışığa ve besine eşit bir şekilde maruz bırakılırken, hava ile ortam arasındaki gaz değişimi de iyileştirilir

(Carvalho vd., 2006; Kommareddy ve Anderson, 2005).

Fotobiyoreaktörler kabarcık kolonu, hava taşımalı, karıştırmalı ve devinimsiz reaktörler de dâhil olmak üzere çeşitli tiplerde olabilir. Yaygın olarak kullanılan fotobiyoreaktörler düz plakalı, tübüler ve dikey kolon reaktörleridir.

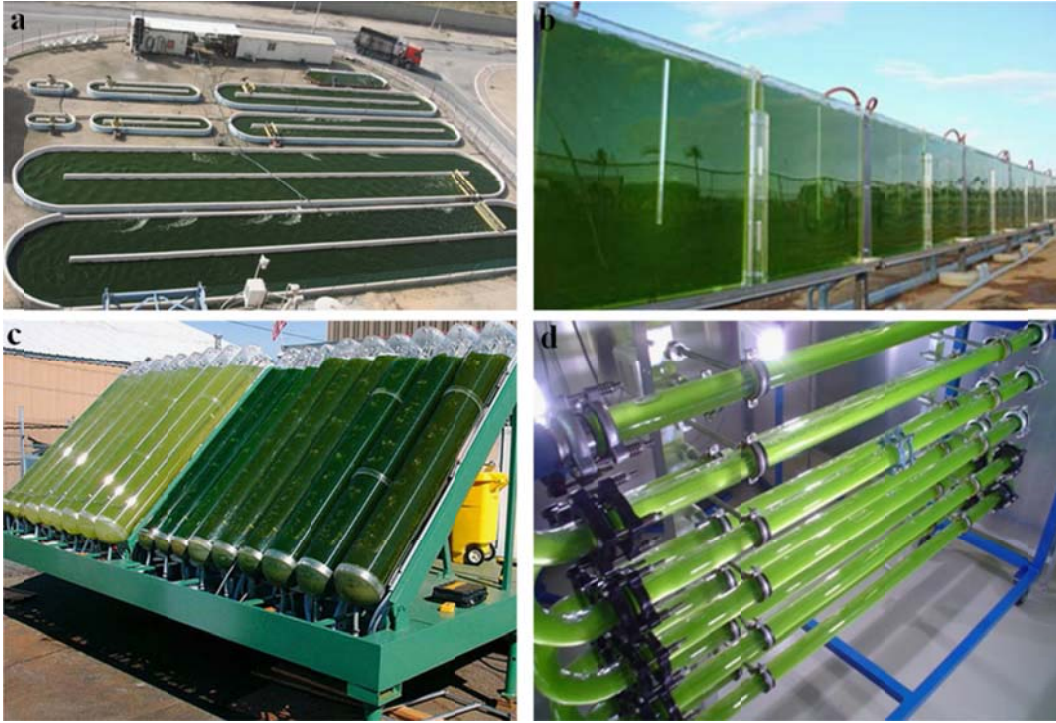
Düz Plakalı Fotobiyoreaktör: Düz plakalı fotobiyoreaktörler geniş aydınlatma yüzey alanı sayesinde fotosentetik mikroorganizmaların yetiştirilmesinde dikkatleri üzerine çekmiştir (Yılmaz, 2006). Düz plakalı fotobiyoreaktörler güneş ışığı enerjisinden maksimum düzeyde yararlanabilmek için saydam malzemelerden yapılır (Ugwu vd., 2008). Kültür sıcaklığı kontrolü ve ölçek büyütmede zorluklarla karşılaşılmasına ve bazı alg türleri için hidrodinamik stres olasılığı olmasına rağmen, düz plakalı fotobiyoreaktörlerin kullanımı pek çok avantaja sahiptir. Bunlar arasında geniş aydınlatma yüzey alanı, açık havada yetiştirilen kültürlere uygunluğu, yüksek biyokütle üretkenliği ve fotosentez verimliliği, düşük maliyetli olması, kolay temizlenebilmesi ve düşük oksijen birikiminin gözlenmesi sayılabilir (Yılmaz, 2006).

Tübüler Fotobiyoreaktör: Tübüler fotobiyoreaktörler geniş aydınlatma yüzey alanı, yüksek biyokütle üretkenliği ve düşük maliyetli olması sayesinde açık hava kültürleri için en uygun olan fotobiyoreaktörlerden biridir. Diğer yandan, kütle transferi bu reaktörlerde çok yüksek değildir. Bunların yanında, tübüler reaktörlerin geniş arazi gereksinimi vardır (Ugwu vd., 2008). Bu reaktörlerde yüksek çözünmüş oksijen seviyesine kolayca ulaşılır fakat sıcaklık kontrolü zordur (Molina vd., 2001). Tübüler fotobiyoreaktörler yatay/kıvrımlı (Molina vd., 2001), yataya yakın (Tredici ve Chini Zittelli, 1998), dikey (Pirt vd., 1983), koni şeklinde (Watanabe ve Saiki, 1997) ve eğimli (Lee ve Low, 1991; Ugwu vd., 2002) şekillerde olabilir.

Dikey Kolon Fotobiyoreaktör: Dikey kolon fotobiyoreaktörler kompakt, düşük maliyetli ve işletmesi kolay reaktörlerdir (Sánchez Mirón vd., 2002). Buna ek olarak, yüksek kütle transferi, düşük enerji tüketimi, yüksek ölçeklenebilirlik potansiyeli, etkili karışma, kolay sterilizasyon ve düşük foto-inhibisyon ve foto-oksidasyon potansiyeli dikey kolon fotobiyoreaktörlerin temel avantajlarıdır. Diğer yandan, dar aydınlatma yüzey alanı ve yapımı için gereken malzemenin niteliği bu fotobiyoreaktörlerin kısıtlamaları arasında sayılabilir (Ugwu vd., 2008). Şekil 1’de yukarıda özetlenen fotobiyoreaktörlerden bazıları gösterilmiştir.

Fotobiyoreaktörlerin birçoğu laboratuvar ortamında kolayca işletilirken, sadece bazıları pilot ölçeğe başarılı bir şekilde taşınabilmiştir. Örneğin, kabarcık kolonu ve düz plakalı reaktörler laboratuvar koşullarında kullanılırken, dikey tübüler reaktörler pilot ölçekte de mevcuttur.

Kültür kompartımanlarının boyu, yüksekliği, çapı ve sayısı artırılarak fotobiyoreaktörlerin ölçeği büyütülebilir (Ugwu vd., 2008). Tübüleri fotobiyoreaktörde Őeffaf boru biçimindeki reaktörler büyük ölçekli olarak geliştirilebilir. Biyoreaktörler farklı Şekillerde tasarlanarak yani boru Őeklindeki Őeffaf tüpler uzunlamasına sayıları arttırılarak daha büyük ölçekli sistemler inşa edilebilir. Şu an için sadece tübüler reaktörlerin ticari kullanımını söz konudur. Ticari ölçekli mikro alg üretimi için genellikle tübüler fotobiyoreaktörlerin tercih edilmesinin nedenleri üretimin kontrol altında tutulabilmesi, üretimi önceden tahmin edebilme, yer-işçilik bakımından ekonomik yararlar sağlama Şeklinde sıralanabilir (Yılmaz, 2006).



Şekil 1. Alg yetiştirmek için kullanılan fotobiyoreaktörler: (a)yarış pisti, (b)düz plakalı, (c)eğimli tübüler, (d)yatay/sürekli (Bitog vd., 2011)





### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1 Mikrobiyel Kültürler

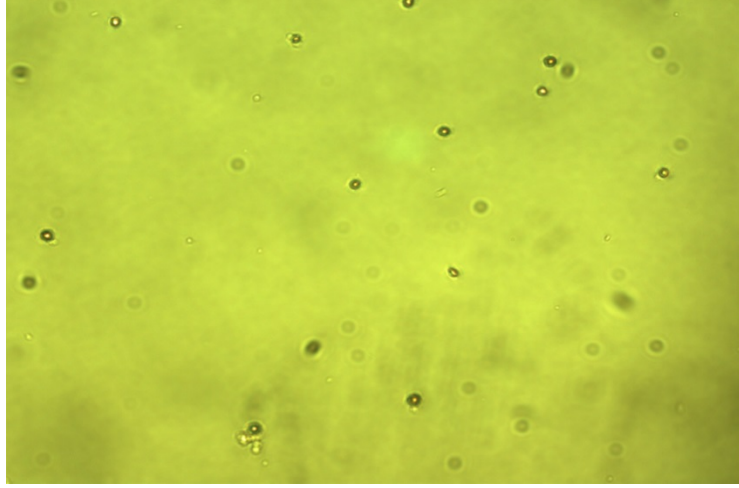
##### 3.1.1 Kültürlerin Temini

Saf Kültür: Saf *Chlorella Vulgaris* (CCAP 211/11B) aksenik mikro alg kültürü Culture Collection Algae and Protozoa (CCAP)'den (İngiltere) temin edilmiştir. Saf kültürün çalışmamız boyunca laboratuarda canlı olarak kontamine olmadan saklanabilmesini sağlamak için satın alınan saf stok kültür steril koşullarda 3N-BBM+V besi solüsyonu kullanılarak çoğaltılmıştır. Stok kültür miktarını artırma işlemi CCAP tarafından belirtildiği gibi 2-5 mL alg kültürüne 50 mL steril besi ortamının karıştırılması şeklinde yapılmıştır. Stok kültürler güneş alan yerlerde muhafaza edilerek, belli zaman aralıklarında yeni hazırlanan steril besi ortamına transfer edilmiştir. Paralel olarak, çalışmamızın N ve P giderimi için kullanacağı alglerin büyütülmesi amacıyla kesikli reaktörler hazırlanmış ve reaktörler sürekli havalandırmanın (0,5 L hava/dakika) yapıldığı aydınlık-karanlık fazlarının dönüşümlü olduğu koşullarda çalıştırılmıştır. Aydınlatma için beyaz flüoresan ışığı (200  $\mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$  PAR) kullanılmıştır. Bu reaktörlere belli aralıklarla (~15 gün) taze hazırlanmış steril besi solüsyonu verilmiştir.

Doğal (Karışık) Kültür: Doğal kültür Karabük ilinden geçen Araç Çayı'nın Karabük Üniversitesi kampüs girişinden alınmış, karanlık ortamda laboratuara getirildikten sonra genel olarak alglerin yetiştirilmesi için kullanımı uygun olan 3N-BBM+V besi ortamı ile çoğaltılarak beyaz flüoresan ışığı altında ortalama 25°C sıcaklıkta büyütülmüştür (Andersan, 2005).

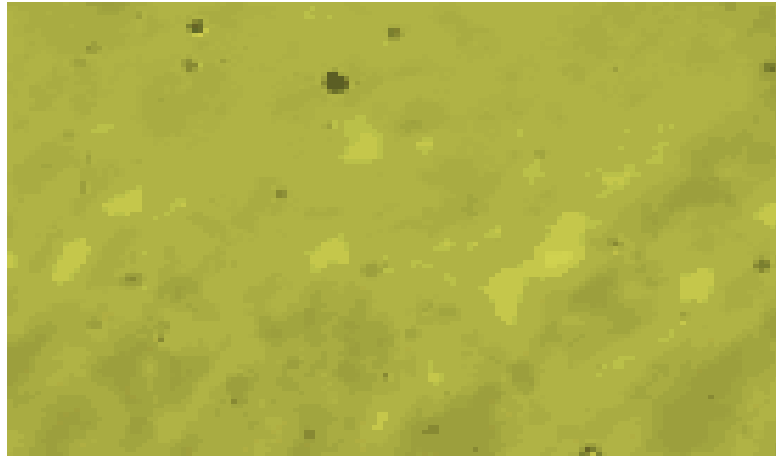
##### 3.1.2 Kültür Karakterizasyonu

Saf Kültür: Saf alg kültürünün karakterizasyonu ve hücre sayımı Orta Doğu Teknik Üniversitesi Biyoloji Bölümü Limnoloji Laboratuvarı'nda bulunan inverted mikroskop (Automated Inverted Microscope for Life Science Research Leica, DMI4000 B) ile yapılmıştır. Kültürden alınan örnekte mikroskop altında 34 farklı alanda sayım yapılmıştır. Sonuçlar *Chlorella Vulgarisin* yoğun olarak bulunduğunu, ancak çok az ölü bitki hücrelere ve sadece bir alanda azotobakter (3 adet) olduğu tahmin edilen hücrelere rastlandığını göstermiştir. Saf kültürün mikroskop altındaki görünümü Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Saf kültürde bulunan *Chlorella Vulgaris* hücrelerinin 63x objektif altında görünümü

Doğal (Karışık) Kültür: Temin edilen ve 3N-BBM+V besi ortamında çoğaltılan doğal (karışık) kültürün karakterizasyonu ve sayımı saf kültürde olduğu gibi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Biyoloji Bölümü Limnoloji Laboratuvarında inverted mikroskop (Automated Inverted Microscope for Life Science Research Leica, DMI4000 B) ile yapılmıştır. Kültürden alınan örnekte mikroskop altında 34 farklı alanda sayım yapılmıştır. Gözlemler sonucu kültürde yüksek oranda *Chlorella Vulgaris* türü mikro alg olduğu tahmin edilmektedir (Şekil 3).



Şekil 3. Doğal Kültürün 63x objektif altında görünümü

### 3.2 Besiyer Çözelti

Hem doğal kültür hem de saf *Chlorella Vulgaris* kültürü için 3 kat nitrojen ve vitaminlerle zenginleştirilmiş Bold basal besiyer (3-Fold Nitrogen and Vitamins (3N BBM + V)) çözelti kullanılmıştır (Andersen, 2005). Bu besiyer çözeltinin kullanımı CCAP tarafından önerilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Besiyer (3N-BBM+V) çözeltinin kompozisyonu

İçerik	Konsantrasyon (mg/L)	İçerik	Konsantrasyon (mg/L)
NaNO <sub>3</sub>	0,75	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	5,84x10 <sup>-4</sup>
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,025	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	2,46x10 <sup>-4</sup>
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,075	ZnCl <sub>2</sub>	3,0x10 <sup>-5</sup>
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,075	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1,2x10 <sup>-5</sup>
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,175	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	2,4x10 <sup>-5</sup>
NaCl	0,025	Vitamin B1	1,2 x10 <sup>-3</sup>
Na <sub>2</sub> EDTA	4,5 x10 <sup>-3</sup>	Vitamin B12	1 x10 <sup>-5</sup>

### 3.3 Atık su Karakterizasyonu

#### 3.3.1 Evsel Atık su

Projede kullanılan evsel atık su Ankara Tatlar Atık su Arıtma Tesisinin ön çökeltme ve son çökeltme tankı çıkışlarından alınmıştır. Projenin çeşitli dönemlerinde laboratuara getirilen atık su numunelerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 2-5'de verilmiştir.

Ayrıca saf kültürün atık suda çoğaltılmasına atık suda bulunan mikroorganizmaların etkisi, alglerin otoklavlanmış atık suda büyütülmesi ve otoklavlanmamış atık suda büyütülmesi ile karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Bu nedenle ön ve son çökeltme tankları çıkış suyunun analizi otoklavlandıktan sonra da yapılmıştır. Sonuçlar da Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Ankara Tatlar atık su arıtma tesisi ön ve son çökeltme tankı çıkış suları analiz sonuçları (1. Gelişme Raporu Dönemi)

	Ön çökeltme tankı çıkışı	Otoklavlanmış ön çökeltme tankı çıkışı	Son çökeltme tankı çıkışı	Otoklavlanmış son çökeltme tankı çıkışı
TKM (mg/L)	868,9	908,9	733,3	740,0
TAN* (mg/L)	20,5	14,9	59,7	20,5
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> P (mg/L)	6,3	13,3	5,6	6,2

\*TAN: toplam amonyum azotu (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N + NH<sub>3</sub>-N)

2. ve 3. Gelişme Raporu Dönemlerinde işletilen reaktörlerin beslenmesinde kullanılan atık suların detaylı karakterizasyonu Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Ankara Tatlar atık su arıtma tesisi ön çökeltme tankı çıkış suyu karakterizasyon sonuçları

Ölçülen Parametreler	Değerler (mg/L)	
	2. Gelişme Raporu Dönemi	3. Gelişme Raporu Dönemi
Toplam Katı Madde (TKM)	802,2 ± 3,85	413 ± 17
Toplam Askıda Katı Madde (TAKM)	311,0 ± 10,0	-
Toplam Uçucu Katı Madde (TUKM)	226,7 ± 7,6	269 ± 17
Toplam Askıda Uçucu Katı Madde (TUAKM)	185,0 ± 4,4	-
Toplam KOİ	367,1 ± 2,8	254,0 ± 2,5
Çözülmüş KOİ	78,3 ± 3,0	78,5 ± 0,3
Amonyak Azotu	33,6 ± 2,8	-
Nitrat Azotu	0,3 ± 0	< 0,1
Nitrit Azotu	-	< 0,01
Toplam Azot	-	42,1 ± 2,1
Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)	-	42,0 ± 5,9
Toplam Amonyum Azotu (TAN)	-	30,5 ± 1,2
Organik Azot	-	11,5
Orto-fosfat	3,00 ± 0,05	4,9 ± 0,3
Klorofil-a	0	-
pH	-	7,95

2. Gelişme Raporu Döneminde Açık Havuz Fotobiyoreaktörü (AHF) ile yapılan çalışmalarda kullanılan evsel atık su dört farklı günde toplanmıştır ve reaktör azot ve fosfor giderimi için çalıştırılacağından bu analizlerde sadece bu parametrelerin ölçümü yapılmıştır. Atık su karakterizasyonları -kronolojik sıra göz önünde tutularak- Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Ankara Tatlar atık su arıtma tesisi ön çökeltme tankı çıkış suları analiz sonuçları (2. Gelişme Raporu Dönemi)

Parametreler	Atık su Temin Tarihi							
	31.12.2012		01.02.2013		01.04.2013		16.04.2013	
	Ort.	% Std Sapma	Ort.	% Std Sapma	Ort.	% Std Sapma	Ort.	% Std Sapma
TAN (NH <sub>4</sub> -N+NH <sub>3</sub> -N) (mg/L)	28,7	0,83	25,1	1,22	31,9	4,23	20,6	0,83
NO <sub>3</sub> – N (mg/L)	4,4	4,81	–*	–*	–*	–*	2,3	4,50
PO <sub>4</sub> – P (mg/L)	4,2	0,12	2,6	3,01	5,4	0,34	5,02	1,66

\*NO<sub>3</sub> – N konsantrasyonu ölçüm aralığı dışındadır.

5. Gelişme Raporu Döneminde işletilen yarı sürekli reaktörü beslemek için kullanılan atık suyun karakterizasyonu Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 5. Yarı sürekli havuz fotobiyoreaktörü beslemede kullanılan evsel atık suyun karakterizasyonu

Bileşenler (mg/L)	TAN	NO <sub>3</sub> -N	PO <sub>4</sub> -P	TN	tKOİ	çKOİ	Besleme döngüsü #
1. numune	25,1 ± 1,01	< 0,1	4,91 ± 0,03	29,4 ± 0,82	351,1 ± 2,81	82,2 ± 0,0	1
2. numune	31,9 ± 1,32	< 0,1	5,3922 ± 0,02	36,9 ± 0,66	368,4 ± 7,96	84,95 ± 1,06	2-4
3. numune	28,8 ± 0,23	2,3 ± 0,08	1,8678 ± 0,01	35,1 ± 1,79	337,2 ± 1,39	73,0 ± 1,34	5-11
4. numune	20,6 ± 0,18	4,4 ± 0,12	1,5 ± 0,01	23,9 ± 1,24	253,2 ± 8,44	65,5 ± 1,99	12-16
5. numune	20,8 ± 0,41	1,5 ± 0,06	1,79 ± 0,0	25,3 ± 1,24	266,6 ± 4,29	67,1 ± 0,28	16-18

TAN: Toplam amonyum azotu, NO<sub>3</sub>-N: Nitrat azotu, PO<sub>4</sub>-P :Fosfat fosforu, TN: Toplam azot, tKOİ: Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı, çKOİ: Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı

### 3.3.2 Kardemir Demir-Çelik Endüstrisi Atık suyu

Kardemir A.Ş. bünyesinde pek çok proses bulunmaktadır. Fabrikada bulunan koklaştırma, dökümhane, yüksek fırınlar, elektrofiltreler ve cüruf söndürme üniteleri önemli miktarlarda atık su üretmektedir. Fabrika Soğanlı Çayı’na paralel olarak büyümüştür. Atık suyun nihai bertarafı için Soğanlı Çayı alıcı ortam olarak kullanılmaktadır.

Fabrikada farklı kaynaklardan gelen atık su ana kanalda toplanmakta ve sonrasında durultma havuzundan geçerek Soğanlı Çayı'na verilmektedir (T.C. Karabük Valiliği, 2012). Projemiz kapsamında algerin büyütülmesi için kullanılacak olan atık suyun N ve P açısından zengin olması ve algerin büyümesini inhibe edecek kimyasalların bulunmaması gerektiğinden, fabrikada ana kanalda toplanan atık su yerine diğer proseslerden kaynaklanan atık suların kullanılması konusunda araştırmalar yapılmıştır.

Kardemir çelikhane, haddehane ürünlerine ek olarak kok ürünleri üretmekte ve fabrikada farklı atık su deşarj noktaları bulunmaktadır. Fabrikanın üretim planlarına göre değişen atık su miktarı ve özellikleri ana çıkış noktasından Soğanlı Çayı'na deşarj edilen atık suyun karakterizasyonunu belirlemektedir. Koklaştırma ünitesinin çalıştırıldığı dönemde atık su çok yüksek miktarlarda TAN (toplam amonyum azotu) içermekteyken, kok ürünlerinin üretilmediği dönemlerde TAN konsantrasyonu eser değerlere düşebilmektedir. Bu nedenle, çalışma kapsamında algerin biyokütle kompozisyonunda azotun (mol cinsinden P'un 10 kat fazlası) daha fazla bulunması gerekliliğinden yola çıkılarak, kok fabrikası atık suyunun kullanımı tercih edilmiştir. Anlık numune yöntemi ile toplanan atık suyun detaylı kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır (Tablo 6). Kok fabrikası atık suyu homojen bir yapıda olduğu için analiz öncesinde herhangi bir ön işleminden geçirilmemiş ve çalışmamız boyunca 0°C'de ve karanlık ortamda saklanmıştır.

Elde edilen analiz sonuçları kok fabrikası ana kanal bağlantı noktasından alınan atık suda azot konsantrasyonunun yüksek olduğunu, buna karşılık fosfor konsantrasyonunun eser miktarlarda bulunduğunu göstermektedir. Demir-çelik endüstrisi atık suyu ile yapılan bir diğer çalışmada P içeren bir kimyasal madde kullanılarak eklenmiş ve algal büyüme desteklenmiştir (Yun vd., 1997). Kok fabrikası atık suyu metal ve organik madde kirliliği olan tipik bir endüstriyel atık suyunu temsil etmektedir. Yüksek miktarda bulunan fenol nedeniyle atık su tehlikeli atık kategorisinde bulunmaktadır. Algerin ihtiyacı olan N ve P miktarlarını dengeleyebilmek amacıyla, kok fabrikası atık suyuna P eklenmesi gerekmiş ve bunun için öncelikle kimyasal bir madde kullanmak yerine, içeriği P açısından zengin olan farklı bir atık su araştırılmıştır. Bu amaçla, Ankara Tatlar Atık su Arıtma Tesisi'nde çalıştırılan birincil yoğunlaştırma tankı çıkışı atık suyunun alternatif P kaynağı olabileceğine karar verilmiş ve endüstriyel atık su ile birlikte kullanılmıştır. Birincil çamur yoğunlaştırma tankı çıkış suyundan alınan numuneler 0,3 mm gözenekli eleklerden geçirilerek büyük katı maddelerin uzaklaştırılması sağlanmış ve elekten geçen homojen yapıdaki kısım çalışma boyunca 0°C'de ve karanlık ortamda saklanmıştır. Birincil yoğunlaştırma tankı çıkış suyunda yapılan analizlerin sonuçları Tablo 7'de verilmektedir.

Tablo 6. Kardemir kok fabrikası ana kanal bağlantı noktası atık suyu kompozisyonu

Parametreler	Değer
TKM (mg/L)	8471 ± 311
TUKM (mg/L)	136 ± 4
TKM (%TUKM)	2
tKOİ (mg/L)	11827 ± 150
çKOİ (mg/L)	10225 ± 61
TN (mg/L)	3600 ± 90
TAN (mg/L)	3352 ± 78
NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	4 ± 0,2
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	<0,01
Organik-N (mg/L)	244
O.PO <sub>4</sub> -P (mg/L)	1 ± 0,1
Sülfat (mg/L) *	1509
Siyanür (mg/L) *	0,0125
Arsenik (µg/L) *	767,2
Civa (µg/L) *	3,27
Demir (µg/L) *	9,26
Kadmiyum (µg/L) *	17
Toplam Krom (µg/L) *	<1,8
Fenol (mg/L)*	950

\* Hizmet alımı yolu ile akredite bir laboratuvar da ölçtürülmüştür.

Birincil çamur yoğunlaştırma tankı çıkış suyu analiz sonuçları atık suda TAN ve O.PO<sub>4</sub>-P değerlerinin yüksek olduğunu göstermiştir. Konuyla ilgili çalışmalarda (Wang vd., 2010a; Karapınar-Kapdan ve Aslan, 2008; Boelee vd., 2012) alglerin metabolik aktiviteleri için gerekli N ve P miktarları bulgulanmış, ancak bu miktarların alg türleri ve büyütülme koşulları bazında değişiklikler gösterebileceği de belirtilmiştir. Bu nedenle endüstriyel atık su ve çamur yoğunlaştırma tankı çıkış suyu karışımının en az alglerin büyümesi için gereken optimum N/P oranını sağlaması gerekmektedir. Projemiz kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan iki farklı alg türü için uygun N/P oranının 6 (g/g) olduğu deneysel olarak bulunmuştur (bakınız Bölüm 4.7). Bu nedenle, endüstriyel atık su birincil çamur yoğunlaştırma tankı çıkış suyu ile 50X seyreltilmiş ve başlangıç N/P oranı 6 g/g olarak ayarlanmıştır.

Tablo 7. Tatlar atık su arıtma tesisi birincil çamur yoğunlaştırma tankı atık su kompozisyonu

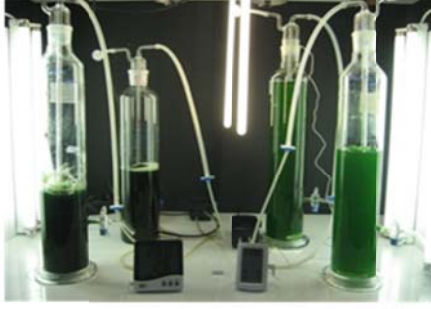
Parametre	Değer
TKM (mg/L)	880 ± 42
TUKM (mg/L)	488 ± 20
TUKM (%TKM cinsinden)	55
tKOİ (mg/L)	587 ± 3,6
çKOİ (mg/L)	328 ± 6,2
TN (mg/L)	47,2 ± 1,5
TAN (mg/L)	41,7 ± 2,1
NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	< 0,1
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	< 0,01
Organik-N (mg/L)	5,48
O.PO <sub>4</sub> -P (mg/L)	19,9 ± 0,2

### 3.4 Reaktörler

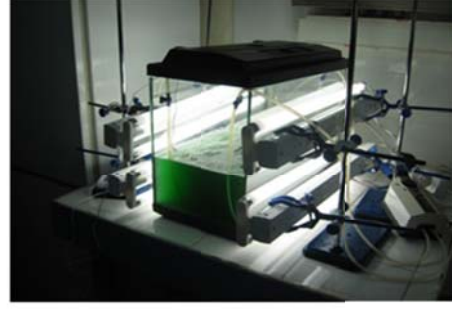
#### 3.4.1. Yarı Kesikli Kültivasyon Fotobiyoreaktörleri

*Chlorella Vulgaris* (Culture Collection Algae and Protozoa, England, CCAP 211/11B) akselik mikro alg kültürü iki paralel reaktörde (R1 ve R2) yarı kesikli reaktörlerde büyütülmüştür. Silindirik şekildeki bu reaktörlerin hacmi 3 litredir (9 cm çap ve 40 cm boy) (Şekil 4).





Kesikli ve Yarı Kesikli  
Kültivasyon  
Fotobiyoreaktörleri



Yarı Sürekli Açık Havuz  
Fotobiyoreaktör



Sürekli Fotobiyoreaktörler



Biyogaz ve Hidrojen Eldesi  
Çalışmasında Kullanılan  
Reaktörler

Şekil 4. Deneylerde kullanılan reaktörler

### 3.4.2 Kesikli Fotobiyoreaktörler

Deneyler 9 cm yarıçaplı ve 40 cm boyunda ve 3 L hacme sahip silindirik cam reaktörlerde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4).

### 3.4.3 Yarı Sürekli Açık Havuz Fotobiyoreaktör

Mikro algal biyokütleden biyogaz ve biyohidrojen elde etme potansiyelini belirlemek amacıyla yüksek miktarlarda mikro algal biyokütleye ihtiyaç vardır. Bu nedenle proje önerisinde belirtilen reaktör tiplerine ek olarak, kısa zamanda yüksek miktarda algal kültür elde etmek amacıyla Açık Havuz Fotobiyoreaktörler (AHF) de kullanılmıştır (Şekil 4). Camdan yaptırılmış olan Açık Havuz Fotobiyoreaktörün iç hacmi 40 L (25 cm x 32 cm x 50 cm), maksimum çalışma hacmi 35 L'dir. Bu reaktör 24 saat boyunca sürekli olarak aydınlatılmış ve havalandırılmıştır. Işık, sekiz adet 18 W beyaz flüoresan lamba (OSRAM, L 18W/685)

yardımları ile reaktörün iki geniş yüzeyinde ortalama  $150 \mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$  ve merkezinde  $80 \mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$  fotosentetik aktif radyasyon (PAR) şiddetinde sağlanmıştır. Bu ışık şiddeti mikro alglerin fotosentez yapabilmeleri için yeterlidir (Filali vd., 2011). Havalandırma ise  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$  boyutlarında dört adet havataşına bağlı iki adet hava pompası (RESUN Air Pump AC-9602) kullanılarak  $25 \text{ L}/\text{dakika}$  hızında sağlanmıştır. Reaktör içerisinde sıcaklık kontrolü yapılmamış olmakla birlikte,  $27,4 \pm 1,5^\circ\text{C}$  aralığında seyreden sıcaklık, kültür için gerekli olan optimum değer aralığındadır (Andersen, 2005).

#### **3.4.4 Sürekli Fotobiyoreaktörler**

Sürekli fotobiyoreaktörler (FBR)  $120 \text{ mL}$  toplam hacme sahip camdan yapılmış reaktörlerden oluşmuş ve sürekli modda iki farklı hidrolik bekleme süresi (HBS 4 ve 8 gün) ile çalıştırılmışlardır. FBR'ler sürekli olarak karıştırılmış ( $175 \text{ rpm}$ ) ve mikro algler  $200 \mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$  şiddetinde sürekli ışıklandırmaya maruz bırakılmışlardır (Şekil 4).

#### **3.4.5 Biyogaz Eldesi Çalışmasında Kullanılan Reaktörler**

FBR'lerden elde edilen katı alg biyokütlesinin (alg çamuru) anaerobik olarak bozundurulabilirliğinin mezofilik ve termofilik koşullarda araştırılması ve deney sonucunda elde edilecek anaerobik reaktör çıktılarındaki gübre potansiyelinin belirlenmesi için yarı sürekli ve sürekli reaktörler kullanılmıştır. Yarı sürekli reaktörler  $120 \text{ mL}$ 'lik cam reaktörlerde şişelerinde  $72 \text{ mL}$  efektif hacim kullanılıp,  $9000 \text{ mg}/\text{L}$  KOİ organik yük ve  $1,02 \text{ S}/\text{X}$  oranı ( $\text{g UKM besin}/\text{g UKM mikroorganizma}$ ) baz alınarak  $35^\circ\text{C}$  ve  $55^\circ\text{C}$ ' de işleme alınmıştır. Kuru alg ile beslenen sürekli reaktörler ise  $250 \text{ mL}$ 'lik serum şişelerinde  $150 \text{ mL}$  efektif hacim koşullarında,  $3000 \text{ mg}/\text{L}$  KOİ organik yük ile 10 ve 20 hidrolik bekleme sürelerinde (HBS)  $35^\circ\text{C}$ 'de 30 gün boyunca işletilmiştir. Reaktörler  $120 \text{ rpm}$ 'de sürekli olarak karıştırılmıştır (Şekil 4).

#### **3.4.6 Biyohidrojen Eldesi Çalışmasında Kullanılan Reaktörler**

Mikro algden biyohidrojen üretimi çalışmaları kapsamında 3 reaktör seti kurulmuştur. Tüm reaktörler kesikli modda işletilmiştir.

SET-1 kapsamında kullanılan 2 adet  $500 \text{ mL}$ 'lik cam reaktör  $400 \text{ mL}$ 'lik etkin hacme sahiptir. SET-2 ve SET-3 kapsamında kullanılan cam reaktörler ise  $120 \text{ mL}$ 'lik toplam hacme,  $60 \text{ mL}$ 'lik etkin hacme sahiptir (Şekil 4).

### 3.5 Analitik Yöntemler

Optik Yoğunluk: Optik yoğunluk, HACH DR-2800 Spektrofotometre ve 1 cm makroküvetler kullanılarak 685 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Ölçüm aralığı 0,1-1 olduğunda, daha yüksek optik yoğunluk değerleri için gerekli seyreltmeler yapılmıştır. Optik yoğunluk (664/665) ölçümü de yapılmış, bir başka deyişle, reaktörden alınan numunelerin 664 nm ve 665 nm dalga boylarında okunarak absorbans oranları belirlenmiştir. Bu oranın 1,0-1,7 arasında olması alg biyokütlesinin sağlıklı olarak geliştiğinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir (APHA,1998).

Toplam Katı Madde ve Toplam Uçucu Katı Madde (TKM ve TUKM): TKM ve TUKM değerleri sırasıyla Standart Method 2540 B ve 3540 E kullanılarak ölçülmüştür (APHA, 1998). Yüzde TUKM (%TKM) değeri toplam katı maddenin içerdiği uçucu katı madde miktarının yüzde olarak ifade edilmesi ile hesaplanarak bulunmuştur.

pH: pH Eutech, CyberScan, pH510 pH metre ve Sensorex, p350 pH probu kullanılarak ölçülmüştür.

Sıcaklık: Reaktörlerin sıcaklığı 9263 A Plus dijital termometre kullanılarak ölçülmüştür.

Fotosentetik Aktif Radyasyon (PAR): PAR ölçümleri için Li-Cor LI-250A ışıkölçer kullanılmıştır.

Toplam ve Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (tKOİ ve çKOİ): Toplam ve çözünmüş KOİ analizleri USA E.P.A.'in (Environment Protection Agency) mikro-KOİ metoduna göre yapılmıştır. Ölçümler Lovibond GmbH, Aqualytic, (Germany) test kiti vialleri ile gerçekleştirilmiştir. Vialer Thermoreactor'de (RD 125) 2 saat boyunca 150°C 'de ısıtılmış, soğuduktan sonra Multidirect Photometre (Lovibond, Aqualytic, Germany) ile ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Toplam Azot (TN): TN ölçümleri için test kit vialleri (Katalog Numarası: 535560, Lovibond GmbH, Aqualytic, Germany) ve Multidirect Photometre (Lovibond, Aqualytic, Germany) kullanılmıştır.



Toplam Amonyak Azotu (TAN):  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{NH}_3$  konsantrasyonlarını katlanmış olarak toplam amonyak azotu olarak ölçebilmek için numunenin pH'ı yaklaşık 7'ye ayarlanmıştır. TAN ölçümleri için test kiti vialleri (Katalog Numarası: 53600, Lovibond GmbH, Aqualytic, Germany) ve Multidirect Photometre (Lovibond, Aqualytic, Germany) kullanılmıştır.

Nitrit ve Nitrat Azotu ( $\text{NO}_3\text{-N}$  ve  $\text{NO}_2\text{-N}$ ): Nitrat azotu analizleri için nitrax test kit vialleri (Katalog No: 535580, Lovibond GmbH, Aqualytic, Germany) ve Multidirect Photometre (Lovibond, Aqualytic, Germany) kullanılmıştır. Nitrit analizleri içinse nitrit test kit vialleri (Katalog No: 512310, Lovibond GmbH, Aqualytic, Germany) ve Multidirect Photometre (Lovibond, Aqualytic, Germany) kullanılmıştır.

Orto-Fosfat ( $\text{O.P.O}_4\text{-P}$ ): Ölçümden önce numunelerin pH'ları 6 ile 7 arasına ayarlanmıştır. Fosfor ölçümleri için fosfor tabletleri (Katalog No: 515810, Lovibond GmbH, Aqualytic, Germany) ve Multidirect Photometre (Lovibond, Aqualytic, Germany) kullanılmıştır.

Klorofil-a ve Feofitin-a: Klorofil-a ve feofitin-a analizleri Standart Method 10200 H'ye göre yapılmıştır (APHA, 1998).

Elementel Analiz: Biyokütlenin kompozisyonunu belirlemek ve farklı atık sularda büyütülmelerinin kompozisyonlarında etkili olup olmadığını anlamak amacıyla kültürasyon reaktörlerinden, evsel ve endüstriyel atık suda büyütülen mikro algal biyokütlenin elementel analizi (%C, N, H ve S) ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.

Gaz Analizleri: Gaz analizleri Thermal Conductivity Detektörü (TCD) ile donatılı bir GC ünitesi (Shimadzu 8A) ile yapılmıştır. Birbirine seri bağlı iki kolonda metan ( $\text{CH}_4$ ), azot ( $\text{N}_2$ ), karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) ve oksijen ( $\text{O}_2$ ) ayrıştırılmıştır. Enjektör sıcaklığı  $50^\circ\text{C}$ , detektör sıcaklığı  $80^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulacak, taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmış ve 100kpa sabit basınçta ve  $45^\circ\text{C}$  fırın sıcaklığında çalışılmıştır.

Hidrojen ölçümü için ise TCD ile donatılı başka bir GC ünitesi (Agilent Technologies 6890N Gas Chromatograph) ile yapılmıştır. Supelco Carboxen 1010 kolonu kullanılarak azot ( $\text{N}_2$ ), karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) ve hidrojen ( $\text{H}_2$ ) ayrıştırılmıştır. Enjektör sıcaklığı  $160^\circ\text{C}$ , detektör sıcaklığı  $170^\circ\text{C}$ 'de sabit tutularak, taşıyıcı gaz olarak argon kullanılmış  $140^\circ\text{C}$  fırın sıcaklığında çalışılmıştır. Gaz numunelerinin kompozisyonu standart gaz karışım tüplerinden alınan gaz kompozisyonu ile hazırlanan kalibrasyon grafiklerine göre hesaplanmıştır (Şekil EK-A).

Uçucu Yağ Asidi (UYA) Analizleri: UYA analizleri projenin farklı aşamalarında iki ayrı yöntem kullanılarak ölçülmüştür.

Birinci yöntemde için flame ionization detector (FID) ile donatılı GC ünitesi (Shimadzu 8A, gaz analizleri için TCD ile de donatılıdır) kullanılmıştır. 0,2 µm filtre kâğıdından süzülen ve asit eklenen numuneler Nukol kolonda (Model 25326, 15 m – 0,53 mm) analiz edilmiştir. Enjektör sıcaklığı 250°C, detektör sıcaklığı 280°C’de sabit tutulmuş, taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı 2 dakika boyunca 100°C’da sabit tutulacak ve ardından 8°C/dakika’lık artışlarla 200°C’a kadar çıkarılmıştır. UYA için GC’de yapılan kalibrasyon grafiği, Şekil EK-B’de verilmiştir.

İkinci yöntemde ise UYA kompozisyonu ve derişimleri refractive index detektörü kullanan HPLC (SHIMADZU 20A) cihazı ile 10 µL numune kullanılarak ölçülmüştür. Buna göre, laktik, formik, asetik, propiyonik, izo-bütirik, bütirik ve izo-valerik asitleri analiz edilmiştir. HPLC çalışma protokolü şu şekildedir; fırın sıcaklığı 66°C; mobil faz HPLC kalitesinde 0,085 M’de sülfürik asit çözeltisi; akış hızı 0,4 mL/dakika. Numunelerdeki UYA derişimleri, standart asit karışım solüsyonu ile hazırlanan kalibrasyon grafiklerine göre hesaplanmıştır (Şekil EK-C). Toplam UYA (tUYA) derişimi, her bir asit derişiminin moleküler ağırlığına bölünmesi ve ardından asetik asidin moleküler ağırlığıyla çarpılması ile hesaplanmıştır. Tüm asitlerin (formik, asetik, propiyonik, izo-bütirik, bütirik ve izo-valerik), asetik asit (HAc) cinsinden eşdeğer derişimlerinin toplamı tUYA derişimini vermektedir.

Toplam Hücre: Toplam hücre miktarı, toplam hücre sayısı ve toplam hücre hacmi şeklinde iki farklı şekilde ifade edilmiştir. Hücre sayımı Orta Doğu Teknik Üniversitesi Biyoloji Bölümü Limnoloji Laboratuvarı’nda bulunan inverted mikroskop (Automated Inverted Microscope for Life Science Research Leica, DMI4000 B) ile yapılmıştır.

Fenol ve ağır metal analizleri: Düzen Laboratuvarından hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır.

Gübre Analizleri: Fotobiyoreaktörlerden elde edilmiş alg biyokütlesi (alg çamur) ile beslenen yarı sürekli reaktörlerin işletimi sonlandırıldığında, numuneler gübre analizleri için Düzen Laboratuvarı’na yollanmıştır. Organik Gübreler Yönetmeliği gereğince anaerobik fermentasyon sonucu elde edilen ürünün gübre değerinin belirlenmesi için ağır metal (Zn, Cu, Sn, Cd, Ni, Pb, Hg, Cr), organik madde, toplam azot, organik azot, suda çözünür potasyum oksit (K<sub>2</sub>O), toplam humik ve fulvik asit, toplam fosfor pentaoksit (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) analizleri yaptırılmıştır.

### 3.6 Deneysel Yöntemler

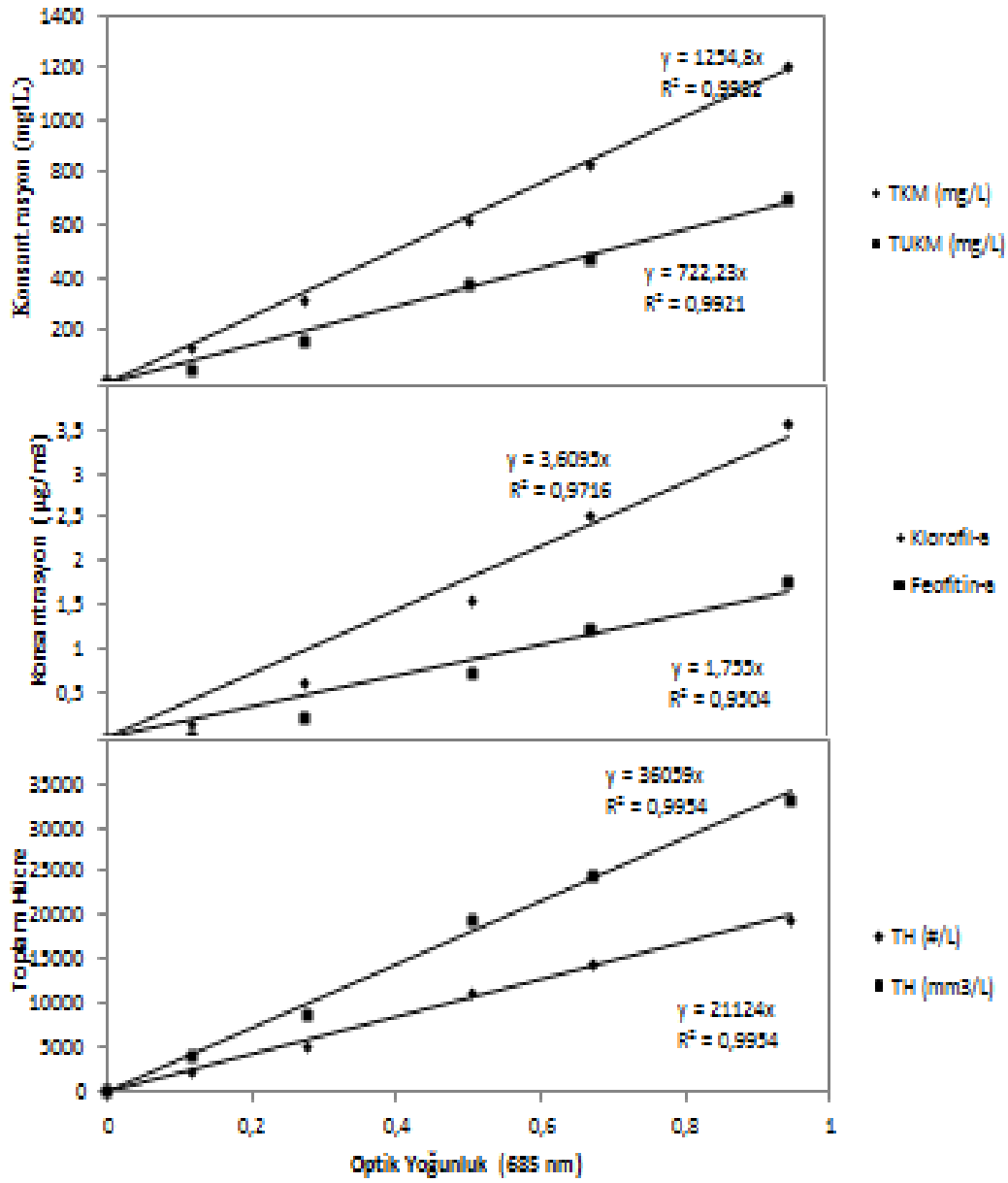
#### 3.6.1 Yarı Kesikli Kültivasyon Reaktörleri

Kullanılan reaktörlerin (R1 ve R2) hidrolik bekletme süreleri (HBS) 10 gün olup, reaktörlerin boşaltımı ve beslenmesi gündüz döngüsü bitiminde yapılmıştır. Bu reaktörler CCAP (Culture Collection Algae and Protozoa, England) tarafından önerilen Bold basal besiyer (3N-BBM+V) çözelti ile beslenmiştir.

Reaktörler 16 saat gündüz, 8 saat gece döngüsünde çalıştırılmıştır. Reaktörlere 16 saat süren gündüz döngüsünde flüoresan lambalar aracılığıyla literatürdeki değerlere uygun olarak ortalama 200  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$  fotosentetik aktif radyasyon (PAR) şiddetinde ışık sağlanmıştır. Işık şiddeti Li-cor marka Li-250A light meter model ışık ölçer ile ölçülmüştür. İki reaktöre de gündüz döngüsü boyunca akvaryum pompası (RESUN Air Pump AC-9602) ile 1,07 L/dakika hava kültürlerin kontamine olmaması için 0,2  $\mu\text{m}$ 'lik filtreden (Hidroforbic Minisart Syringe Filter) geçirildikten sonra verilmiş ve ayrıca reaktörlerin gaz çıkışı noktasında, yine kontaminasyonu önlemek amacıyla, 0,2  $\mu\text{m}$ 'lik filtre kullanılmıştır.

Reaktörlerde optik yoğunluk, pH, çözülmüş oksijen konsantrasyonu, sıcaklık değerleri her gün izlenmiş, nitrat ve orto-fosfor konsantrasyonları ise belli aralıklarla ölçülmüştür. Dört HBS boyunca pH ve sıcaklık ayarlaması yapılmamış, sistem mümkün olan en az müdahale ile işletilmeye çalışılmıştır. Bu süre sonunda sistem dengesinin bozulduğu gözlenmiş ve ortaya çıkan yan ürünlerin pH'ı artırmasının sonucu alg üremesinin olumsuz etkilendiği düşünülmüştür. *Chlorella vulgaris*'in büyümesi için en uygun pH 6,5-7,0'dır (Wang vd., 2010c). Gece döngüsünde solunumun artmasıyla CO<sub>2</sub> çıkışındaki artış sonucu pH'ın düşeceği göz önüne alınarak (Granum ve Myklestad, 2002), reaktör pH'sı 7,5'e ayarlanmıştır.

Reaktörlerin kararlı durumda (ölçülen parametrelerde standart sapmanın %5'den az olması durumu), çalıştığı dönemde toplanan çıkış sularında büyüme izleme parametrelerinin birbiriyle korelasyonu yapılmıştır. Büyüme parametreleri optik yoğunluk, toplam katı madde (TKM), toplam uçucu katı madde (TUKM), klorofil-a, feofitin-a ve toplam hücre (TH) miktarıdır. Büyüme parametreleri ölçümü laboratuvar koşullarında kolay ve hızlı olan optik yoğunluk ile korale edilmiştir (Şekil 5). Belirli zamanlarda yapılan ölçümlerle hesaplanan değerlerin uyumu kontrol edilmiştir.



Şekil 5. Algal büyüme izleme parametrelerinin optik yoğunluk ile korelasyonu

### 3.6.2 Kesikli Reaktör Deneyleri

Kesikli reaktör deneylerinde iki farklı çalışma yapılmıştır. Evsel atık suda N ve P gideriminin sürekli reaktörlerde gerçekleştirilmesine ön hazırlık niteliğindeki bu çalışmalarda, evsel atık su kullanılmış ve sistemde zamana bağlı olarak çözülmüş N ve P giderimi izlenmiştir.

Deneyler 9 cm yarıçaplı ve 40 cm boyunda 3 L'lik reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Reaktörler 16 saatlik gündüz döngüleri boyunca akvaryum pompası (RESUN Air Pump AC-9602) kullanılarak 0,65 L/dakika hava ile beslenmiştir. Ortalama 200  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$  fotosentetik radyasyon (PAR) flüoresan lambalar aracılığıyla sağlanmıştır.

Birinci Kesikli Reaktör Deneyi: Çalışmanın bu bölümünde C1 ve KR1 olmak üzere aktif hacimleri 3 L olan iki kesikli reaktör paralel olarak çalıştırılmıştır. Reaktörlere verilen havanın sisteme giriş ve çıkış noktalarında filtre kullanılmamıştır. KR1 reaktörü, kültürasyon reaktörü R1'den temin edilen 750 mL kararlı durumda mikro alg kültürü ve 2250 mL atık su kullanılarak çalıştırılmıştır. C1 reaktörü kontrol reaktörü olarak tasarlanmış ve 750 mL otoklavlanmış besiyer çözelti ve 2250 mL atık su ile hazırlanmıştır. Atık suyun aşılana alg kültürüne oranı 3:1'dir (Tablo 8).

Tablo 8. Birinci kesikli reaktör işletim koşulları

	Alg Kültürü	Besiyer Çözelti	Atık su	Havalandırma
C1	-	750 mL	2250 mL	0,65 L/dk
KR1	750 mL	-	2250 mL	0,65 L/dk

Reaktörler 7 gün boyunca çalıştırılmış ve belli aralıklarla (2 gün) optik yoğunluk (685 nm), toplam askıda katı madde (TAKM), toplam askıda uçucu katı madde (TUAKM), çözülmüş KOİ, toplam KOİ, amonyak azotu, orto-fosfat, pH, çözülmüş oksijen, sıcaklık parametreleri ölçülmüştür.

İkinci Kesikli Reaktör Deneyi: Bu bölümde çalıştırılan reaktörlerin tasarımındaki en önemli farklılık havanın reaktöre verildiği ve reaktörden çıktığı noktalara havadan bulaşabilecek alg kontaminasyonunu önlemek 0,2  $\mu\text{m}$  filtrenin (Hidrofobic Minisart Syringe Filter) monte edilmesidir. Diğer farklılıklar ise ölçüm sıklığı ve reaktörlerin toplam çalıştırılma süresidir.

C2 ve KR2 olmak üzere iki kesikli reaktör çalıştırılmıştır. KR2 reaktörü, kültürasyon reaktörleri R1 ve R2'den temin edilen 750 mL kararlı durumda mikro alg kültürü karışımı ve 2250 mL atık sudan oluşturulmuştur. C2 reaktörü kontrol reaktörü olarak 250 mL otoklavlanmış besiyer çözelti ve 750 mL atık su ile hazırlanmıştır (Tablo 9). Atık suyun aşılana alg kültürüne oranı birinci kesikli reaktör deneyinde olduğu gibi 3:1'dir.



Tablo 9. İkinci kesikli reaktör işletim koşulları

	Alg Kültürü	Besiyer Çözelti	Atık su	Havalandırma
C2	-	250 mL	750 mL	0,65 L/dk
KR2	750 mL	-	2250 mL	0,65 L/dk

Optik yoğunluk (685 nm), TAKM, TUAKM, çözünmüş KOİ, Amonyak azotu, orto-fosfat, pH, çözünmüş oksijen, sıcaklık parametrelerinin ölçümü Tablo 6'da verilen sayıda yapılmıştır (Tablo 10).

Tablo 10. Parametre ölçüm sıklıkları

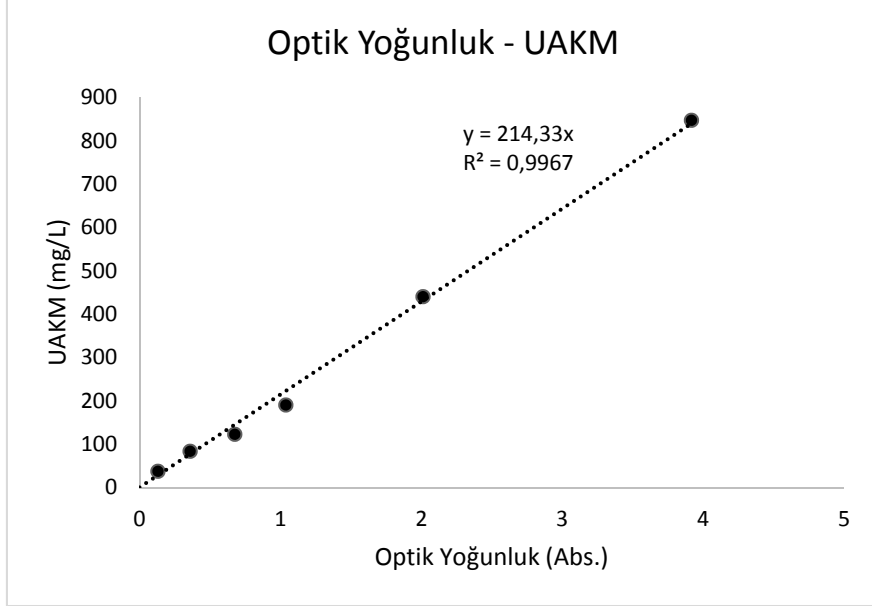
Parametreler	Ölçüm sıklığı (1/gün)	
	İlk 2 gün	Sonraki günler
TAKM/TUAKM	1	1
Optik Yoğunluk	4	2
Çözünmüş KOİ	1	1
Amonyum Azotu	4	1
Orto-Fosfor	4	1
pH/Çözünmüş Oksijen/Sıcaklık	4	2

### 3.6.3 Açık Havuz Fotobiyoreaktör Deneyleri

Anaerobik koşullarda mikro algal biyokütleden biyogaz elde etme potansiyelini belirlemek amacıyla yüksek miktarlarda mikro algal biyokütleye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ihtiyacı karşılamak için tasarlanan havuz fotobiyoreaktör evsel atık su ve atmosferik CO<sub>2</sub> kullanılarak çalıştırılmıştır.

*Chlorella Vulgaris* (CCAP 211/11B) Açık Havuz Fotobiyoreaktörüne (AHF) aktarılmadan önce 3 litre hacimli kesikli reaktörde büyütülmüştür. Çoğaltma işlemi steril koşullarda 3N-BBM+V besi solüsyonu içerisinde 16 saat gündüz – 8 saat gece döngüsü ve gündüz döngüsü esnasında sürekli havalandırma (0,6 L hava/ dakika) ile gerçekleştirilmiştir. Gündüz döngüsü, beyaz flüoresan lambalar yardımı ile ortalama 200  $\mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$  fotosentetik aktif radyasyon (PAR) şiddetinde ışık ile sağlanmıştır. Uçucu askıda katı madde (UAKM) değerine karşılık gelen optik yoğunluk değeri 685 nm dalga boyunda ölçülmüş ve korelasyon eğrisi (Şekil 6) elde edilmiştir. Kültür miktarındaki artış, uçucu askıda katı madde yerine optik

yoğunluk değeri kullanılarak izlenmekte ve korelasyon eğrisi aracılığı ile biyokütle konsantrasyonu hesaplanmaktadır. Kültür, optik yoğunluğu 4,0 Abs. değerine ulaştığında, AHF'ye aktarılmış ve yarı sürekli işletim başlatılmıştır.



Şekil 6. Optik yoğunluk – UAKM korelasyon eğrisi

Reaktörün uzunluk, en ve boyu sırasıyla 32, 25 ve 50 cm'dir ve 40 L iç hacme sahiptir. Maksimum çalışılabilir alan 35 L olarak belirlenmiş, boyutları 25 cm x 2 cm x 2 cm olan püskürtme aparatına bağlı iki özdeş hava pompası (Resun 9602, PRC) reaktöre bağlanmıştır. Reaktöre dörderli şekilde yüzeye 5, yan alana 8 cm uzaklıkta yerleştirilmiş sekiz adet 18 W'lık flüoresan cool-white lamba (Osram, L 18W/685) ile reaktör yüzeyinde 150  $\mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$ , merkezinde 80  $\mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$  şiddetinde ışık sağlanmıştır. Reaktörde biyokütle üretimi için fotosentezi 24 saat destekleyerek sürekli olarak ışıklandırma yapılmıştır. Havalandırma 0.5 vvm hava debi hızıyla sürekli olarak sağlanmıştır. Alkali seviyeye ulaşma eğiliminde olan pH değeri, amonyum kaybını engellemek amacıyla %37'lik HCl asit ile  $6,0 \pm 0,5$  seviyesine düşürülmüştür.

Reaktörün çalıştırılmasına 0,5 L alg kültürü ve 3,5 L atık su ile başlanmış ve aşılınmış kültürün özellikleri Tablo 11'de verilmiştir. İlk dört döngü alıştırmaya periyodu olarak tasarlanmış, daha sonra reaktörün yarı-sürekli duruma moda çalıştırılmasına geçilmiştir. pH, besiyer madde tüketimine bağlı olarak yükselme eğiliminde olduğundan, reaktör içi pH değeri %37 derişik hidroklorik asit çözeltisi ile sekiz saatte bir 6,5'e düşürülmüştür.

Reaktörde mikro alg üretimini yükseltmek amacıyla, besleme rejimi optimize edilmeye çalışılmış ve TAN+NO<sub>3</sub>-N kütle bazında %75 giderildiğinde ortama evsel atık su eklenmiştir. Böylece reaktörde azotun eksikliğine izin verilmemiştir. Bu besleme stratejisini uygulama aşamasında azot/mikro alg (TAKM) oranı temel alınmıştır.

Tablo 11. Yarı sürekli açık havuz fotobiyoreaktörün inokülasyonunda kullanılan mikro alg kültür çözeltilisinin özellikleri

NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P (mg/L)	sKOİ (mg/L)	OY (Abs.)
19,6 ± 0,94	44,2 ± 1,1	149,5 ± 0,7	3,92 ± 0,006

OY: Optik yoğunluk

Reaktörü beslemek için kullanılan atık suyun temini için Ankara Tatlar Atık su Arıtma Tesisi'nden düzenli olarak numune alınmıştır. Alınan numuneler ve analiz sonuçları Tablo 5'de verilmiştir. Birincil çöktürme tank çıkışından alınan atık sular, içerdiği parçacıkların giderimi için 3 mm aralıklı tel elekten süzülerek 0°C'de saklanmıştır.

Toplanan biyokütle biyogaz ve biyohidrojen üretimi deneysel çalışmalarında kullanılıncaya kadar dondurularak saklanmıştır.

Reaktörde optik yoğunluk, TAN, orto-P, NO<sub>3</sub>-N değerleri takip edilmiştir. Günlük beslenecek atık su miktarı, reaktörde inorganik azot (TAN + NO<sub>3</sub>-N) konsantrasyonunun mikro algal kültür ağırlığına oranı (F/M oranı) göz önünde tutularak saptanmıştır. Mikro algal kültür ağırlığı, günlük ölçülen optik yoğunluk yardımıyla hesaplanmıştır. Reaktörde beslemenin yapılabilmesi için toplam inorganik azot konsantrasyonunun 7 mg/L 'nin altına düşmesi beklenmiş ve ortamda azotun limitleyici faktör olması engellenmiştir. AHF'ün işletim modu, kullanılan atık su temin tarihi ve döngü başlangıcında reaktör içerisinde bulunan inorganik azot miktarının kültür ağırlığına oranı (F/M) Tablo 12' de verilmiştir.

### 3.6.4 Alg Kültivasyon Reaktörleri-Performans Belirleme Çalışmaları

Bu bölümün amacı projemiz kapsamında sürekli modda çalıştırılacak olan fotobiyoreaktörlerde kullanılacak algal aşı kültür tipi ve miktarını (yoğunluğu) belirlemektir. Algal aşı kültürü olarak kullanılacak *C. Vulgaris* (R1 ve R2 reaktörleri) ve doğal (karışık) kültür (R3 ve R4) kültürasyon reaktörleri detayları Bölüm 3.6.1'de verilen koşullarda çalıştırılmıştır.

Tablo 12. AHF besleme protokolü ve işletimi

Tarih	Besleme Sayısı	İşletim modu	Atık su Temin Tarihi	F/M
06.04.2013 16:00	1. Besleme	Kesikli	01.02.2013	0,18
07.04.2013 21:00	2. Besleme	Kesikli	01.04.2013	0,22
08.04.2013 22:30	3. Besleme	Kesikli	01.04.2013	0,18
09.04.2013 22:30	4. Besleme	Kesikli	01.04.2013	0,18
10.04.2013 22:30	5. Besleme	Yarı Sürekli	31.12.2012	0,18
11.04.2013 22:30	6. Besleme	Yarı Sürekli	31.12.2012	0,13
12.04.2013 22:30	7. Besleme	Yarı Sürekli	31.12.2012	0,13
14.04.2013 13:30	8. Besleme	Yarı Sürekli	31.12.2012	0,13
16.04.2013 15:30	9. Besleme	Yarı Sürekli	31.12.2012	0,10
18.04.2013 11:30	10. Besleme	Yarı Sürekli	31.12.2012	0,13
19.04.2013 14:00	11. Besleme	Yarı Sürekli	16.04.2013	0,13
20.04.2013 17:00	12. Besleme	Yarı Sürekli	16.04.2013	0,13

Bu bölümde, işletilen her kültürasyon reaktöründen (R1, R2, R3 ve R4) 50 mL ve 100 mL alg kültürü alınmış ve ön çöktürme tankı çıkış suyu (Tablo 3) kullanılarak 1 L'ye tamamlanmıştır (Tablo 13). Reaktörlerin başlangıç pH değerleri  $6\pm 0,05$ 'e ayarlanmıştır (Powell vd., 2009; Mayo, 1997). Kesikli modda çalıştırılan reaktörler, sürekli olarak havalandırılarak 4 gün boyunca çalıştırılmış, her gün optik yoğunluk, gün aşırı toplam amonyak azotu ve orto-fosfat takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, biyokütle üretimi ve hızı ile besiyer madde giderimleri bazında değerlendirilerek, sürekli reaktörlerde kullanılacak aşının alınacağı kültürasyon reaktörü belirlenmiştir.

### 3.6.5 Evsel Atık su ile Sürekli Modda Çalıştırılan Fotobiyoreaktörler

Bu bölümde kullanılan *C. vulgaris* ve doğal alg kültürü içeren fotobiyoreaktörler aynı koşullarda çalıştırılmıştır. Bu reaktörler kompozisyonu Tablo 3'de verilen Ankara Tatlar atık su arıtma tesisi ön çöktürme tankı çıkış atık suyu kullanılarak sürekli modda çalıştırılmıştır. Farklı hidrolik bekletme sürelerinin azot, fosfor giderimine ve reaktörlerde alg miktarına etkisini araştırmak amacıyla üç farklı reaktör, her bir alg kültürü için 2, 4 ve 8 günlük bekletme sürelerinde işletilmiştir. Bu bekletme süreleri, alg kültürleri ile işletilen sürekli

fotobiyoreaktör sonuçları içeren bilimsel literatüre dayanılarak seçilmiştir. Deneysel çalışmaların bu kısmında CCAP *C. vulgaris* kültürü ile çalıştırılan reaktörler “X”, doğal alg kültür ile çalıştırılan reaktörler “Y” olarak adlandırılmıştır (Tablo 14).

Tablo 13. Kültivasyon reaktörleri performans değerlendirmesi deneysel tasarımı

Reaktör Adı	Reaktörlere İnoküle Edilen Kültür Çeşidi ve Miktarı (mL)				Eklenen Eysel Atık su Miktarı (mL)
	CCAP <i>C. vulgaris</i>		Doğal (Karışık) Kültür		
	R1	R2	R3	R4	
B1-50	50	-	-	-	950
B1-100	100	-	-	-	900
B2-50	-	50	-	-	950
B2-100	-	100	-	-	900
B3-50	-	-	50	-	950
B3-100	-	-	100	-	900
B4-50	-	-	-	50	950
B4-100	-	-	-	100	900

Tablo 14. Eysel atık su ile çalıştırılan sürekli fotobiyoreaktörlerin deneysel tasarımı

Reaktör İsimleri	Hidrolik Bekletme Süresi (gün)			Kullanılan Kültür Tipi	
	2	4	8	<i>C. vulgaris</i>	Doğal Kültür
X1	+			+	
X2		+		+	
X3			+	+	
Y1	+				+
Y2		+			+
Y3			+		+

Fotobiyoreaktörlere inoküle edilecek (aşılacak) alg kültürlerinin alınacağı kültivasyon reaktörü Bölüm 3.6.4’de açıklanan çalışmanın sonucunda elde edilen verilere göre belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.4’de detaylı olarak açıklanmıştır. Bulguların

değerlendirilmesi sonucunda, R1 reaktöründen alınan *C. vulgaris* kültürü (aşısı) ile kurulan B1-50 ve B1-100 reaktörlerindeki azot ve fosfor giderim hızı ve alg konsantrasyonundaki artışın, R2 reaktöründen alınan kültürle kurulan B2-50 ve B2-100 reaktörlerindeki kıyasla daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde R4 reaktöründen alınan doğal alg kültürü ile kurulan B4-50 ve B4-100 reaktörlerinin, R3 reaktöründen alınan inokülümle kurulan B3-50 ve B3-100 reaktörlerinden, azot ve fosfor giderme hızı ve alg konsantrasyonundaki artış bazında daha verimli çalıştığı gözlenmiştir. Bu nedenle, X reaktörlerinin aşılmasını R1 kültürasyon reaktöründen elde edilen kültür ile yapılırken, Y reaktörleri R4 kültürasyon reaktöründen elde edilen kültür ile aşılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, X ve Y reaktörleri aynı optik yoğunluk (OY) değerine (yaklaşık 1,0) sahip olacak biçimde ve Tablo 15’de görüldüğü gibi hazırlanmıştır.

Tablo 15. X ve Y fotobiyoreaktörlerinin başlangıç içerikleri

X Reaktörleri	Optik Yoğunluk (OY) (685 nm)	Hacim (mL)	Y Reaktörleri	OD (685 nm)	Hacim (mL)
R1	8,15	85	R4	6,57	198
(B1-50) + (B1-100)	2,017	1640	(B4-50) + (B4-100)	1,999	1350
Atık su	0,09	2275	Atık su	0,09	2452
X-son	0,946	4000	Y-son	0,946	4000

Fotobiyoreaktör çalışmaları X1, X2, Y1 ve Y2 reaktörleri için toplamda 35 gün sürmüştür, X3 ve Y3 reaktörlerinin performansları aynı kültür ile farklı bekletme sürelerinde işletilen diğer fotobiyoreaktörlere göre çok daha düşük olduğu için sırasıyla 17. ve 19. günlerde sonlandırılmıştır. Fotobiyoreaktörlerin evsel atık su ile beslenmesi anında pH  $6,00 \pm 0,05$ 'e ayarlanmıştır.

Optik yoğunluk ve pH her gün ölçülmüştür. Toplam katı madde, uçucu katı madde, toplam amonyak azotu ve orto-fosfat değerleri deneysel süre boyunca haftada 3 kez ölçülmüştür. Çalışma süresinin 17. gününden itibaren bu ölçümlere çözünmüş KOİ (çKOİ), toplam azot, klorofil-a ve feofitin-a da eklenmiştir. X3 ve Y3 reaktörleri için çKOİ, toplam azot ölçümleri yapılmamış, klorofil-a ve feofitin-a sadece başlangıçta ve 17.günde ölçülmüştür.

### 3.6.6 Evsel Atık suya Aklime Alg Kùltürleri ile Kinetik Çalışma

Bu çalışmada evsel atık suya aklime olmuş (alıştırılmış) alg kùltürlerinin besiyer madde giderim hızı (kinetiği) incelenmiştir. Bu amaçla, Bölüm 3.6.5’de belirtilen farklı hidrolik bekletme sürelerinde evsel atık su ile çalıştırılan fotobiyoreaktörlerden (X1, X2, Y1 ve Y2), işletimlerinin 21.gününde 100’er mL reaktör içeriği, kinetik çalışmada algal aşı olarak kullanmak amacıyla, ayrılmıştır. Bu aşı miktarı, Bölüm 3.6.4’de biyokùtle üretim ve büyüme hızı bazında efektif bulunan inokùlasyon miktarı esas alınarak belirlenmiştir.

Kinetik çalışması için kesikli modda işletilecek reaktörler XB-1, XB-2, YB-1, YB-2 olarak adlandırılmıştır. Bu reaktörlere, ilgili fotobiyoreaktör dikkate alınarak 100 mL algal aşı ve 900 mL evsel atık su eklenmiştir (Tablo 16). Bir diğer deyişle, 100’er mL inokùlasyon yapılan reaktörlerin sıvı hacmi ön çökeltim çıkışı atık su eklenerek 1 L’ye tamamlanmıştır. Kesikli fotobiyoreaktörler çalıştırılmaya başlamadan önce pH 6,00±0,05’e ayarlanmış ve toplam 72 saat boyunca ortam havası ile havalandırılmıştır. Çözünmüş KOİ ve TAN her 24 saatte bir ölçülürken; pH, optik yoğunluk, TKM, UKM, TAN, ve O.PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P ölçümleri değişen zaman aralıklarında ölçülmüştür.

Tablo 16. Evsel atık su arıtımı kinetik çalışma deney kurulum tablosu

Kesikli Reaktör Adı	Eklenen Miktarlar (mL)				Atık su	Toplam
	Aşının Alındığı Reaktörler					
	X1	X2	Y1	Y2		
XB-1	100	-	-	-	900	1000
XB-2	-	100	-	-	900	1000
YB-1	-	-	100	-	900	1000
YB-2	-	-	-	100	900	1000

### 3.6.7 Endüstriyel Atık su Arıtımı ile İlgili Çalışmalar (Optimum N/P Oranının Belirlenmesi)

Endüstriyel atık su olarak yüksek besiyer madde (özellikle TAN) içeriğinden dolayı Kardemir A.ř. Karabük Demir Çelik fabrikaları kok fabrikası ana kanal bağlantı noktası atık suyu seçilmiştir (Tablo 6). Algal kùltürlerin 150 mg/L’den fazla amonyak azotu konsantrasyonunun bulunduğu ortamlarda çoğalamadığı ve büyümesinin inhibe olduğu literatürde yer almaktadır.

Bu nedenle, azot içeriği çok yüksek olan bu atık suyun fotobiyoreaktörlerde doğrudan kullanımının sadece olası bir inhibisyon değil, çok yüksek amonyak azotu/orto-fosfor oranı bazında da uygun olmayacağı düşünülmüştür. Bu değerlendirme sonrasında, kok fabrikası atık suyunun fosforca zengin bir atık su ile karıştırılarak kullanılmasına ve bu yolla hem azot inhibisyonu hem de fosfor limitasyonu problemlerinin çözümünün araştırılmasına karar verilmiştir. Kok fabrikası atık suyunu seyreltmek amacıyla evsel atık su arıtma tesisinde fosfor yükü yüksek olan bir atık su kaynağı olarak çamur yoğunlaştırma ünitesi ele alınmıştır (Tablo 7).

Kok fabrikası atık suyu arıtımında kullanılacak fotobiyoreaktörlerin kurulumundan önce optimum amonyak azotu/orto fosfat-fosforu (N/P) (mol/mol) oranının saptanabilmesi amacıyla Kardemir A.Ş. (Tablo 6) ve Tatlar Atık su Arıtma Tesisi kaynaklı (Tablo 7) atık sular, N/P oranları 6, 8, ve 10 olacak şekilde karıştırılmıştır (Tablo 16). Bu oranların sağlanması için hacimsel bazda karıştırılan endüstriyel ve birincil çamur yoğunlaştırma tankı atık su hacimleri Tablo 17’de verilmiştir. Elde edilen atık sular, ve *C.vulgaris* ve doğal (karışık) alg kültürü kullanılarak (900 mL atık su+100 mL alg kültürü) altı adet kesikli reaktörde 10-12 gün süren kinetik deneyler gerçekleştirilmiştir. Günlük olarak pH, optik yoğunluk, TKM, TUKM ve TUKM (%TKM), TAN ve orto-fosfor, gün aşırı klorofil-a ve feofitin-a analizleri yapılmıştır. Bu fotobiyoreaktörlerde yüksek miktarlarda besiyer madde konsantrasyonu bulunmasından dolayı, havadaki CO<sub>2</sub> miktarının alglerin inorganik karbon ihtiyacını karşılayamayacağı düşünülmüş ve reaktörlere %4 CO<sub>2</sub> içeren hava (0,5 L/dakika) verilmiştir.

Tablo 17. Atık su karışım oranları

N/P	Toplam Atık su (mL) / Endüstriyel Atık su (mL)
6	50
8	34
10	25

Bu çalışma sonuçlarına bağlı olarak, endüstriyel atık su arıtımı için çalıştırılacak olan sürekli fotobiyoreaktörlerde kullanılacak olan N/P oranı saptanmıştır.



### 3.6.8 Fotobiyoreaktörler-Endüstriyel Atık sudan Besiyer Maddelerin Uzaklaştırılması ve CO<sub>2</sub> Giderimi

Gaz yıkama amacıyla da kullanılan, 1 L hacme sahip (8 cm çapında ve 24 cm boyunda) silindirik cam şişeler fotobiyoreaktör olarak kullanılmıştır (Şekil 7). Işıklandırma için 4x2 tane beyaz ışık yayan flüoresan lamba (OSRAM, L 18W/685) karşılıklı olarak ve 6 cm aralıklarla yerleştirilmiş ve sürekli gündüz döngüsü kullanılarak reaktörlere 120 µmol/m<sup>2</sup>.s PAR şiddetinde ışık enerjisi sağlanmıştır. Işıklandırmadan kaynaklı lokal ısınmaları önlemek için havalandırma sistemi kullanılmış ve ortam sıcaklığı 28±2°C'de tutulmuştur. Reaktörlere %4 CO<sub>2</sub> içeren hava 0,5 L/dakika hızda verilmiş ve reaktörlere sürekli olarak karbon verilirken aynı zamanda reaktör ortamının karıştırılması da mümkün olmuştur. Hava pompaları (RESUN 9602, PRC) kullanılarak hava, CO<sub>2</sub> (saf) silindirine monte regülatör kullanılarak CO<sub>2</sub> akışı kontrol altında tutulabilmiştir. Her iki gaz akışı birleştikten sonra (0,48 L hava/dak, 0.02 L CO<sub>2</sub>/dak) rotametreler yardımıyla fotobiyoreaktörlere taşınmıştır. Elde edilen gaz karışımının kompozisyonu gaz kromatografisi ile ölçüm yapılarak analiz edilmiştir. Fotobiyoreaktörler çeker ocak altında çalıştırılmış ve endüstriyel atık suda bulunan fenolün laboratuvara yayılması engellenmiştir. Her bir alg kültürü için 3 adet olmak üzere toplam 6 fotobiyoreaktör çalıştırılmıştır.

Reaktörlerde pH kontrolü CO<sub>2</sub> ile zenginleştirilmiş hava yardımıyla sağlanmıştır. Endüstriyel atık su ve P kaynağı olarak kullanılan çamur yoğunlaştırma ünitesi çıkış suyu nihai N/P oranı 6 (g/g) olacak şekilde karıştırılarak reaktörlere verilmiştir. Bu oran hem besiyer madde konsantrasyonunun limitleyici faktör olmamasını, hem de en yüksek besiyer madde giderimini sağlamıştır. Bu koşullar altında endüstriyel atık su birincil çamur yoğunlaştırma atık suyu ile 1/50 seyreltilerek kullanılmıştır. Reaktörlerin inokülasyonu (aşılması), kesikli reaktörde endüstriyel atık su arıtımı için kullanılan ve N/P oranı 6 olan reaktörden toplanan alg kültürü ile yapılmıştır. Reaktörlerde başlangıç koşullarını aynı tutabilmek için 400 mL alg kültürü 3,6 L atık su ile karıştırılmış ve bu karışım analizlerin yapılmasında ve reaktörlerin devreye alınmasında kullanılmıştır.

Fotobiyoreaktörler üç farklı hidrolik bekletme süresinde (5, 8, 12 gün) ve yarı-sürekli olarak çalıştırılmış ve her gün bekletme sürelerine göre atık su beslemesi yapılmıştır. Bir diğer deyişle bekletme süreleri 5, 8 ve 12 gün olan reaktörlere (C5, C8, C12 (*Chlorella vulgaris* ile aşılana), D5, D8, D12 (karışık kültür ile aşılana)) sırasıyla 200, 125 ve 83 mL/gün atık su eklenmiştir.



Şekil 7. Endüstriyel atık su arıtımında kullanılan fotobiyoreaktörler

Fotobiyoreaktörler çalışmaya başladıktan sonra pH ve optik yoğunluk değerleri her gün ölçülmüş, TKM, TUKM, toplam amonyum-azotu, orto-fosfat iki günde bir kez ölçülmüştür. Reaktör koşulları denge durumuna ulaştıktan sonra iki günde bir KOI ölçümleri yapılmıştır. Buna ek olarak, C8, C12, D8 ve D12 reaktörlerinde haftada bir toplam azot, klorofil-a, feofitin-a ve karbondioksit ölçümleri yapılmıştır.

Yarı sürekli durumda çalışan fotobiyoreaktörlerde CO<sub>2</sub>'in tutulmasını (giderimini) etkileyen en önemli parametrelerden biri olan pH, deneysel çalışmamızın bu bölümünde daha düşük seviyelere ayarlanmış ve böylece CO<sub>2</sub> çözünürlüğünün artması ile besiyer madde gideriminde performans artışının olup olmadığı ve alg büyümesinin nasıl etkileneceği araştırılmıştır. Bu amaçla C8 ve D8 reaktörleri durdurulmadan önce farklı pH değerlerinde performansı test edilmiştir. Reaktörlerin pH değeri besleme esnasında ve 5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ekleyerek ayarlanmıştır. Tablo 18'de çalıştırılan günlere göre yapılan pH ayarlamaları verilmiştir.

Tablo 18. C8 ve D8 reaktörlerinde yapılan pH ayarlamaları

Gün	43.	44.	45.	46.	47.	48.	49.	50.	51.
Ayarlanan pH	4	4	4	4.5	5	5	5	5	5

pH değerine ek olarak, reaktörde CO<sub>2</sub> çözünürlüğünü artırabilmek amacıyla, %4 CO<sub>2</sub> içeren havanın reaktörde kalma süresi 2 dakikadan 5 dakikaya çıkarılmış ve bunu sağlamak için C12 ve D12 reaktörlerine hava 0,5 L/dakika yerine 0,2 L/dakika hızla verilmiştir. Bu değişiklik reaktörlerin çalıştırılmaya başlamasından 52 gün sonra yapılmıştır.

### 3.6.9 Yüksek CO<sub>2</sub> İçeren Ortamda Mikro alglerin Büyütülmesi

Bölüm 3.6.8'de havadaki CO<sub>2</sub> ve %4 CO<sub>2</sub> içeren hava ile beslenen mikro algler, evsel/endüstriyel atık suda besin maddelerinin giderimi amacıyla kullanılmıştı. Evsel atık suda bulunan besin maddelerinin giderimini yüksek miktarlarda CO<sub>2</sub> içeren ortamlarda test edebilmek amacıyla bu bölümde:

- a) CO<sub>2</sub> açısından zenginleştirilmiş hava ve
- b) Kardemir A.Ş.'de aktif olarak çalışan bacadan elde edilen gerçek baca gazı kullanılmıştır.

Bu bölümün sonuçları mikro alglerin yüksek CO<sub>2</sub> bulunan ortamları tolere edip edemediklerini de göstermesi açısından önemlidir. Araç Çayı'ndan alınan karışık ve doğal mikro algal kültürü evsel atık suya inoküle edilerek, tepe gazında %10-20 arasında CO<sub>2</sub> içeren kesikli reaktörlerde büyütülmüşlerdir. Bu reaktörlerde besin maddelerinin giderilmesine ek olarak, tepe gazında bulunan CO<sub>2</sub> miktarı izlenmiştir. Reaktörlerde CO<sub>2</sub> miktarının kullanımı ve mikro algal biyokütle artışı arasındaki ilişkinin gözlenmesi de hedeflenmiş ve düzenli olarak klorofil-a ölçümleri de yapılmıştır.

Kesikli Reaktör Deneyleeri: Kesikli reaktörler 350 mL atık suyun (birinci çöktürme tankı çıkış suyu, Ankara Tatlar Atık su Arıtma Tesisi) 50 mL mikro alg kültürü ile inoküle edilmesi yoluyla hazırlanmış ve atmosfere kapalı olarak çalıştırılmıştır. Reaktörlerin yaklaşık 100 mL hacminde olan gaz fazının kompozisyonu CO<sub>2</sub> ile zenginleştirilmiş hava veya gerçek baca gazı kullanılarak ayarlanmıştır. Deneysel çalışma esnasında tepe gazında bulunan CO<sub>2</sub> miktarının mikro alglerin büyümesini kontrol eden faktör olmaması sağlanmıştır. Bu amaçla, tepe gazı CO<sub>2</sub> konsantrasyonu sürekli takip edilmiş ve CO<sub>2</sub>'in tamamen tüketildiği veya eser miktarlara düştüğü aşamada reaktörlere CO<sub>2</sub> eklenmiştir. Diğer deyişle, kesikli reaktörler CO<sub>2</sub> konsantrasyonu bazında yarı-kesikli olarak çalıştırılmıştır. Kesikli reaktörlerde bulunan besin maddelerinin mikro algler tarafından tamamen kullanılması (giderilmesi) ile reaktörlerin çalıştırılmasına son verilmiştir. Kesikli reaktörler çalıştırılmaları esnasında sürekli karıştırılmış (175 rpm) ve aydınlatılmışlardır (200 µmol/m<sup>2</sup>.s).

Kesikli reaktörlerin tepe gazı kompozisyonu iki farklı şekilde hazırlanmıştır. Saf CO<sub>2</sub> gazı ile havanın karıştırılması sonucunda elde edilen %15-20 CO<sub>2</sub> içeren gaz karışımı ve demir-çelik endüstrisi bacasından toplanarak laboratuvara getirilen %10-11 CO<sub>2</sub> içeren gerçek baca gazı karışımı kullanılarak çalıştırılan kesikli reaktörlerin özellikleri aşağıda (Tablo 19) açıklanmıştır:

Tablo 19. Kesikli reaktörlerin özellikleri

Reaktör Adı	Reaktör İçeriği	Amaç
Kontrol 1	400 mL saf su	Reaktörlerden gaz kaçağının kontrol edilmesi ve CO <sub>2</sub> 'in çözünürlüğünün saptanması
-1A (saf CO <sub>2</sub> +hava)		
-1B (baca gazı)		
Kontrol 2	Mikro alg ile aşılana otoklavlanmış atık su (350 mL)	Atık su ile birlikte reaktörlere giriş yapan bakterilerin mikro alglerin aktivitesine etkisinin gözlenmesine dair kontrol
-2A (saf CO <sub>2</sub> +hava)	otoklavlanmış atık su, 50 mL	
-2B (baca gazı)	mikro algal kültür)	
Reaktör A (saf CO <sub>2</sub> ile çalıştırılan)	Mikro alg ile aşılana evsel atık su (350 mL atık su, 50 mL	Mikro alglerin ve bakterilerin aktivitelerinin besin maddelerinin ve CO <sub>2</sub> 'in giderimine etkisi
Reaktör B (gerçek baca gazı ile çalıştırılan)	mikro algal kültür)	

Reaktörlerin hazırlanmasında kullanılan evsel atık su ve mikro alg kültürünün karakterizasyonu yapılmış ve Tablo 20'de verilmiştir. Burada gerçek baca gazı kullanılarak çalıştırılan kesikli reaktörlere (Reaktör B) eklenen evsel atık suyun kompozisyonu Reaktör A'ya eklenen atık su kompozisyonundan farklı olduğu belirtilmelidir. Bunun nedeni atık suyun bitmesi sonucu, arıtma tesisinden yeni numune alınmasıdır.

Kesikli reaktörlerde, tepe gazının CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> kompozisyonu, TAN, O-PO<sub>4</sub>, TKM, TUKM, ve chl-a konsantrasyonları periyodik olarak ölçülerek izlenmiştir. Reaktör A ve B'ye eklenen mikro alg kültüründe bulunan toplam/uçucu katı madde miktarı arasındaki fark aşılama kullanılan kültür reaktörünün çalışma dönemindeki performansı ile ilgili olup, besin maddelerinin giderimi sonuçları katı madde miktarına göre normalize edilmiştir.

Tablo 20. Kesikli reaktör deneyleri

Numune adı	TAN (mg/L)	TAN (mg/L)	O-PO4 (mg/L)	O-PO4 (mg/L)	TKM (mg/L)	TKM (mg/L)	TUKM (mg/L)	TUKM (mg/L)
	Reaktör A	Reaktör B	Reaktör A	Reaktör B	Reaktör A	Reaktör B	Reaktör A	Reaktör B
Mikro algal kültür	2,62	-	0,04	-	1060	4880	377	2845
Otoklavlanmış atık su*	16,47	17,87	0,68	1,70	887	795	297	120
Atık su	57,58	35,26	3,67	4,62	810	740	90	125

\*Atık su 121°C'de 30 dakika boyunca otoklavlanmıştır.

Kardemir A.Ş. (Karabük)'de koklaştırma ünitesinin bacasından toplanan numune laboratuara basınca dayanıklı tüpte getirilmiş ve gaz miktarı ve akış hızının kontrol edilmesi için gerekli aparatlar (açma/kapama vanası, regülatör ve basınç ölçer) ile kullanıma hazırlanmıştır (Şekil 8). Baca gazının kompozisyonu numune alma esnasında hizmet alımı yaptığımız firma tarafından yapılmış ve sonuçlar Tablo 21'de verilmiştir.



Şekil 8. Baca gazının toplandığı tüp (Hacim 200 L)

**Sürekli Reaktör Deneyleri:** Sürekli Fotobiyoreaktörler (FBR) sürekli moda iki farklı hidrolik bekleme süresi (HBS 4 ve 8 gün) ile çalıştırılmışlardır (Tablo 22). FBR'ler 120 mL toplam hacme sahip camdan yapılmış reaktörlerden oluşmuştur. Endüstriyel atık su miktarı 80 mL, baca gazı ise 40 mL olacak şekilde ayarlanmıştır. FBR'ler sürekli olarak karıştırılmış (175 rpm) ve mikro algler 200  $\mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$  şiddetinde sürekli olarak ışıklandırmaya maruz bırakılmışlardır. Reaktörlerin çalıştırılmasına yaklaşık 50 gün devam edilmiş ve bu süre içinde gaz fazında bulunan  $\text{CO}_2$  miktarı sürekli olarak ölçülmüştür. FBR'lere endüstriyel atık su manüel olarak eklenmiş ve bu işlem sırasında reaktörden çıkan atık suda TAN, orto fosfat

ve klorofil-a analizleri yapılmıştır. Mikro alglerin büyümesini CO<sub>2</sub> miktarının kontrol etmemesi için periyodik olarak yapılan CO<sub>2</sub> ölçüm sonuçları ışığında gerektiğinde ortama baca gazı eklenmiştir.

Tablo 21. Kardemir A.Ş. koklaşırma ünitesi baca gazı kompozisyonu

Parametre	Konsantrasyon
O <sub>2</sub>	0,9-1,9%
CO	218-438 ppm
CO <sub>2</sub> *	10,9-11,3 %
SO <sub>2</sub>	0 %
NO	5 ppm
NO <sub>2</sub>	1-2 ppm
NO <sub>x</sub>	6 ppm

\*Numune alma esnasında yapılan ölçümler baca gazı sıcaklığı yüksek iken alındığından, toplandıktan sonra gazın soğumasıyla kompozisyonda değişim olabilmektedir. Laboratuvarda baca gazından alınan örnekte CO<sub>2</sub> miktarı %5-6 arasında ölçülmüştür. Diğer gazların ölçümleri kontrol edilmemiştir.

Tablo 22. FBR'lerin hazırlanması ve deneysel koşullar

Reaktör Adı	Reaktör kodu	HBS (gün)	Organik yükleme oranı (mg KOİ/L.gün)	Atık su hacmi (mL)	Alg kültür hacmi (mL)	Distile su hacmi (mL)
Kontrol 1	C1	8	130	80	-	-
Kontrol 2	C2	8	130	80*	-	-
Negatif	N	8	-	-	10	70
FBR 1	R1	8	130	40	10	30
FBR 2	R2	4	260	40	10	30

\* otoklavlanmış

Reaktörlerin hazırlanmasında kullanılan endüstriyel atık su ve mikro alg kültürü önemli parametreler karakterize edilmiş ve sonuçlar Tablo 23'de sunulmuştur. Endüstriyel atık su reaktörlere eklenmeden önce 1/50 oranında seyreltilmiş ve N/P oranını 11 seviyesine getirebilmek için KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> kullanılmıştır.

Kardemir demir-çelik işletmesi koklaştırma ünitesinin bacasından toplanan gaz laboratuvara basınca dayanıklı tüpte getirilmiş ve gaz miktarı ve akış hızının kontrol edilmesi için gerekli aparatlar (açma/kapama vanası, regülatör ve basınç ölçer) ile kullanıma hazırlanmıştır (Şekil 8). Baca gazının kompozisyonu numune alma esnasında hizmet alımı yaptığımız firma tarafından yapılmış ve sonuçlar Tablo 21’de verilmiştir.

Tablo 23. Kullanılan mikro alg kültür ve endüstriyel atık su karakterizasyonu

Numune adı	TAN (mg/L)	O-PO4 (mg/L)	TKM (mg/L)	TUKM (mg/L)	KOİ (mg/L)
Mikro algal kültür	0,08	11,76	-	-	1010
Endüstriyel atık su <sup>1,2</sup>	4117,5	849	3990	-	6532

<sup>1</sup>seyreltilmemiş endüstriyel atık su

<sup>2</sup>endüstriyel atık suyun metal kompozisyonu hizmet alımı ile yaptırılmıştır.

### 3.6.10 Mikro algal Biyokütlenin Yoğunlaştırılması (Hasat Edilmesi)

Her döngünün sonunda yarı sürekli açık havuz fotobiyoreaktörün (Bölüm 3.6.3) çıkışından toplanan numuneleri çöktürüldükten sonra 4000 rpm’de 30 dakika boyunca santrifüjlenmiş ve çıkış ile santrifüj sonrası numunelerin optik yoğunlukları ölçülerek geri kazanım verimi % 90 ve üzeri olarak hesaplanmıştır. Mikro alg kültürün santrifüjlendikten sonra ölçülen özellikleri Tablo 24’de verilmiştir.

Tablo 24. Santrifüjlenen mikro alg kültür özellikleri

Parametre	Konsantrasyon
TKM (mg/L)	33250 ± 70
TUKM (mg/L)	27950 ± 70
%TKM bazında TUKM	84,1
TAKM (mg/L)	32186 ± 702
TAUKM (mg/L)	26753 ± 685
%TAKM bazında TAUKM	81,2
tKOİ (mg/L)	42943 ± 285

TKM: toplam katı madde, TUKM: toplam uçucu katı madde, TAKM: toplam askıda katı madde,

TAUKM: toplam askıda uçucu katı madde, tKOİ: toplam kimyasal oksijen ihtiyacı.

### 3.6.11 Mikro algal Biyokütlenin Biyogaz Üretimi Potansiyeli (BMP deneyleri)

Yarı sürekli açık havuz fotobiyoreaktör çıkış suyunun konsantre edilmesi ile elde edilen mikro algal biyokütlenin anaerobik bozundurulabilirliğini ve gaz üretim potansiyelini saptamak için 71 mL efektif hacimli, 100 mL'lik kesikli reaktörler 66 gün boyunca işletilmiştir. Her reaktör 16 mL anaerobik çamur ile aşılmalıdır. Reaktörlere yaklaşık 9000, 14000, 19000 ve 34000 mg/L olmak üzere dört farklı tKOİ beslemesi yapılmıştır. Toplam UKM cinsinden verilen besinin (S) anaerobik aşılama kültürüne (X) oranı (S/X) 1,01 ile 6,21 arasında değişmiştir. BMP reaktörlerinin bileşenleri Tablo 25'de verilmiştir. Kontrol reaktörlerine besin eklenmemiş, sadece çamurla kurulmuşlardır. Bazal çözeltinin sisteme etkisini incelemek üzere, bazal çözelti içeren ve içermeyen özdeş reaktörler paralel olarak işletilmiştir.

Tüm bileşenlerin reaktörlere eklenmesinden sonra, pH değeri  $7,1 \pm 0,2$  ayarlanmış, aktif hacim 3 dakika, üst katman da 1 dakika boyunca azot gazı verilerek oksijenden arındırılmıştır. Reaktörler lastik septa ile kapatılıp, 125 rpm'de sürekli olarak karıştırılarak  $35 \pm 1^\circ\text{C}$  sabit sıcaklık odasında işletilmiştir. Günlük gaz üretimi ölçülmüş ve gaz kompozisyonu analiz edilmiştir.

Tablo 25. BMP reaktörlerinin bileşenleri

Reaktör türü	Reaktör ismi	Mikro alg Kültür Hacmi(mL)	Toplam KOİ (mg/L)	Toplam UK (mg/L)	KOİ/TKN (g/g)	S/X (g/g)
Kontrol	C1	0	4454	2997	18,4	0
Kontrol	C2	0	4454	2997	18,4	0
Test	A1a	8	9292	9070	15,1	1,01
Test	A1b	8	9292	9070	15,1	1,01
Test	A2a	16	14131	12296	14,2	2,03
Test	A2b	16	14131	12296	14,2	2,03
Test	A3a	24,5	19272	21596	13,9	3,1
Test	A3b	24,5	19272	21596	13,9	3,1
Test	A4a	49	34091	-	13,4	6,21
Test	A4b	49	34091	-	13,4	6,21

a: bazal çözelti eklenmeyen, b: bazal çözelti eklenen reaktörler.



BMP deneylerinde aşılama kullanılan karışık anaerobik kültür Ankara Merkezi Atık su Arıtma Tesisi'ndeki anaerobik çamur çürütme tanklarından alınmıştır. Kültürün karakterizasyonuna ilişkin bilgiler Tablo 26'da verilmiştir.

Tablo 26. Anaerobik çamur karakterizasyonu

Parametre	TKM (mg/L)	TUKM (mg/L)	TUKM (%TKM)	tKOİ (mg/L)
Anaerobik Çamur	38900 ± 566	13300 ± 0,0	32,6	19762 ± 12

TK: Toplam Katı, UK: Uçucu Katı, tKOİ: Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı

Optimum anaerobik mikrobiyel büyüme için gereken mikro ve makro besinleri sağlamak için Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) deneyleri sırasında bazal çözelti kullanılmıştır. Çözelti (mg/L),  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (400), KCl (400),  $Na_2S \cdot 9H_2O$  (300),  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  (50),  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (40),  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (10), KI (10),  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (0,5),  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (0,5),  $ZnCl_2$  (0,5),  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (0,5),  $NaMoO_4 \cdot 2H_2O$  (0,5),  $H_3BO_3$  (0,5),  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (0,5),  $NaWO_4 \cdot 2H_2O$  (0,5), Cysteine (10),  $NaHCO_3$  (6000) eklenerek hazırlanmıştır.

### 3.6.12 Yarı-Sürekli Anaerobik Reaktörlerde Mikro algal Biyokütleden Biyogaz ve Gübre Üretilmesi

Projenin bu bölümündeki deneylerde hedef, yarı sürekli modda çalıştırılan fotobiyoreaktörlerden çöktürme ve santrifüj aşamalarından sonra elde edilen yoğun katı mikro algal biyokütlenin anaerobik olarak bozundurulabilirliğinin mezofilik ve termofilik koşullarda araştırılması, reaktör performansının belirlenmesi ve deney sonucunda elde edilecek anaerobik reaktör çıktılarındaki (katı ve sıvı fazda) gübre potansiyelinin belirlenmesidir. Bu amaçla yarı-sürekli anaerobik reaktörler 35 °C ve 55 °C'de, 9000 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu ile işleme alınmış; biyogaz miktarı ve biyogaz içeriğinin gün aşırı; KOİ, TKM, UKM, pH, uçucu yağ asitleri gibi parametrelerin deney başlangıcında ve sonunda ölçülmesi planlanmıştır. Ayrıca, reaktör işletim süresinin sonunda katı ve sıvı numuneler Organik Gübreler Yönetmeliği'nde yer alan parametrelerin tespiti için analiz edilmiştir.

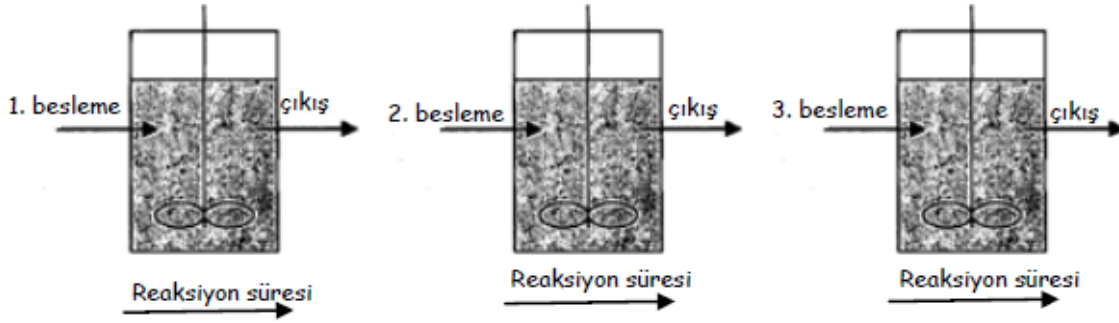
Bu bölümde kullanılan karışık anaerobik kültür Ankara Merkezi Atık su Arıtma Tesisi'nde biyogaz üretiminin en yüksek olduğu anaerobik çamur çürütme tanklarından alınmıştır. Anaerobik çamur ve reaktörleri beslemek için kullanılan alg biyokütlesine ait bilgiler Tablo 27'de verilmiştir.

Tablo 27. Karma anaerobik çamur ve alg karakterizasyonu

Parametre	TAK (mg/L)	UAK (mg/L)	tKOİ (mg/L)	pH
Anaerobik Çamur	264250	8175	3760	7,60 ± 0,1
Alg Biyokütlesi	51150	44550	95850	7,10 ± 0,1

TAK: Toplam Askıda Katı, UAK: Uçucu Askıda Katı, tKOİ: Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı

Yarı sürekli reaktörler 120 mL'lik reaktörlerde 72 mL efektif hacim kullanılıp, 9000 mg/L KOİ organik yük ve 1,02 S/X oranı (g UKM besin/g UKM mikroorganizma) baz alınarak 35 °C ve 55 °C' de işleme alınmıştır. İlk beslemeden sonra reaktörler biyogaz üretimi sabitleninceye kadar işletilmiş, gereken analizler için çıkış numunesi alınmıştır. Sırasıyla 2. ve 3. beslemeler gerçekleştirilerek reaktörler işletilmeye devam edilmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. Deneylerde kullanılan yarı sürekli reaktör düzeneği

Deney düzeneği ile ilgili detaylı bilgi Tablo 28'de verilmiştir.

Tablo 28. Mezofilik ve termofilik koşullarda işletilen reaktörlerin özellikleri

#	Reaktör adı	Başlangıç KOİ (mg KOİ/L)	Toplam KOİ (mg/L)		Sıcaklık (°C)	Koşul
			KOİ alg	KOİ aşısı		
1	M-Kontrol	-	-	7360	35	
2	M-Reaktör	9000	9000	7360	35	Mezofilik
3	T-Kontrol	-	-	7360	55	
4	T-Reaktör	9000	9000	7360	55	Termofilik

M = Mezofilik, T = Termofilik

Kuru alg ile beslenen sürekli reaktörler ise 250 mL'lik reaktörlerde 150 mL efektif hacim, 3000 mg/L KOİ organik yük ile 10 ve 20 hidrolik bekletme sürelerinde (HBS) 35 °C'de 30 gün boyunca işletilmiştir (Tablo 29). Reaktörler 120 rpm'de sürekli olarak karıştırılmıştır. Biyogaz miktarı her gün, biyogaz içeriği ise haftada iki gün ölçülmüştür. Birinci, 10. 20. ve 30. günlerde tKOİ, TKM, TUKM, uçucu yağ asidi analizlerini yapmak üzere numuneler alınmıştır.

Tablo 29. Sürekli reaktörlerin işletim koşulları

#	Reaktör adı	OYH	KOİ aşısı	HBS
		(mg KOİ/L.gün)	(mg/L)	(gün)
1	Kontrol 1(K1)	-	7360	10
2	Kontrol 2(K2)	-	7360	20
3	*Reaktör 1 (R1)	3000	7360	10
4	Reaktör 2 (R2)	3000	7360	20

\*Reaktörler duplike işletilmiştir.OYH: Organik yükleme hızı, HBS: Hidrolik bekletme süresi

### 3.6.13 Biyohidrojen Üretiminde Substrat Olarak Kullanılacak Mikro algal Biyokütlenin Ön İşlemlerden Geçirilmesi

Ön işlemlerden geçirecek mikro algal biyokütle, çöktürme ve santrifüleme yoluyla yoğunlaştırılmış stok biyokütleden tKOİ konsantrasyonu 5000 mg/L olacak şekilde seyreltme yoluyla hazırlanmış ve stok biyokütle karıştırılarak homojen hale getirilmiştir.

Bu bölümde alkali, asit, ultrasonikasyon, ultrasonikasyon-alkali ve -asit, termal (otoklavlama), termal-alkali ve -asit olmak üzere sekiz farklı yöntemle mikro algal biyokütlenin suda çözünmüş KOİ (çKOİ) konsantrasyonu artırılmaya çalışılmıştır. Her bir yöntem iki kez test edilmiş ve sonuçlar iki ölçümün ortalaması olarak raporlanmıştır. Tüm testlerde 100 mL biyokütle kullanılmış, asit ve alkali ekleme aşamasında biyokütle kompozisyonunun seyrelmemesine dikkat edilmiştir.

Her bir ön işlemin kısaca açıklaması aşağıda verilmiştir:

a) Alkali ön işlem: Alkali ön işlem için 1M NaOH'dan her biri 100'er ml olan iki farklı reaktöre eklenmiş olan mikro algal biyokütleye 1 mL eklenmiş ve solüsyon pH'ları 12'ye ayarlanarak 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya tabi tutulmuştur.

b) Asit ön işlem: 1M HCl'den her biri 100'er ml olan mikro algal biyokütleye 370 µL eklenerek solüsyon pH'ları 3'e ayarlanmış ve 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya tabi tutulmuştur.

c) Ultrasonikasyon ön işlemi: Hacmi 100 mL olan mikro algal biyokütle çözeltisi 42 kHz deki ultrasonik banyoda 10 dakika boyunca beklemiştir.

d) Ultrasonikasyon-alkali ön işlemi: 1M NaOH'dan her biri 100'er mL mikro algal biyokütle içeren iki reaktöre 1 mL eklenmiş ve pH değeri 12 olarak sabitlenmiştir. Yaklaşık 30 dakika manyetik karıştırıcıda NaOH ile kontak halinde olan biyokütle sonrasında 42 kHz'de çalıştırılan ultrasonik banyoda 10 dakika bekletilmiştir.

e) Ultrasonikasyon-asit ön işlemi: 1M HCl'den her biri 100'er mL mikro algal biyokütle içeren iki reaktöre 370'er µL eklenmiş ve solüsyon pH'ları 3'e düşürülmüştür. Bu karışım 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya tabi tutulmuştur. Sonrasında mikro algal biyokütle 42 kHz'de çalıştırılan ultrasonik banyoda 10 dakika boyunca beklemiştir.

f) Termal ön işlem: 100 mL mikro algal biyokütle içeren reaktörler 121 °C ve 1,5 atm de 30 dakika boyunca otoklavlanmıştır.

g) Termal-alkali ön işlemi: 1M NaOH'dan her biri 100 mL mikro algal biyokütle içeren iki reaktöre 1'er mL eklenmiş ve ortamın pH değeri 12'ye yükseltilmiş ve karışım 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Sonrasında aynı solüsyonlar 121 °C ve 1,5 atm de 30 dakika boyunca otoklavlanmıştır.

h) Termal-asit ön işlemi: 1M HCl'den her biri 100'er mL mikro algal biyokütle içeren iki reaktöre 370'er µL eklenmiş ve solüsyon pH'ları 3'e düşürülmüştür. Bu karışım 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya tabi tutulmuştur. Sonrasında aynı solüsyonlar 121 °C ve 1,5 atm de 30 dakika boyunca otoklavlanmıştır.

### 3.6.14 Biyohidrojen Üretimi

Projenin bu bölümünde, mikro algal kültürlerden karanlık fermantasyon yolu ile biyohidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır. Deneyler, kesikli reaktörlerde mezofilik ve termofilik koşullarda gerçekleştirilmiş ve işletim sıcaklığının etkisi de araştırılmıştır. Mikro algden biyohidrojen üretimi çalışmaları kapsamında 3 reaktör seti (SET-1, SET-2 ve SET-3) kurulmuştur.

SET-1: Tüm biyohidrojen üretimi çalışmalarında kullanılan aşı çamuru Ankara Merkezi Atık su Arıtma Tesisi anaerobik çürütücülerinden alınan mezofilik anaerobik çamurdur. Bu projede, hem mezofilik hem de termofilik hidrojen üretimi araştırılacağı için, kullanılacak aşı çamurunun öncelikle her iki sıcaklık koşulunda da hidrojen üretimi için uygun olup olmayacağını belirlenmesi, her iki koşulda da hidrojen üretebilecek kültürün geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, karbon kaynağı olarak sukrozun kullanıldığı bir ön çalışma, SET-1, kurulmuştur.

SET-1'de mezofilik ve termofilik olmak üzere 2 reaktör tipi kullanılmıştır. 400 mL etkin hacme sahip kesikli reaktörlere, Tablo 30'da gösterilen besiyer çözelti ve sukroz çözeltisi eklenmiştir. Sukroz çözeltisi miktarı, reaktör içi KOİ derişimi 10 g/L olacak şekilde belirlenmiştir (Van Ginkel ve Logan, 2005; Tunçay vd., 2014). Aşı çamuru olarak, Ankara Merkezi Atık su Arıtma Tesisi anaerobik çürütücülerinden alınan anaerobik çamur ön işlemde geçirilerek kullanılmıştır. Ön işlem için, aşı çamuru (metanojenleri inhibe etmek amacıyla) 105°C'de 1 saat bekletilmiştir (Ozkan vd., 2010). Ön işlem uygulanan ve sırasıyla 32,53 g/L ve 20,13 g/L AKM ve UAKM derişimlerine sahip çamur, reaktörlere eklenmiştir. Eklenen çamur miktarı besin/mikroorganizma oranı ( $S/X_0$ ) 2,5 g KOİ/g UAKM olacak şekilde ayarlanmıştır (Tunçay vd., 2015).

Tablo 30. Kesikli karanlık fermantasyon deneylerinde kullanılan besiyer çözeltisi

Besiyer madde içeriği	Reaktör içi derişim (mg/L)
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	400
FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	40
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	400
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	400
Cysteine	10
NH <sub>4</sub> Cl	400

Tüm ekimler yapıldıktan sonra, reaktör içi pH değeri 1 M NaOH ve 5 M HCl kullanılarak 7'ye ayarlanmıştır (Guo vd., 2010; Tunçay vd., 2014). pH ayarını takiben, reaktörler plastik kapaklarla kapatılarak tepe gazları 5 dakika boyunca azot gazıyla yıkanmıştır. Mezofilik reaktörlerin inkübasyonu  $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'lik sabit sıcaklık odasında, termofilik reaktörlerin inkübasyonu ise  $55^{\circ}\text{C}$ 'da işletilen su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerde üretilen gaz miktarı ve içeriği işletim süresince analiz edilmiştir. Gaz ölçümleri  $35^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir.

SET-2: Proje önerisine uygun olarak SET-1 deneyleri kapsamında, hidrojen üretimi için sıklıkla tercih edilen sukroz kullanılarak hidrojen üreten mezofilik ve termofilik kültürler geliştirilmiştir. Detayları Bölüm 4.13'de verildiği gibi, SET-1 deneyleri sonucu, beklenen pratik  $\text{H}_2$  veriminin %50sine ulaşılmıştır. Bu durum, kültürün geliştirildiğini doğrulamıştır. Fakat tüm KOİ kaynağı hidrojene dönüştürülmediği için (veya yeni UYA ürünleri üretildiği için), içerisinde inhibisyon etkisi olabilecek karbon kaynağı içeren kültürlerin SET-2'de kullanılması hatalı sonuçlar doğurabilir. Bu durum alg ile aklime edilmesi planlanan kültür için de geçerlidir; alg ile aklimasyon sırasında oluşabilecek yan ürünler veya artık organik maddeler, hidrojen üretimini etkileyerek, sonuçların yanlış yorumlanmasına yol açabilir. Dolayısıyla, SET-2 çalışması, Ankara Merkezi Atık su Arıtma Tesisi anaerobik çürütücülerinden alınan mezofilik anaerobik çamur kullanılarak kurulmuştur. Nitekim SET-1 sonuçları, bu aşu çamurunda mezofilik ve termofilik hidrojen üreticilerin bulunduğunu göstermiştir. Bu aşu çamuru, öncelikle, metanojenenleri inhibe etmek için  $105^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saatlik ön işleme tabi tutulmuştur (Ozkan vd., 2010). Ön işlem uygulanan anaerobik aşu çamurunun AKM ve UAKM derişimleri, sırasıyla, 32,53 g/L ve 20,13 g/L olarak belirlenmiştir.

Substrat olarak, ön işleme (fiziko-kimyasal ön işleme) tabi tutulmuş ve tutulmamış mikro algal biyokütle kullanılmıştır; bu sayede ön işlemin karanlık fermantatif hidrojen üretimine etkisi de araştırılabılmıştır. Bölüm 3.6.13 (Biyohidrojen Üretiminde Substrat Olarak Kullanılacak Mikro algal Biyokütlenin Ön İşlemlerden Geçirilmesi) kapsamında yapılan çalışmalarda, en yüksek solubilizasyonun sağlandığı ön işlem metotları termal-asit, termal-alkali ve ultrasonikasyon olarak belirlenmişti. Dolayısıyla, biyohidrojen deneyleri öncesinde, stok mikro algal biyokütle istenilen oranda seyreltilerek, bu ön işlemlere tabi tutulmuştur. Ön işleme tabi tutulmuş ve tutulmamış mikro algal biyokütlenin özellikleri Tablo 31'de sunulmuştur.

Deneyler 120 mL toplam ve 60 mL etkin hacme sahip kesikli modda işletilen cam reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Tüm reaktör tipleri ve özellikleri Tablo 32'de verilmiştir. Mikro algin mezofilik ve termofilik ortamda inkübasyonu sonucu hidrojen üretiminin olup olmadığını

belirlemek için, sadece mikro algal biyokütle içeren şahit reaktörleri de kurulmuştur (Tablo 32).

Tablo 31. SET-2’de kullanılan ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış mikro algal biyokütlelerin özellikleri

Parametre (g/L)	Ön işlemsiz alg	Ön işlem uygulanan alg		
		Termal-asit	Termal-Alkali	Ultrasonikasyon
TKM	89,60	88,3	99,8	66,8
UKM	56,46	56,2	55,3	57,9
AKM	70,46	67,5	67,7	61,8
UAKM	64,40	61,4	50,8	51,5
tKOİ	131,5	68,18	64,60	113,6
çKOİ	28,88	20,39	24,47	23,02
Solubilizasyon yüzdesi (%)	<sup>a</sup>	29,9	37,9	20,26
Toplam UYA (HAc, mM)	8,3	<sup>b</sup>	10,2	12,9
Asetik asit (HAc, mM)	5,94	<sup>b</sup>	6,04	6,68
Propiyonik asit (HPr, mM)	0,55	<sup>b</sup>	1,20	5,49
Bütirik asit (HBu, mM)	1,47	<sup>b</sup>	0,65	0,89
TAN	0,15	0,14	0,14	0,12
TKN	4,8	2,7	3,1	1,5
TP	0,17	0,15	0,27	0,13

<sup>a</sup> çKOİ/tKOİ : 21,96 %,

<sup>b</sup> : yetersiz numune miktarı sebebiyle UYA analizleri gerçekleştirilememiştir.

Tüm reaktörlere besiyer çözelti (Tablo 30) ve test ve şahit reaktörlerine başlangıç tKOİ derişimini (10 g/L) sağlamak için gerekli miktarda (ön işleme tabi tutulan veya tutulmayan) mikro algal biyokütle eklenmiştir. Test ve kontrol reaktörleri, ön işleme tabi tutulmuş anaerobik aşı çamuru ile aşılanmıştır. Eklenen çamur miktarı  $S/X_0$  2,5 g tKOİ/g UAKM olacak şekilde belirlenmiştir (Tunçay vd., 2015).

Tablo 32. SET-2’de kullanılan reaktör çeşitleri ve özellikleri

Reaktör tipi ve kodu <sup>a</sup>	İşletim sıcaklığı <sup>b</sup>	Uygulanan ön işlem	Mikro algal biyokütle	Aşı Çamuru	Besiyer çözelti
Şahit 1 (B1)	Mezofilik	-	+	-	+
Şahit 2 (B2)	Termofilik	-	+	-	+
Kontrol 1 (K1)	Mezofilik	-	-	+	+
Kontrol 2 (K2)	Termofilik	-	-	+	+
M1		-	+	+	+
M2	Mezofilik	Termal-asit	+	+	+
M3		Termal-alkali	+	+	+
M4		Ultrasonikasyon	+	+	+
T1		-	+	+	+
T2	Termofilik	Termal-asit	+	+	+
T3		Termal-alkali	+	+	+
T4		Ultrasonikasyon	+	+	+

<sup>a</sup> M: Mezofilik test reaktörleri, T: Termofilik test reaktörleri

<sup>b</sup> Mezofilik: 35±2°C, Termofilik: 55°C

Tüm ekimler yapıldıktan sonra, reaktör içi pH değeri 1 M NaOH ve 5 M HCl kullanılarak 7’ye ayarlanmıştır (Guo vd., 2010; Tunçay vd., 2014). pH ayarını takiben, reaktörler plastik kapaklarla kapatılarak tepe gazları 5 dakika boyunca azot gazıyla uçurulmuştur. Mezofilik reaktörlerin inkübasyonu 35±2°C’lik sabit sıcaklık odasında ve 125 rpm’deki çalkalayıcıda, termofilik reaktörlerin inkübasyonu ise 55°C’da işletilen su banyosunda gerçekleştirilmiştir. İşletim süresi boyunca reaktörlerde üretilen gaz miktarı ve içeriği analiz edilmiştir. Gaz ölçümleri 35°C’de gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda, reaktör içerikleri, uçucu yağ asidi (UYA), KOİ, TKM, UKM, AKM, UAKM, TAN (NH<sub>3</sub>-N + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N), TKN ve TP parametreleri bazında analiz edilmiştir.

**SET-3:** SET-2 sonuçları, test reaktörlerine uygulanan başlangıç tKOİ derişiminin, hedeflendiği gibi 10 g/L yerine, 4,8-8,5 g/L arasında değiştiğini göstermiştir. Dolayısıyla, çKOİ derişimleri de beklenenden daha düşük olmuştur. Tüm test reaktörlerinde hidrojen üretimi gerçekleşse de, düşük çKOİ derişimleri etkin hidrojen üretimini engellemiştir. Dolayısıyla, SET-3, daha yüksek çKOİ derişiminde mikro algal biyokütleden hidrojen üretimini araştırmak amacıyla kurulmuştur. Mikro alg ekimi yapılacak tüm test reaktörlerinde, mikro alg kaynaklı başlangıç tKOİ derişimi 20 g/L olacak şekilde (Kim vd.,2006), ön işlem uygulanmış veya



uygulanmamış mikro algal biyokütle kullanılmıştır. Stok alg miktarı az olduğu için, SET-2'de uygulanan tüm ön işlemler yerine, sadece, en yüksek solubilizasyonun sağlandığı termal-alkali ön işlemi esas alınmıştır. SET-3'de kullanılan mikro algal biyokütellerin özellikleri Tablo 33'de sunulmuştur.

Tablo 33. SET-3'de kullanılan ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış mikro algal biyokütlenin özellikleri

Parametre (g/L)	Ön işlemsiz alg	Ön işlem uygulanan alg
		Termal-Alkali
AKM	68,3	67,7
UAKM	59,4	55,3
TKM	83,8	99,8
UKM	51,6	50,8
tKOİ	96,48	107,109
çKOİ	15,01	37,7
Solubilizasyon yüzdesi (%)	<sup>a</sup>	35,2
TAN	0,15	0,14
TKN	4,5	2,9
TP	0,17	0,24
Toplam UYA (HAc, mM)	8,3	10,2
	HAc (mM)	5,94
	HPr (mM)	0,55
	HBu (mM)	1,47

<sup>a</sup> çKOİ/tKOİ : 15,56 %

Tablo 34'de görüldüğü üzere, SET-3'de 4 farklı karbon kaynağı içeren test reaktörü işletilmiştir. Sadece ön işlem (termal-alkali) uygulanmış alg (Reaktör C) ve ön işlem uygulanmamış alg (Reaktör D) içeren reaktörlerin yanı sıra sadece sukroz (Reaktör A) ve sukroz + ön işlem (termal-alkali) uygulanmış alg (Reaktör B) içeren reaktörler de kurulmuştur. Bunun sebebi, SET-2'de elde edilen düşük hidrojen üretimi sonucu, sukroz ekiminin mikro algden hidrojen üretimine etkisini incelemektir. Kontrol olarak, bu reaktördeki sukroz miktarı (5 g/L) kadar sukroz içeren Reaktör A da kurulmuştur.

Aşı çamuru olarak, diğer setlerde olduğu gibi, Ankara Merkezi Atık su Arıtma Tesisi anaerobik çürütücülerinden alınan ve 105°C'de 1 saatlik ön işleme tabi tutulan anaerobik

çamur kullanılmıştır. Ön işlem uygulanan aşı çamurunun AKM ve UAKM derişimleri, sırasıyla, 37,38 g/L ve 15,48 g/L'dir. Reaktörlere eklenen çamur miktarları, S/X<sub>0</sub> miktarı 2,5 g tKOİ/g UAKM olacak şekilde ayarlanmıştır (Tunçay vd., 2015).

Tablo 34. SET-3'de kullanılan reaktör çeşitleri ve özellikleri

Test reaktör kodu	Sıcaklık koşulu	Aşı Çamuru	Ön işlem	Mikro algal biyokütle	Sukroz
A	Termofilik	+	-	-	+
B	Termofilik	+	+	+	+
C	Termofilik	+	+	+	-
D	Termofilik	+	-	+	-

Deneyler 120 mL toplam ve 60 mL etkin hacme sahip kesikli modda işletilen cam reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Tüm reaktörlere besiyer çözelti (Tablo 30) eklenmiştir. Tüm ekimler yapıldıktan sonra, reaktör içi pH değeri 1 M NaOH ve 5 M HCl kullanılarak 7'ye ayarlanmıştır (Tunçay vd., 2014). pH ayarını takiben, reaktörler plastik kapaklarla kapatılarak tepe gazları 5 dakika boyunca azot gazıyla uçurulmuştur. Tüm reaktörler 55°C'da işletilen su banyosunda inkübe edilmiştir. İşletim süresi boyunca reaktörlerde üretilen gaz miktarı ve içeriği analiz edilmiştir. Gaz ölçümleri 35°C'de gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda, reaktör içerikleri, UYA, KOİ, TKM, UKM, AKM, UAKM, TAKM, TAN, TKN ve TP parametreleri bazında analiz edilmiştir.

Yukarıda bahsedildiği ve Tablo 34'de görüldüğü üzere, bu çalışmada sadece termofilik koşullar araştırılmıştır. Daha önceki setlerde hidrojen üretiminin daha yüksek olduğu koşullar SET-3'de uygulanmıştır. Bu nedenle, SET-1 ve SET-2 sonuçlarına dayanarak, mezofilik koşullar yerine termofilik koşullar uygulanmıştır.

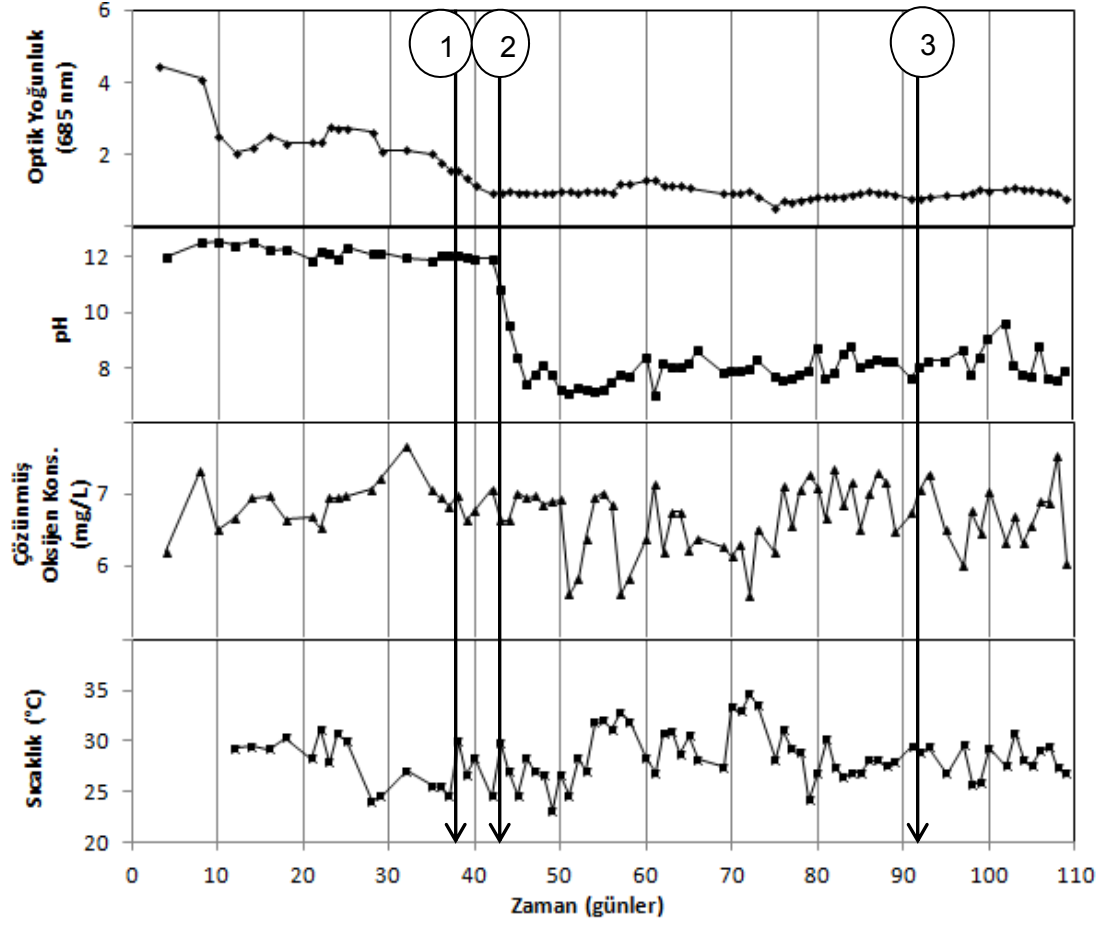
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Yarı Kesikli Kültivasyon Reaktörleri (İP 1)

#### 4.1.1 Kültivasyon Reaktörü – R1

R1 kültürasyon reaktörü 10 günlük HBS ile 110 gün çalıştırılmış ve reaktörlerde sıcaklık,pH,optik yoğunluk ve çözülmüş oksijen günlük olarak ölçülmüştür. İzlenen bu parametrelerin sonuçları Şekil 10'da verilmiştir. Optik yoğunluk değeri reaktörde bulunan mikro alg konsantrasyonu hakkında bilgi edinilmesini sağlarken, diğer parametreler gece-gündüz döngülerinin etkilerini ve sistemin döngüsel kararlılığının anlaşılmasına yardımcı olmuştur.

Şekil 10'dan da görülebileceği gibi, 1 HBS sonrası reaktörde optik yoğunluk 4,03'ten 2,26'a düşmüş, daha sonra sistem dengeye gelmiştir. Bu kararlı durum, 4. HBS'de 1 rakamı ile gösterilen, 38. günde kesintiye uğramış ve optik yoğunluk düşmeye başlamıştır. Bu durum karşısında, sistemden yapılan boşaltım 3 gün boyunca durdurulmuş ve pH değerinin yüksek oluşunun (pH 12) (Şekil 10) bu soruna yol açmış olabileceği düşünülmüştür. R1'in kesikli çalıştığı bu dönemde, benzer şekilde pH değerinin yüksek seyrettiği R2 reaktöründen alınan 1 L'lik mikro alg ve besiyer çözelti karışımı pH değeri 7,5 olacak şekilde çalıştırılmaya başlanmıştır. pH değerinin sabitlenmesinin mikro alg konsantrasyonuna etkisi 5 gün süreyle izlenmiş ve pH'ın sabit tutulması ile kültürasyon reaktörlerinde mikro algal miktarında artış gözlenmiştir. Bu paralel deneyin sonuçları Bölüm 4.1.2'de verilmiştir. R1 kültürasyon reaktöründe pH değeri 7,5 olarak beslenme esnasında ayarlanmış ve sistemde optik yoğunluk yeniden sabitlenmiştir (Şekil 10, 2. Nokta ile tanımlanmış 42. İşletim günü). Çalışmamız için önemli bir etken olan reaktör sıcaklığında mevsimsel olarak sıcaklıkların artışına paralel bir artış gözlenmiştir. Sıcaklık aralığının kontrol altında tutulabilmesi için reaktörlerin bulunduğu düzeneğe 2 adet fan takılmış ve bunların sadece gündüz döngüsünde çalışması sağlanmıştır. Böylelikle gece-gündüz döngüsünde gözlenen sıcaklık farkı kontrol altına alınmakla beraber, sıcaklığın optimum sıcaklık limiti olan 30°C'nin üzerine çıkması engellenmiştir. Şekil 10'da 3 ile işaretlenen 91. Günde filtre tıkanması dolayısıyla havalandırmanın yaklaşık bir gündüz döngüsü boyu durduğu tahmin edilmektedir. Bu durum optik yoğunlukta düşüşe sebep olsa da, kararlı durumu etkilememiş, sistem kendini toparlamıştır.



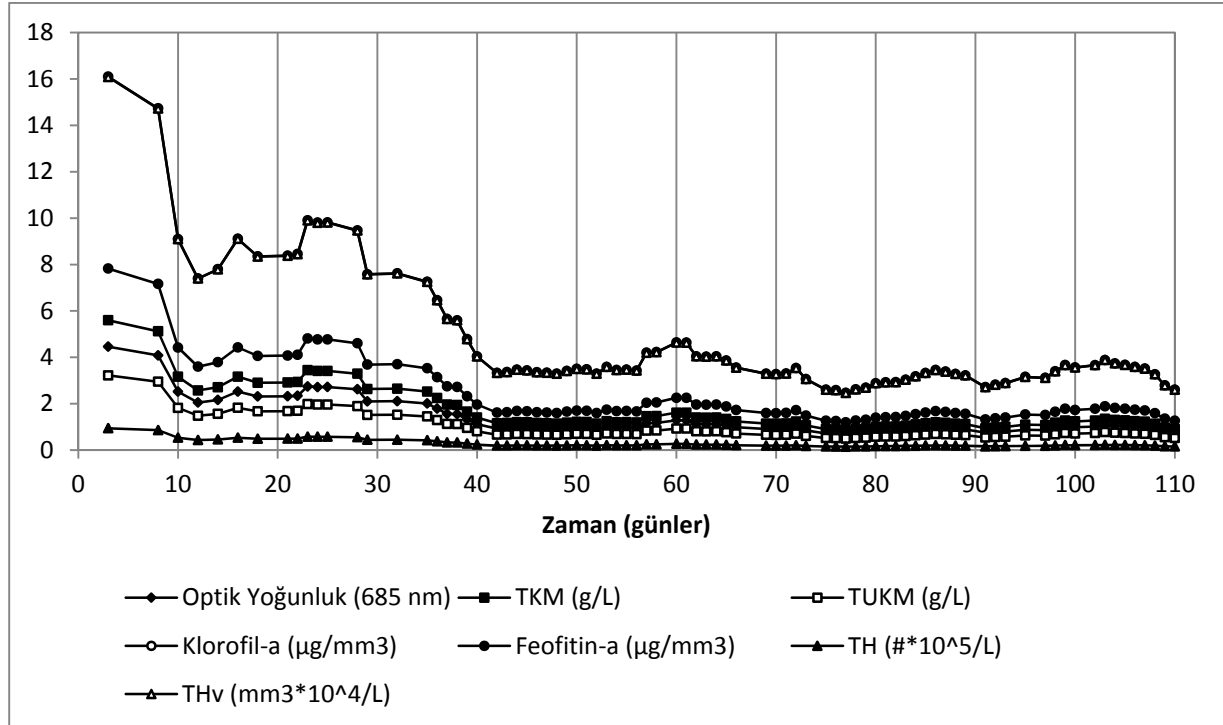
Şekil 10. R1 Kültivasyon reaktörü fiziksel parametrelerin zamana bağlı değişimi

R1 kültivasyon reaktörünün 11 HBS'lik dönem boyunca ölçülen parametreleri 10 günlük ortalama değerleri ve standart sapmaları belirlenerek Tablo 35'de verilmiştir.

Şekil 11'de ise korelasyon eğrisi yardımıyla ölçümü yapılan optik yoğunluk değerlerinin karşılık geldiği mikro algal konsantrasyon parametrelerinin zamana göre nasıl değiştiği gösterilmektedir.

Tablo 35. R1 reaktöründe ölçülen parametrelerin HBS bazında hesaplanmış ortalama değerleri

HBS	Optik Yoğunluk	pH	Çözünmüş Oksijen (mg/L)	Sıcaklık(°C)
1	3,69±1,0	12,5±0,0	6,9±0,6	
2	2,26±0,2	12,4±0,1	6,8±0,2	29,6±0,5
3	2,51±0,3	12,1±0,2	6,9±0,2	28,1±2,9
4	1,64±0,4	12,0±0,1	7,0±0,3	26,8±1,8
5	0,94±0,0	8,80±1,7	6,9±0,2	26,4±2,1
6	1,04±0,1	7,50±0,4	6,3±0,6	29,8±2,8
7	1,08±0,1	8,00±0,4	6,5±0,4	29,6±2,2
8	0,77±0,1	7,90±0,4	6,6±0,5	30,0±3,4
9	0,88±0,1	8,20±0,3	6,9±0,3	27,7±1,1
10	0,88±0,1	8,20±0,5	6,7±0,4	28,1±1,7
11	0,97±0,7	8,10±0,5	6,7±0,5	28,3±1,3



Şekil 11. R1 reaktöründe optik yoğunluk yardımıyla hesaplanan parametreler

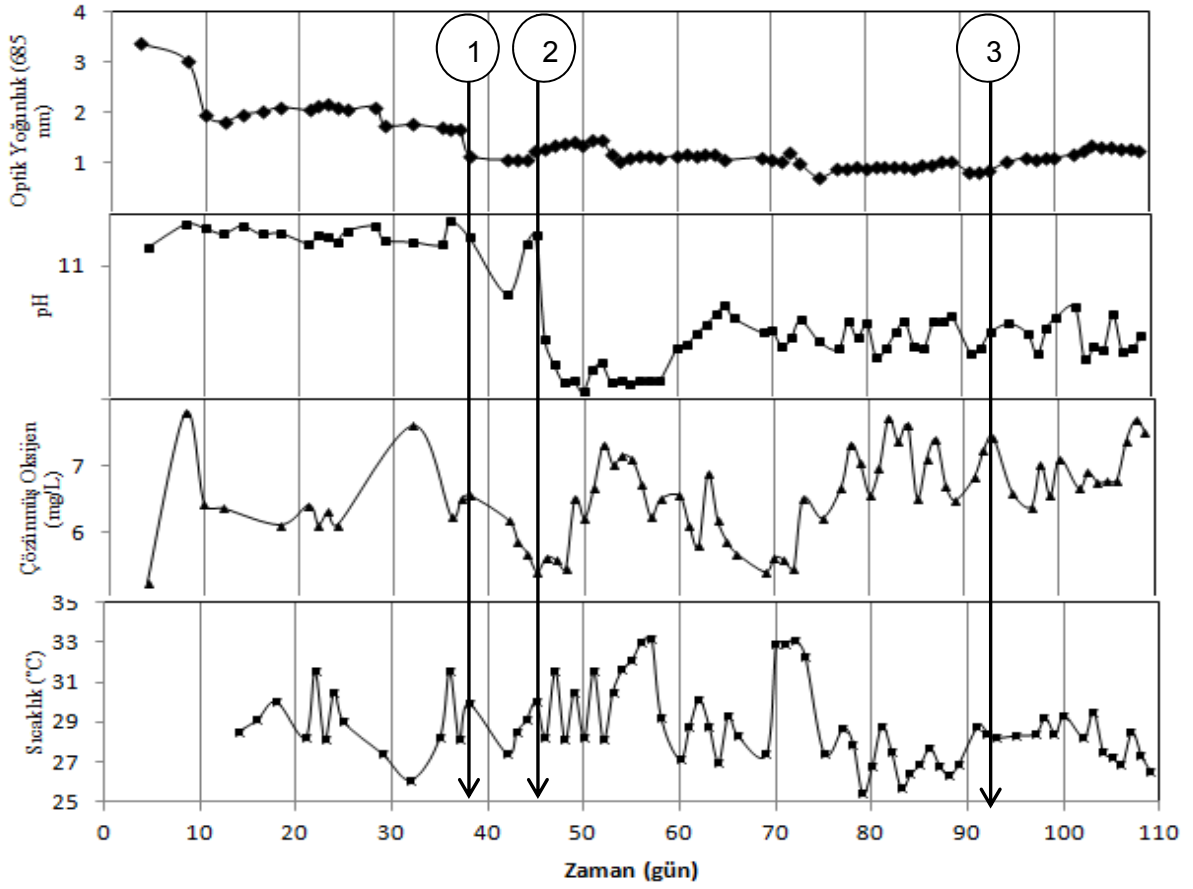
#### 4.1.2 Kültivasyon Reaktörü – R2

R1 reaktörüne benzer şekilde 10 günlük HBS ile çalıştırılan R2 kültivasyon reaktöründe her beslemede alınan örneklerde optik yoğunluk, pH, çözülmüş oksijen ve sıcaklık ölçülmüştür (Şekil 12).

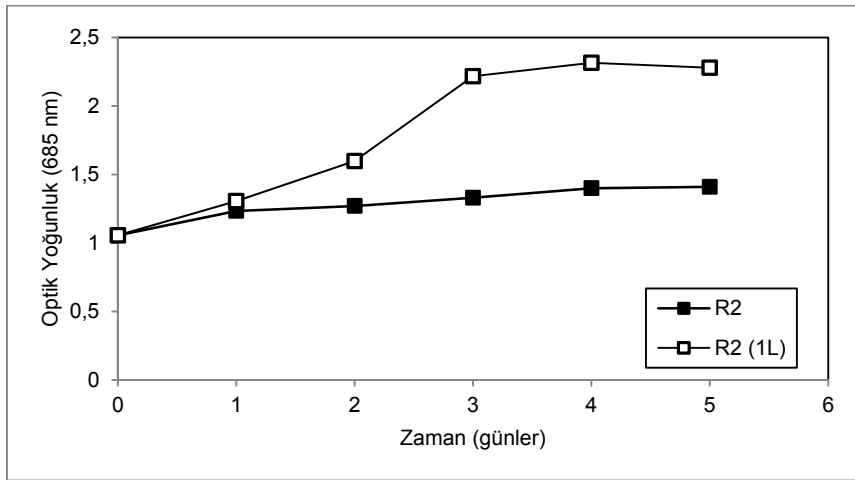
Şekil 12'den görülebileceği gibi reaktördeki optik yoğunluk 1 HBS sonrasında 3,37'den 1,95'e düşmüş ve daha sonra dengeye gelmiştir. Bu kararlı durum Şekil 12'de 1 ile gösterilen 38. Günde (4. HBS'de) kesintiye uğramış, optik yoğunluk düşmüştür. Sistemin uzun süredir yüksek pH'da çalışıyor olmasının bu soruna yol açmış olabileceği düşünülmüştür. R1 ve R2 reaktörlerinin çalışma koşullarını aniden değiştirerek mikro alg kültürlerini etkilememek için, R2 reaktöründen 1 L'lik bir bölüm başka bir reaktöre alınıp, pH 7,5'e ayarlanarak, aynı koşullarda çalıştırılmaya devam edilmiştir. pH'ı ayarlanan 1 L'lik bu yeni reaktördeki optik yoğunluk değişimi ile R2'deki optik yoğunluk değerleri Şekil 13'de verilmektedir. R2 (1 L) ile ifade edilen reaktör pH ayarlaması yapılmayan R2 reaktöre göre hızla kendini toparlamıştır. Optik yoğunluklardaki düşüşün yüksek pH değerinden kaynaklandığı doğrulanmıştır.

Şekil 12'de 2 rakamı ile gösterilen 44. günden itibaren yüksek pH değeri her boşaltım ve yenileme yapılırken 7,5'e ayarlanmaya başlamıştır. Oluşan kararlı durumun bozulmaması için R2 reaktörü 2 L hacim ile çalıştırılmaya devam edilmiş, 3 L'ye tamamlanmamıştır. 8. HBS döneminde hava sıcaklıklarının artmasıyla reaktörlerdeki gece ve gündüz döngüsü sıcaklık farkı artmış, kararlı durum bozulmuştur. Reaktörlerin bulunduğu düzeneğe 2 adet fan takılmış ve bunların sadece gündüz döngüsünde çalışması sağlanmıştır. Böylelikle sıcaklık farkı kontrol altına alınmakla beraber sıcaklığın optimum sıcaklık limiti olan 30°C'nin çok üzerine çıkması engellenmiştir. Şekil 12'de 3 ile işaretlenen 91. Günde, filtre tıkanması sonucu R2'de havalandırmanın yaklaşık bir gündüz döngüsü boyu durduğu tahmin edilmektedir. Bu durum optik yoğunlukta düşüşe neden olsa da, kararlı durumu etkilememiş, sistem kendini toparlamıştır.

R2 kültivasyon reaktörünün çalıştırıldığı 11 HBS'lik dönem boyunca ölçümü yapılan parametrelerin 10 günlük (1 HBS) ortalama değerleri ve standart sapmaları Tablo 36'da verilmiştir.



Şekil 12. R2 kùltivasyon reaktörü fiziksel parametrelerin zamana bağı değişimi

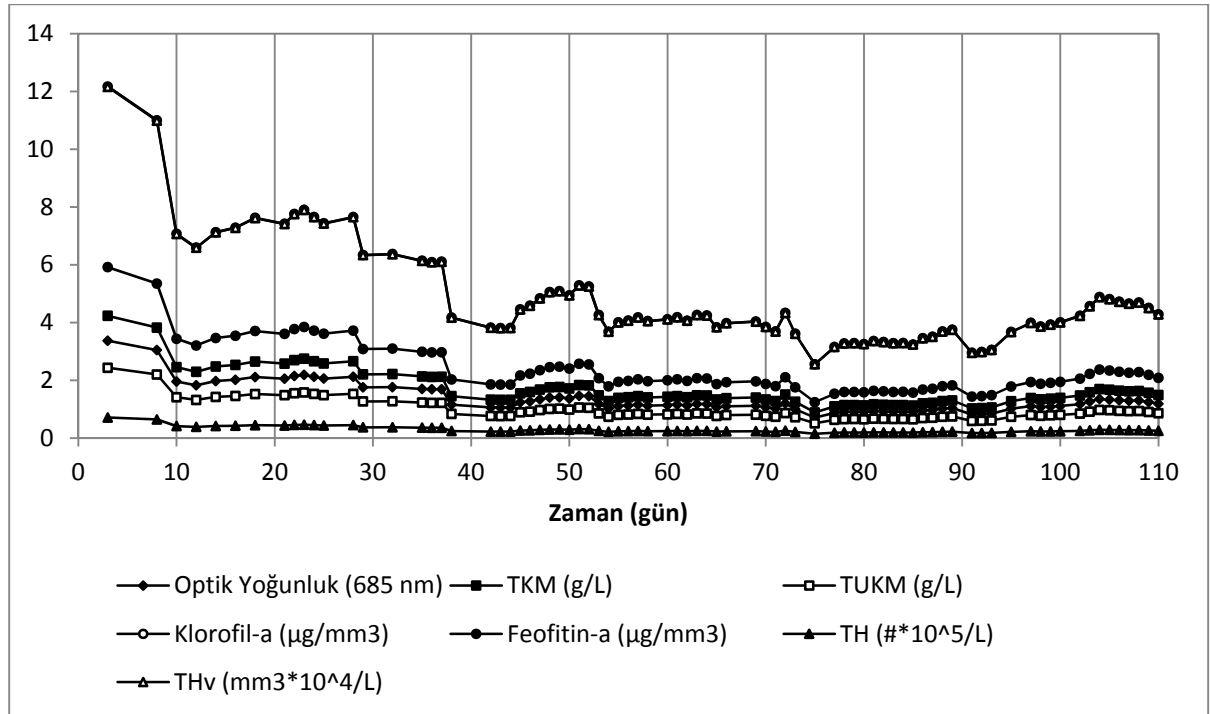


Şekil 13. R2 reaktörüyle pH'ı ayarlanan 1 L'lik R2 reaktörünün karşılaştırılması

Tablo 36. R2 Reaktöründe ölçülen parametrelerin HBS bazında hesaplanmış ortalama değerleri

HBS	Optik Yoğunluk	pH	Çözünmüş Oksijen (mg/L)	Sıcaklık(°C)
1	2,79±0,7	12,50±0,1	7,1±1,0	
2	1,98±0,1	12,30±0,2	6,2±0,1	29,2±0,8
3	2,06±0,1	12,10±0,2	6,2±0,1	29,0±1,5
4	1,60±0,3	12,20±0,4	6,6±0,6	28,8±2,0
5	1,24±0,2	8,80±2,4	5,8±0,4	29,1±1,3
6	1,20±0,2	6,90±0,5	6,8±0,4	30,7±2,1
7	1,12±0,0	8,70±5,0	5,9±0,5	29,1±1,8
8	0,94±0,1	8,40±0,4	6,4±0,7	29,3±3,0
9	0,95±0,1	8,40±0,6	7,1±0,5	27,0±0,9
10	0,99±0,1	8,30±0,5	6,9±0,4	28,6±0,4
11	1,28±0,1	8,20±0,7	6,9±0,4	28,0±1,0

Şekil 14'de kalibrasyon eğrisi kullanılarak optik yoğunlukla korelasyonu yapılan büyüme izleme parametrelerinin optik yoğunluğa göre hesaplanarak verilmiştir.



Şekil 14. R1 reaktöründe optik yoğunluk yardımıyla hesaplanan parametreler



#### 4.1.3 Kültivasyon Reaktörlerinde Besiyer Madde Giderimi

Kültivasyon reaktörlerinin çalıştırılması N ve P giderimini hedeflemediğinden reaktör çalıştırma koşullarında besiyer madde giderimi bazında optimizasyon yapılmamıştır. Ancak, kültürlerin farklı koşullarda N ve P giderimi için kullanılacağı ve karşılaştırma yapılabilmesine yardımcı olacağından, belli aralıklarla ölçülmüştür. R1 ve R2 için giriş ve çıkış besiyer madde konsantrasyonları ile giderim değerleri Tablo 37’de verilmiştir.

Tablo 37. R1 ve R2 Reaktöründeki besiyer madde giderimi

	Zaman (gün)	Optik Yoğunluk	NO <sub>3</sub> -N (Giriş) (mg/L)	NO <sub>3</sub> -N (Çıkış) (mg/L)	%N giderim	PO <sub>4</sub> -P (Giriş) (mg/L)	PO <sub>4</sub> -P (Çıkış) (mg/L)	%P giderim
R1	4	4,46		15,3			26,1	
	8	4,08	58,4	16,1	73	40,9	23,0	44
	10	2,52	58,8	27,7	53	39,0	39,3	0
	60	1,29		111,0			68,6	
	61	1,28	170,2	109,5	36	77,0	65,9	14
	62	1,12	168,9	113,0	33	74,6	64,1	14
	63	1,12	172,0	108,0	37	73,0	64,3	12
R2	4	3,37		14,7			26,2	
	8	3,05	58,0	14,6	75	40,9	25,6	37
	10	1,96	58,0	29,2	50	40,6	39,6	2
	60	1,14		75,5			58,8	
	61	1,16	138,3	74,0	46	68,2	59,1	13
	62	1,13	136,9	81,5	40	68,5	58,2	15
	63	1,18	143,7	85,5	40	67,7	58,1	14

Tablo 37’ye göre, reaktörlerdeki besiyer madde konsantrasyonundaki azalma kültür yoğunluğuna göre değişmektedir. Kararlı durumdaki sistemdeki arıtım yüzdeleri ve besiyer madde konsantrasyonları birbirine benzer seyretmektedir. Sistem hava ile beslendiği için mikro algler tarafından kullanılabilen karbon miktarı sınırlı kalmakta arıtım verimini kısıtlamaktadır.

## 4.2 Kesikli Reaktör Deneyleri (İP 1)

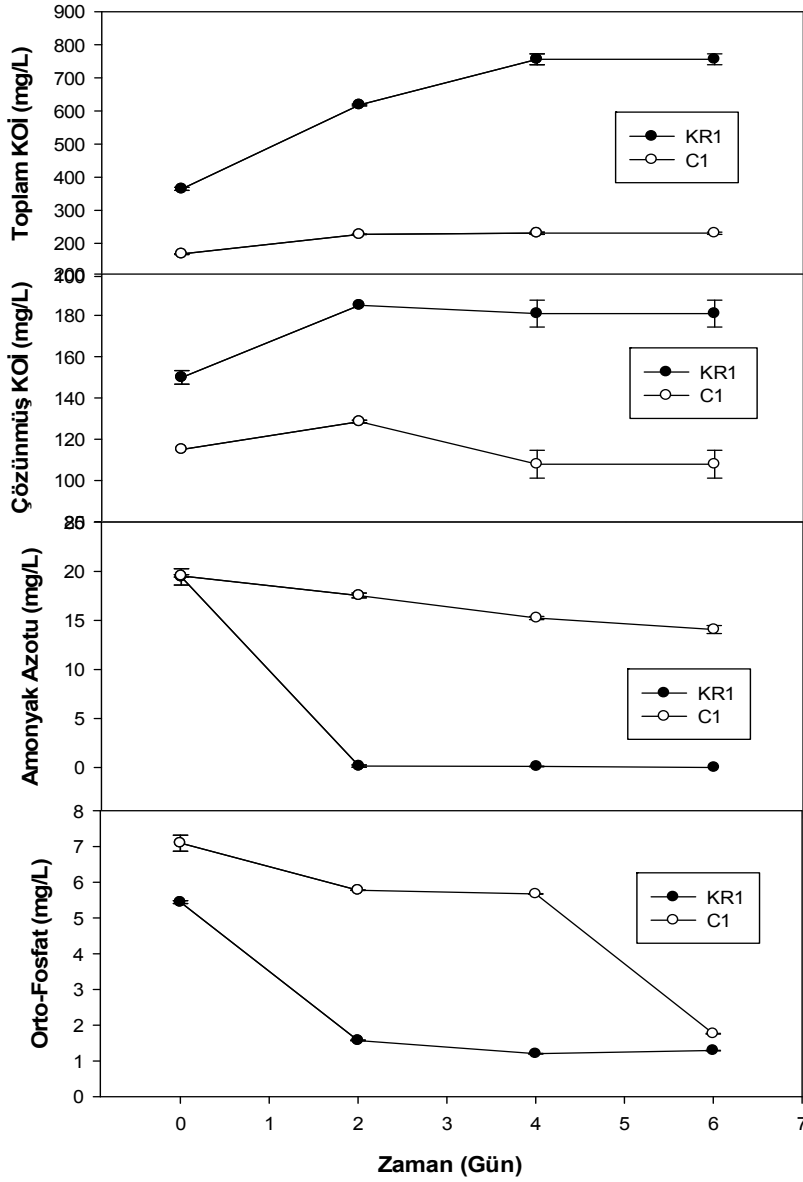
### 4.2.1 Birinci Kesikli Reaktör Deneyi

Alg kültürü ile aşılınmış reaktör (KR1) evsel atık su kullanılarak kesikli modda çalıştırılmış ve bir haftalık çalışma sürecinde reaktörden alınan örneklerde toplam ve çözülmüş KOİ, amonyak azotu ve orto fosfat konsantrasyonları ölçülmüştür. KR1 reaktörüne paralel olarak aynı koşullarda çalıştırılan kontrol reaktöründe de (C1) benzer parametrelerde değişim gözlenmiştir. Sonuçlar Şekil 15'de verilmiştir.

Şekil 15'den görüldüğü gibi, KR1 reaktöründe amonyak azotunun %99,3'ü 2. Günün sonunda hızlı bir şekilde giderilmiştir. Amonyak azotu 6. Günün sonunda tamamen tüketilmiştir (%100 giderim). Orto-fosfat giderimi 2. günün sonunda %70,9'a ulaşmış, ancak 4. günden itibaren orto fosfat konsantrasyonunda kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Maksimum orto fosfat giderimi %77,8 olarak belirlenmiştir. Bunun nedeninin amonyum azotu miktarının alglerin sayıca artmasında limitleyici olmaya başlaması ve dolayısıyla P alımının azalması/durması olduğu düşünülmüştür. Kontrol reaktörü olan C1'de ise amonyak azotu konsantrasyonunda zamanla azalma gözlenmiş, ancak bu azalma KR1 reaktöründeki azalmaya göre önemsiz bulunmuştur. Ancak aynı durum orto fosfat için geçerli olmayıp, orto-fosfat konsantrasyonu KR1'de ölçülen değere yaklaşmıştır. Bu durumun en önemli nedenlerinden birisi kontrol reaktörüne hava yoluyla alglerin taşınması olabileceği düşünülmüş ve kontrol reaktöründe gözlenen renk değişimi bu tezi desteklemiştir. Bu nedenle deneyin tekrar edilmesi ve yeni deneysel çalışmanın tasarımında hava giriş ve çıkışlarına filtre takılmasına karar verilmiştir.

KR1'de toplam KOİ miktarı algal kütleinin artması sonucu artmıştır. Biyokütledeki artış durduktan sonra toplam KOİ miktarı da sabit kalmıştır. Kontrol reaktöründe ise toplam KOİ benzer seviyede kalmıştır.

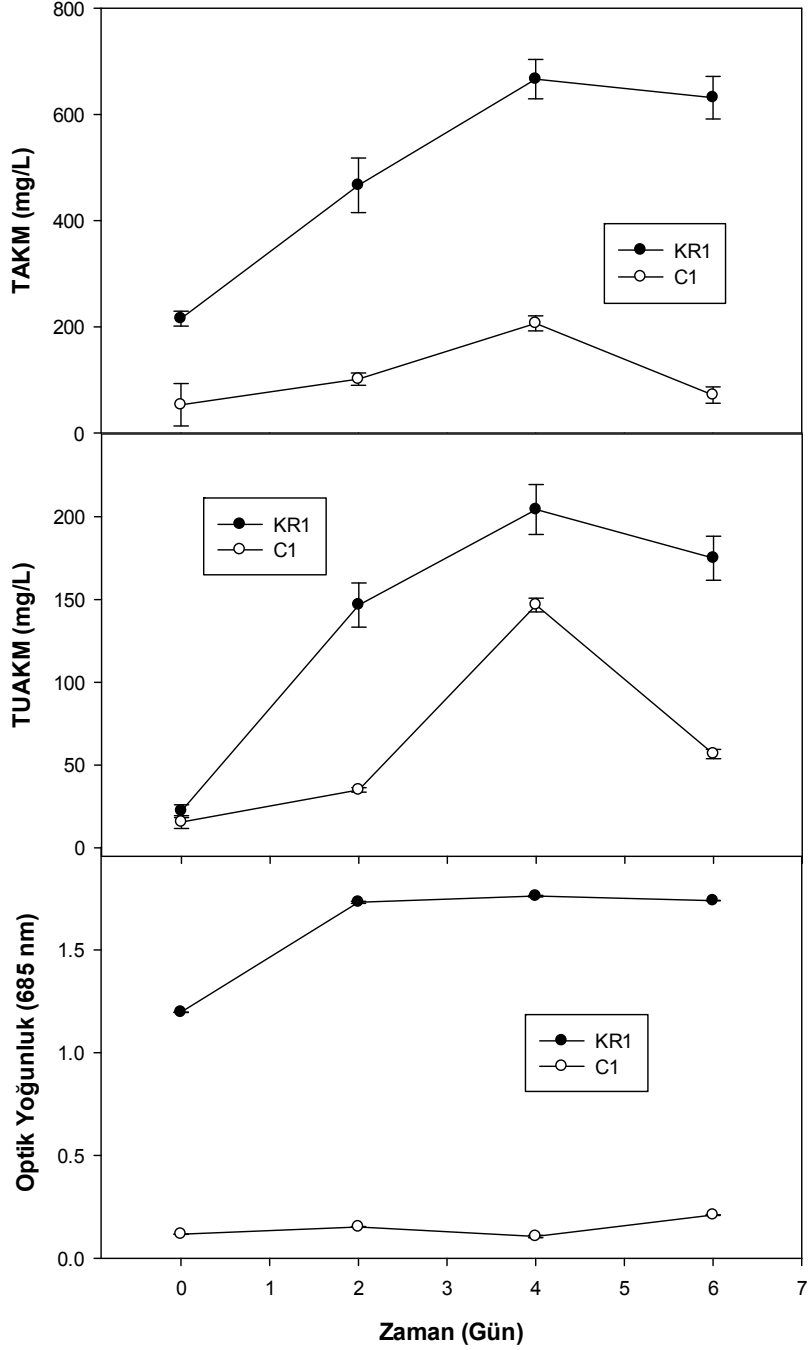
Çözülmüş KOİ konsantrasyonunda hem C1 hem de KR1'de gözlenen değişim evsel atık su ile reaktöre taşınmış olan bakterilerin belli bir seviyede KOİ giderimi yapabildiğini göstermektedir.



Şekil 15. C1 ve KR1 reaktörlerindeki kirletici konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

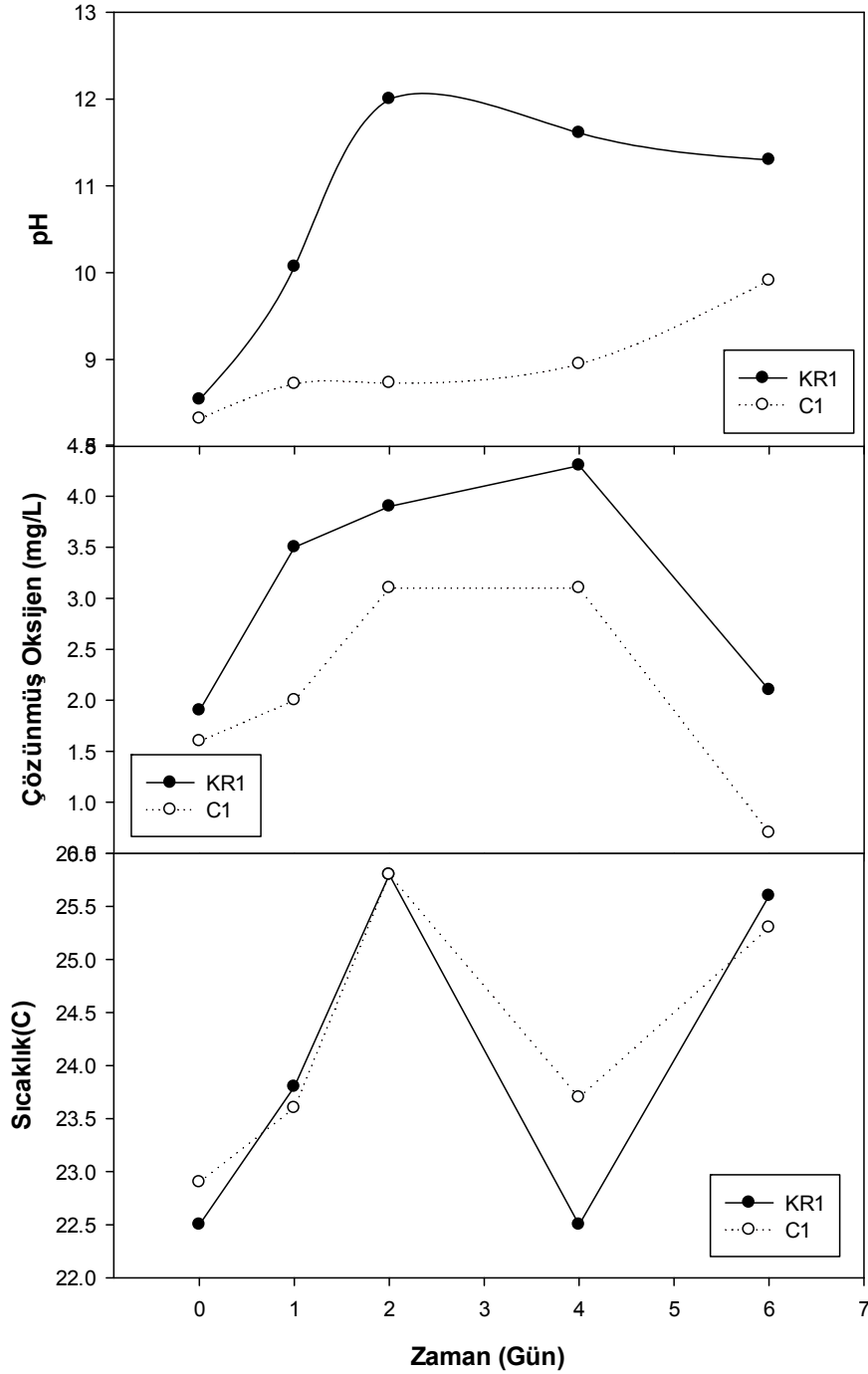
Algal biyokütlerdeki artışın göstergeleri olarak, C1 ve KR1 reaktörlerinde TAKM, TAUKM ve optik yoğunluk parametreleri ile ölçülmüştür (Şekil 16). C1 ve KR1’de ölçülen TAKM ve TUA KM değerleri her iki reaktörde hücre sentezinin aktif bir şekilde olabileceği ipuçlarını vermektedir. C1 ve KRM için biyokütlenin iki katına çıkma süreleri TUA KM bazında, sırasıyla 1,38 ve 2,34 gün olarak belirlenmiştir. Optik yoğunluk değerleri katı madde miktarları ile korele etmemektedir. Bunun nedeninin 685 nm’de ölçülen optik yoğunluğun bakteri ve alg

karışımı olan bir kültürde doğru sonuçlar vermiyor olması ve optik yoğunluğun aktif ve aktif olmayan organizmaları ayırt etmiyor olması olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 16. C1 ve KR1 reaktörlerindeki biyokütle büyümesi değişimi

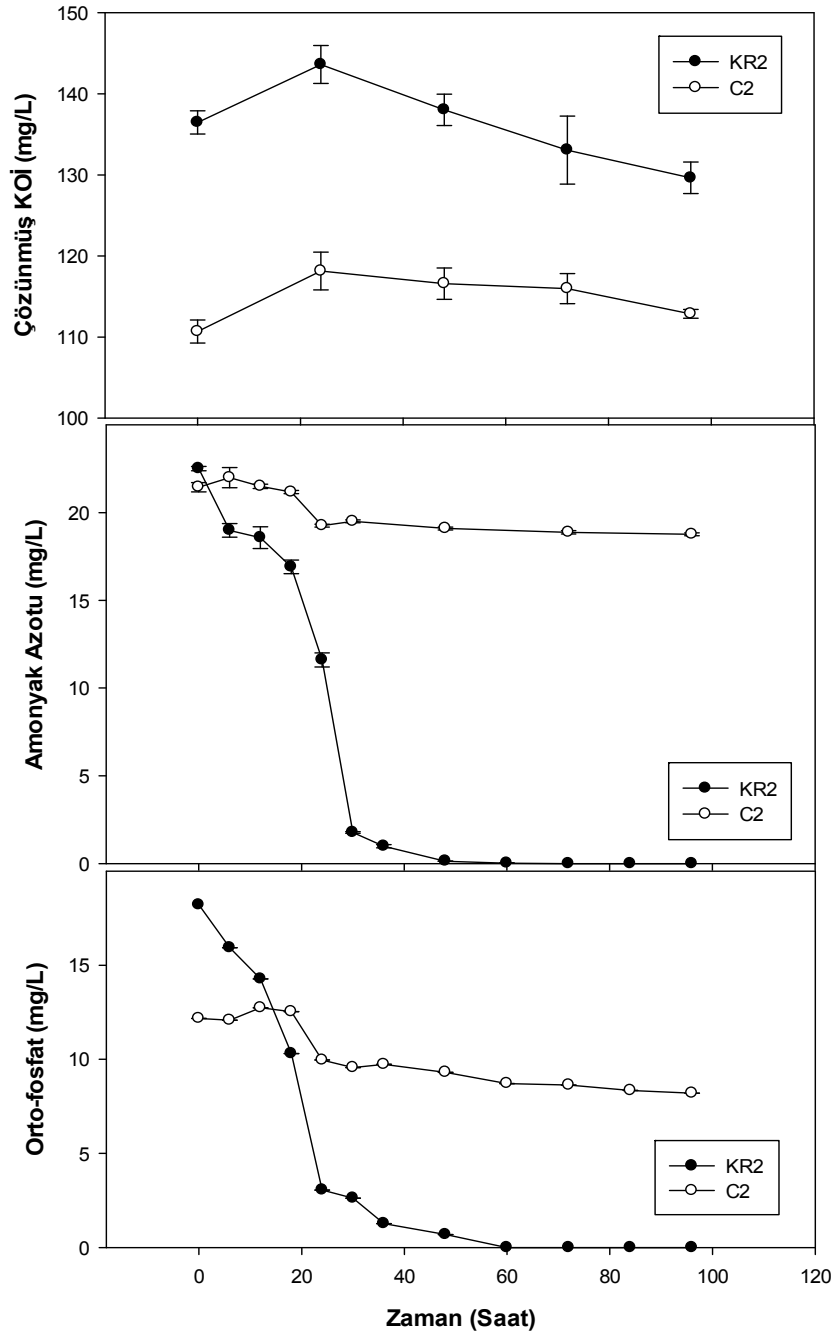
Reaktörlerin çalıştırıldığı süre boyunca sıcaklık değeri ortalama  $23,8 \pm 2^\circ\text{C}$  olarak gözlenmiştir. Çözünmüş oksijen miktarı artım gerçekleştiği süre boyunca artış göstermiş, besiyer madde miktarı tükendikten sonra düşmüştür (Şekil 17). pH değeri artım sonucu ortaya çıkan yan ürünler nedeniyle hızla artmıştır, artım durduktan sonra havalanma nedeniyle bir miktar azalmıştır (Şekil 17).



Şekil 17. C1 ve KR1 reaktörlerindeki pH, çözünmüş oksijen, sıcaklık değerleri

#### 4.2.2 İkinci Kesikli Reaktör Deneyi

İkinci kesikli reaktör deneyinde, C2 ve KR2 reaktörleri paralel olarak çalıştırılmış ve reaktörlere verilen ve reaktörden çıkan hava filtre takılarak özellikle kontrol reaktörüne alg taşınımı engellenmiştir. Ayrıca, bu çalışmada, örnek alma sıklığı artırılmıştır. Bu bölümde toplam KOİ ölçümü yapılmamıştır. C2 ve KR2 reaktörlerindeki kesikli sistemin çalıştırılması süresince kirletici konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 18'de verilmektedir.



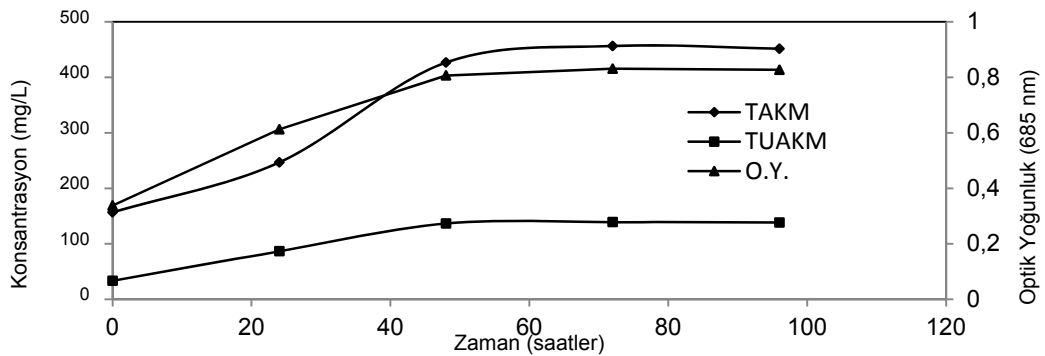
Şekil 18. C2 ve KR2 reaktörlerindeki kirletici konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Çözünmüş KOİ değerinde artış gözlenmiş sonra bu artış yerini düşüğe bırakmıştır. Alg ile aşılınmış KR2 reaktöründeki çözünmüş KOİ artım %5 olmuş, kontrol reaktöründe ise %1 artış görülmüştür. Bu artışın beslenen hava ile partiküllerin parçalanması sonucu ortaya çıkan KOİ'den kaynaklanmış olduğu tahmin edilmektedir. Algal biyokütlenin karbon kaynağı olarak neredeyse tamamen havadaki CO<sub>2</sub> kullanmış olduğu söylenebilir (Yun, et.al., 1997).

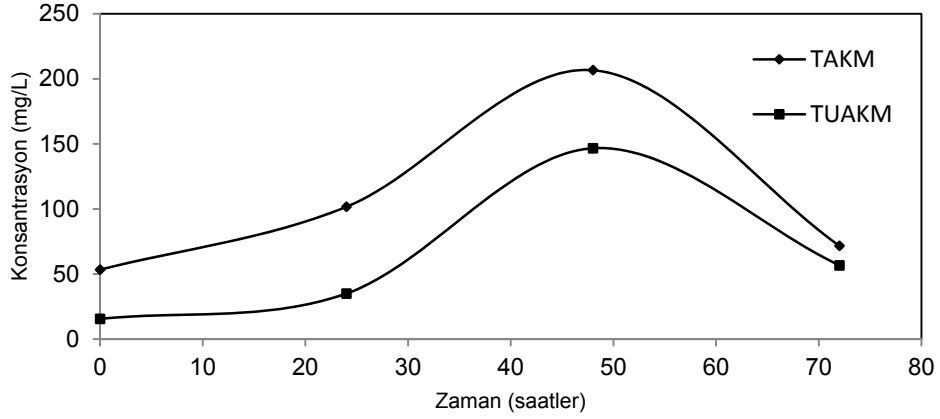
KR2 reaktöründeki amonyak azotu artımı ilk 30 saatte büyük ölçüde tamamlanmıştır (% 99,89 giderim). Amonyak azotu giderimi hızında konsantrasyonun bir faktör olduğu grafikten görülmekte olsa da elde edilen verilen kinetik modelleme ile doğrulanması gereklidir. Böylesi bir modelleme üzerinde çalışılmaktadır. Kontrol C2 reaktöründeki toplam amonyak azotu artımı ise %12,5'dir.

KR2 reaktöründe orto-fosforun % 96,23'ü ilk 60 saatte giderilmiştir. Alg kültürü açısından gelen besiyer çözeltilde bulunan nitrat azotu sayesinde orto-fosfatın artımı amonyak bittikten sonra da devam etmiştir. Kontrol reaktöründe fosfor konsantrasyonu azalmış ve daha sonra sabit bir seviyeye gelmiştir. C2'de fosfor giderimi %32,6 olarak gözlenmiştir.

KR2 reaktöründeki algal biyokütlenin büyümesi ilk 48 saat boyunca hızla artmış sonra sabitlenmiştir. Bu büyüme Şekil 19'da optik yoğunluk, TAKM, TUAKM eğrilerinden görülebilmektedir. KR2 reaktörü için biyokütlenin iki katına çıkma süresi TUAKM bazında 0,90 gün olarak belirlenmiştir. Şekil 20'de kontrol reaktöründeki (C2) toplam katı madde miktarlarındaki değişim verilmektedir. C2 reaktöründe biyokütlenin iki katına çıkma süresi TUAKM bazında 0,69 gün olarak belirlenmiştir. C2 reaktöründe TAKM ve TUAKM konsantrasyonlarında gözlenen artma eğilimi 50.saatte yerini düşüğe bırakmıştır.



Şekil 19. KR2 reaktöründeki büyüme parametrelerindeki zamana göre değişim

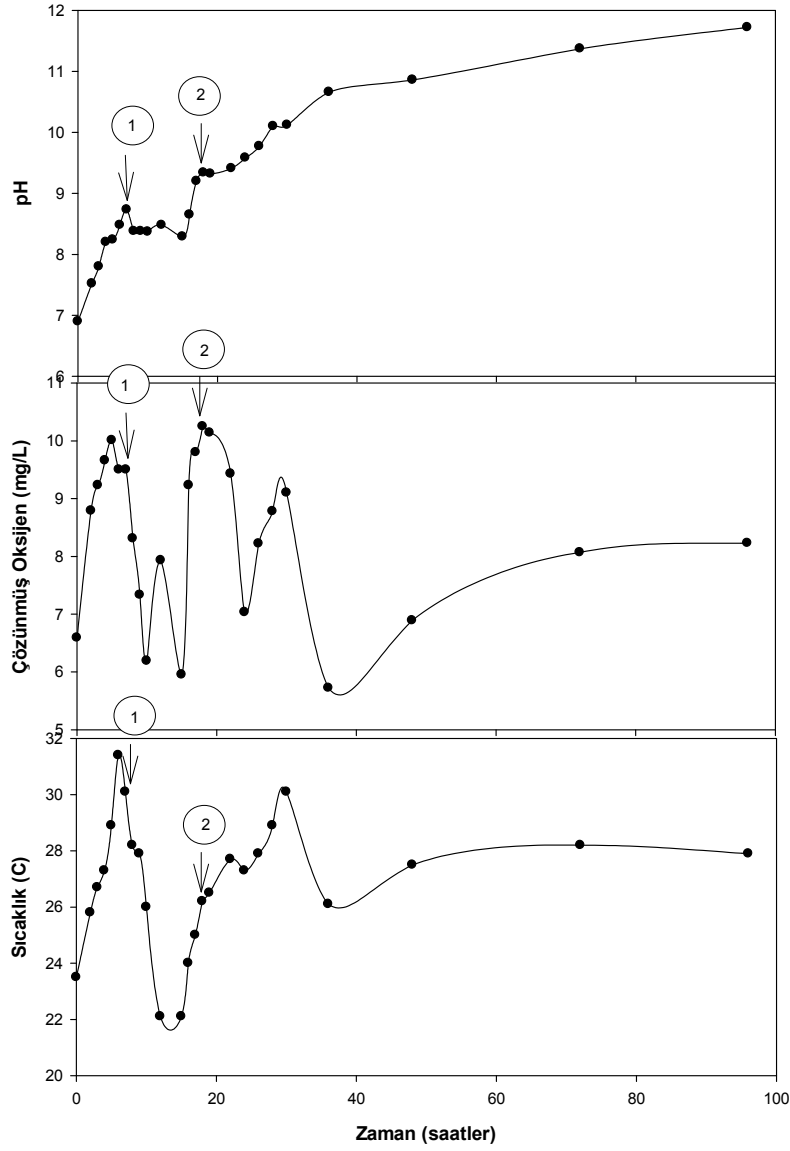


Şekil 20. C2 Reaktöründeki TAKM ve TUAKM konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

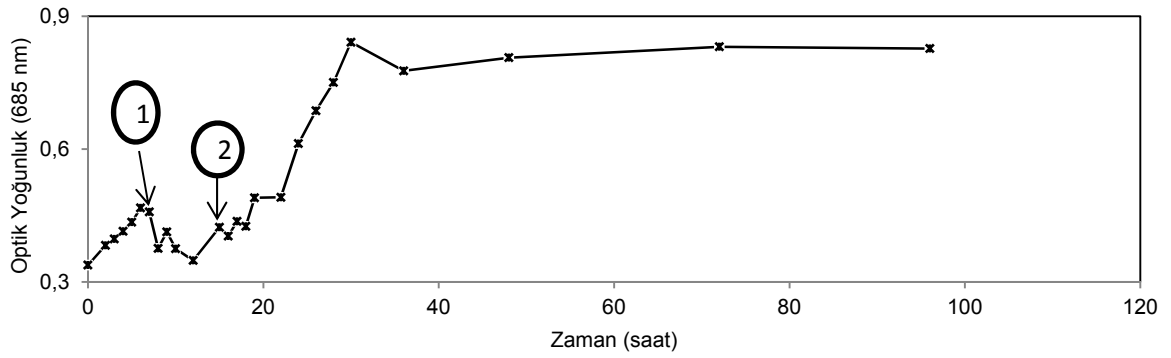
KR2 reaktöründe pH değişimi, çözülmüş oksijen konsantrasyonu ve sıcaklık ölçümleri yapılmış ve reaktör performansı detaylı olarak incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 21 ve 22'de gösterilmiştir. Şekil 21'da 1. okla gösterilen nokta gündüz döngüsünün bitip gece döngüsünün başladığı anı göstermektedir. 1. ve 2. ok arasında kalan böyle karanlık döngüdür. 2.oktan sonra sistem tekrar gündüz döngüsüne geçmiştir. İlk 30 saat boyunca fiziksel parametreler 6 saatte bir sıklıkta ölçülmüş böylelikle ışıklandırmanın ve havalandırmanın sistemin pH, çözülmüş oksijen ve sıcaklık üzerindeki etkisinin gözlenmesi amaçlanmıştır.

pH gündüz döngüsü boyunca besiyer madde arıtımı ve alg biyokütlesindeki artışla (Şekil 21) yan ürünlerin ortaya çıkmasıyla artmıştır. Karanlık döngüye girildiğinde büyümenin ve fotosentetik aktivitenin durmasıyla pH'da da bir düşme gözlenmişse de, 96. saatte pH 11,72 değerine ulaşmıştır. Kontrol reaktörünün son pH değeri ise 9,66 olmuştur. Sıcaklık değeri gece ve gündüz döngüsü arasında büyük fark göstermiş, ortalaması  $27,2 \pm 1,9$  olmuştur. Çözülmüş oksijen miktarı ortalama  $8,4 \pm 1,4$  olarak gözlenmiştir.



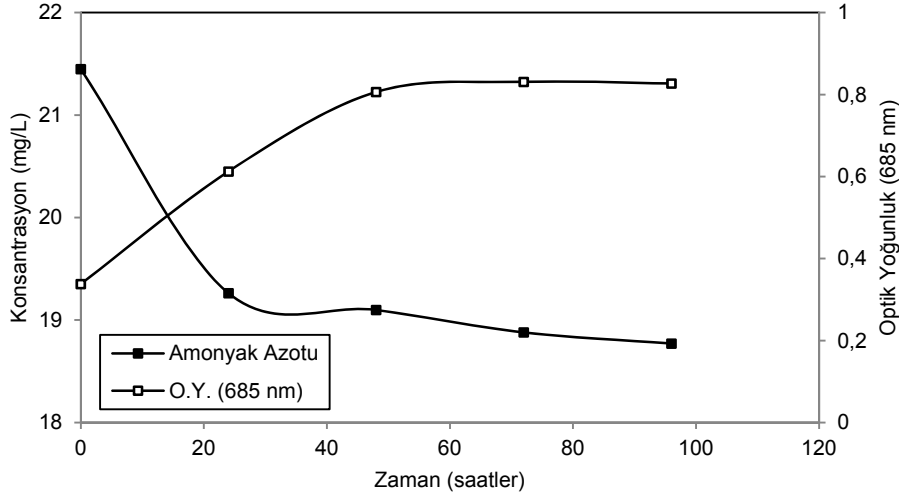


Şekil 21. KR2 reaktöründeki fiziksel parametrelerin değerlerindeki zamana göre değişim

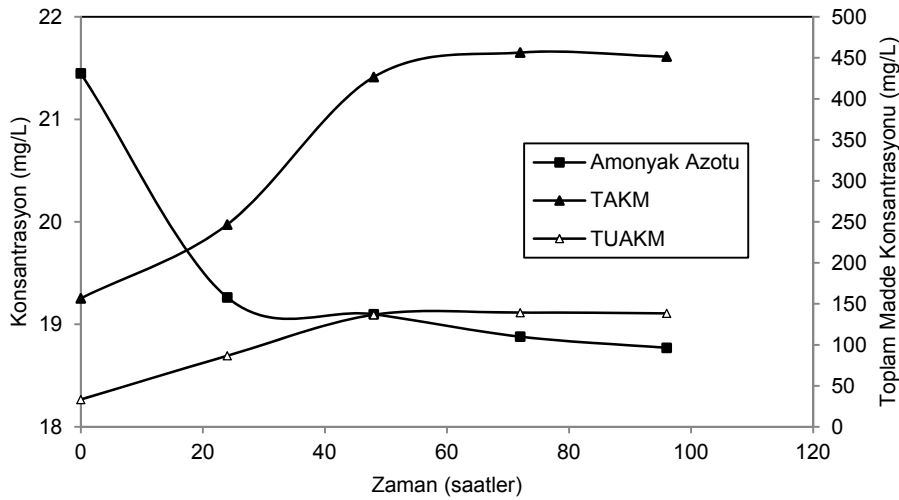


Şekil 22. KR2 Reaktöründeki optik yoğunluk değerlerindeki zamana bağlı değişim

Büyüme ve substrat değişimi eğrisi grafiği çizilirken substrat olarak sınırlayıcı besiyer madde olduğundan amonyak azotu tercih edilmiştir. Şekil 23'de amonyak azotu, Şekil 24'de ise toplam katı maddeye göre büyüme eğrisi çizilmiştir. Bu eğrilerde substratın konsantrasyonunun sabitlendiği zaman büyümenin de sabitlendiği görülmüştür.



Şekil 23. KR2 reaktöründeki alg biyokütlesi artışı ve amonyak azotu değişimi



Şekil 24. KR2 Reaktöründeki alg biyokütlesi artışı ve amonyak azotu değişimi

#### 4.3 Açık Havuz Fotobiyoreaktör Deneyleri (İP 1)

Açık Havuz Fotobiyoreaktör (AHF) evsel atık suyun ve atmosferik CO<sub>2</sub>'in kullanıldığı ve biyogaz ve biyohidrojen üretimi deneylerinde ihtiyaç duyulacak olan mikro algal kültürün büyütülmesi amacıyla çalıştırılmıştır. Bu nedenle reaktörün çalıştırılma koşulları maksimum biyokütle miktarını elde etmek amacıyla iyileştirilmeye çalışılmış ve reaktörden alınan çıkış

suyunda katı-sıvı faz ayrımı yapılarak yoğunlaştırılmış mikro algal biyokütlenin elde edilmesi mümkün olmuştur. Elde edilen mikro algal biyokütle çözeltileri biyolojik metan potansiyeli (BMP), yarı-sürekli anaerobik reaktörler ve biyohidrojen üretimi için kullanılmak üzere laboratuvarında dondurularak saklanmıştır.

AHF kullanılacak olan mikro algal kültür otuz gün kesikli modda konsantre edilmiş ve kültür optik yoğunluğu 4.0 Abs.'a ulaştığında AHF'ye transfer edilmiştir. Uçucu askıda katı madde (UAKM) değerine karşılık gelen 685 nm dalga boyunda ölçülmüş optik yoğunluk değeri ile korelasyon eğrisi Şekil 5'de verilmiştir. Bulunan korelasyon eğrisi, literatür ile benzerlik göstermektedir (Chiu et al., 2008).

Yarı-sürekli olarak işletilen AHF 21 gün boyunca işletilmiştir. Başlangıçta optik yoğunluk değeri 0,7 iken deneysel çalışmanın yaklaşık 10.uncu gününde 1,472'ye yükselmiştir (Şekil 25.a). Her döngü sonunda reaktörü beslemek için N/TAKM oranını aynı seviyede tutabilmek için gereken atık su hacmi hesaplanmış ve gereken atık su hacmi 8,5-14,5 L arasında değişmiştir (Şekil 25.b).

Reaktörün çalıştırılması esnasında 6 farklı numune ile çalışıldığından besiyer madde konsantrasyonunda farklılıklar görülmektedir. Şekil 25.c'de görüldüğü gibi reaktörde ölçülen TAN konsantrasyonu her döngünün sonunda azalmış, nerdeyse sıfıra yaklaşmıştır. TAN konsantrasyonlarındaki bu döngüsel değişimler, TAN'ın mikroorganizmalarca verimli bir şekilde tüketildiğini ya da nitrifikasyon gibi mekanizmalarla başka bir azot türüne dönüştürüldüğünü göstermektedir. Ancak  $\text{NO}_3^-$ -N konsantrasyonları TAN ile aynı trendi göstermemektedir (Şekil 25.d). Kesikli reaktör modu sırasında,  $\text{NO}_3^-$ -N konsantrasyonunda, özellikle reaktördeki TAN tüketildiğinde düşüş gözlemlenmiş çünkü TAN tercihen ilk sırada kullanılmıştır (Becker, 2008). TAN'ın tükendiği 4. 8. ve 9. döngünün sonlarında,  $\text{NO}_3^-$ -N konsantrasyonlarının 0,1 mg/L'nin altına düştüğü açıkça görülmekte, ancak  $\text{NO}_3^-$ -N değeri 3. ve 12. döngü sonunda gözlemlendiği gibi her koşulda sıfır değildir. Bunun nedeni nitratların ikincil azot kaynağı olarak kullanılması olabilir.  $\text{NO}_3^-$ -N konsantrasyonunun gösterdiği bu özel dinamiğin başka bir nedeni de nitrifikasyon olabilir (Tchobanoglous vd., 2003). Nitrifikasyon sonucu  $\text{NO}_3^-$ -N'e dönüştürülen TAN bertaraf edilmiş olarak değerlendirilmemiş, azot giderim verimliliği her döngüdeki TAN ve  $\text{NO}_3^-$ -N toplamının giriş ve çıkış sularındaki farkı kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 25.f'de gösterildiği gibi azot giderimi 4. 5. ve 7. ve 10. döngüler dışında %80'in üzerindedir. Ancak, bu dört döngüdeki giderimler de besleme protokolüne göre kabul edilebilir düzeydedir. Reaktördeki azotu tamamen gidermek için N/TAKM oranı 0,18'den

0,13'e düşürülmüş, daha sonra döngü süresi artırılmıştır. 9. döngünün sonunda %99,6 azot giderimi elde edilmiştir.

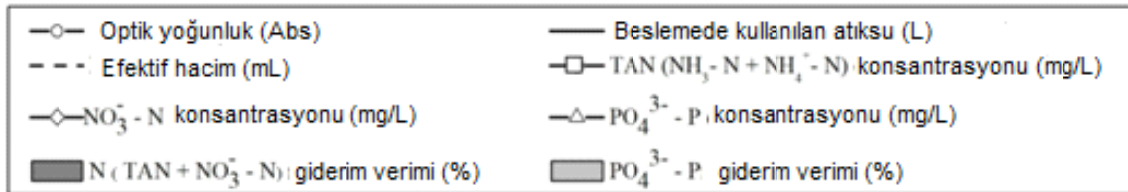
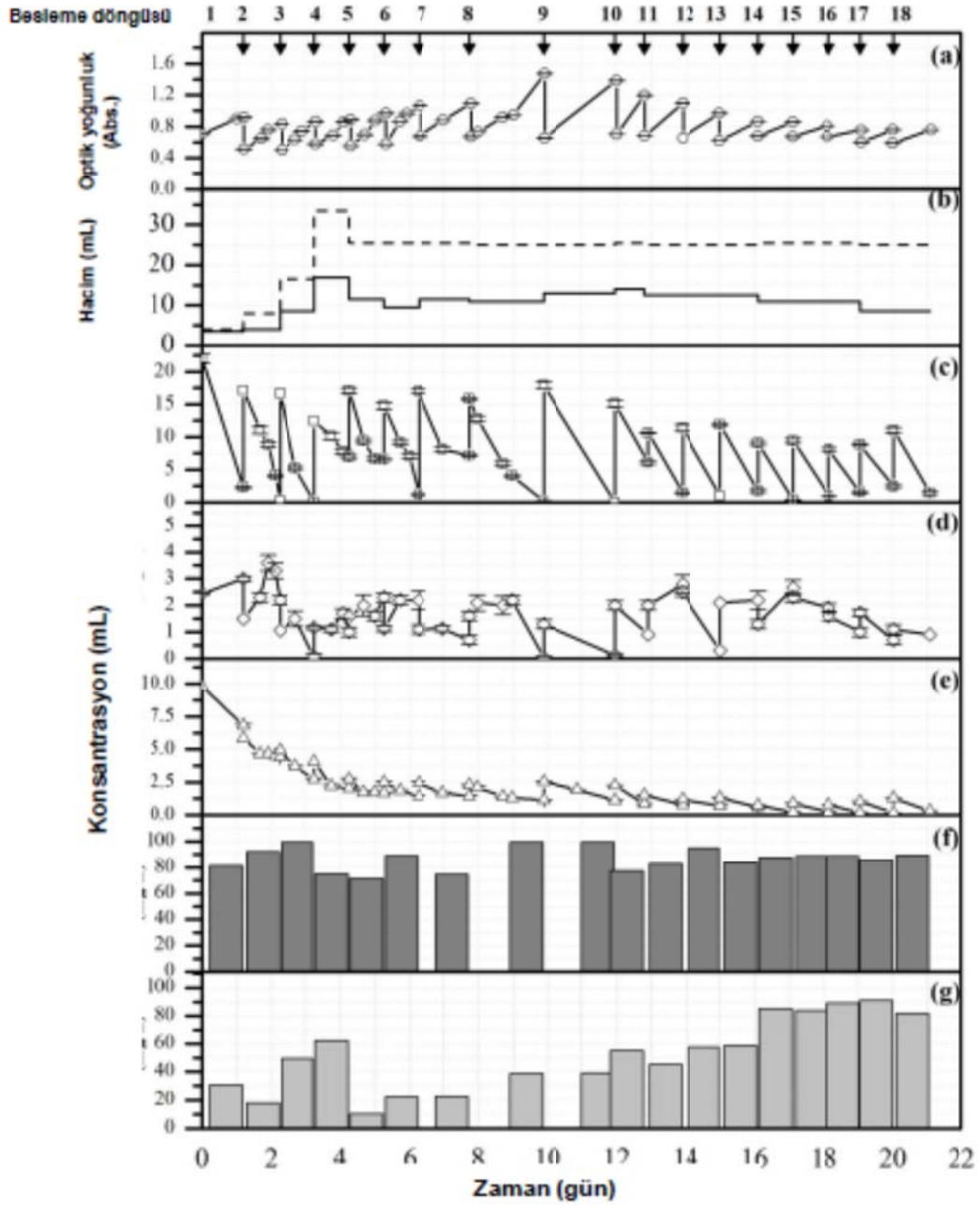
Reaktördeki O-PO<sub>4</sub> konsantrasyonu düzenli olarak her döngüde azalmış ve besleme nedeniyle PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P değerlerindeki seyrelme hesaplamalara dâhil edilmiştir. Sistemde O-PO<sub>4</sub> giderim değerleri ilk dört döngüde besiyer çözeltisi ile reaktöre eklenen O-PO<sub>4</sub> nedeniyle net değildir. Bu etki yok olduğunda, atık suda bulunan O-PO<sub>4</sub> giderimi izlenebilmiştir. Bu nedenle atık sudaki fosfor değeri reaktördeki fosfor değerinin atık sudan düşük olduğu 13. döngünün sonuna kadar hesaplamaları etkilemiştir. Şekil 25.g'den görüldüğü gibi, fosfor giderim verimleri daha sonra %80 üstüne çıkmıştır. On yedinci döngünün sonunda maksimum giderim verimi %91,2 olarak gözlemlenmiştir.

Reaktör giriş, çıkış ve giderim N/P oranları (ağırlık/ağırlık) Tablo 38'de verilmiştir. Yarı sürekli işletim modundaki giriş değerleri, mikro algal kültür için optimum N/P oranı olan 6.8 -10 değerleri ile uyum göstermektedir (Wang vd., 2010c). Ayrıca, çıkış N/P oranlarının girişe göre düşük, giderilen N/P oranlarının ise girişe göre yüksek olması da sistemin azot yönünden sınırlı olduğunu kanıtlamaktadır.

Tablo 38. Kesikli ve yarı-sürekli işletim modları için N/P oranları

İşletim Modu	Giriş N/P oranı	Çıkış N/P Oranı	Giderilen N/P Oranı
Kesikli	3,6	1,4	27,1
Yarı Sürekli	7,2	4,4	11,2

Projenin bu bölümünde elde edilen besiyer madde giderim verimleri benzer çalışmalarla uyumludur. Örneğin, Green vd. (1995)'nin algal havuzlarında yaptığı çalışmada amonyum ve fosfor giderim verimleri sırasıyla %89 ve %49 olarak rapor edilirken; Li vd. (2013)'nin kesikli, modifiye yarı-sürekli ve sürekli olmak üzere *C. vulgaris* yetiştirdiği reaktörlerde amonyum azotu, toplam azot ve toplam fosfor verimli bir şekilde sırasıyla %98,0, %90,3- 93,6 ve %89,9-91,8 oranlarında giderilmiştir.



Şekil 25. Yarı sürekli kültür reaktörü işletim kinetiği ve besiyer madde giderim verimleri (a) Optik yoğunluk (OY) (b) Atık su hacmindeki değişim (c) Toplam amonyum azotu (TAN) (d)  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  (e)  $\text{PO}_4^{3+} \text{-P}$ ; (f) Azot giderim verimi (g) P giderim verimi (YKF: yarı-sürekli kültürasyon fotobiyoreaktör)

#### 4.4 Alg Kültivasyon Reaktörleri-Performans Belirleme Çalışmaları (İP 1)

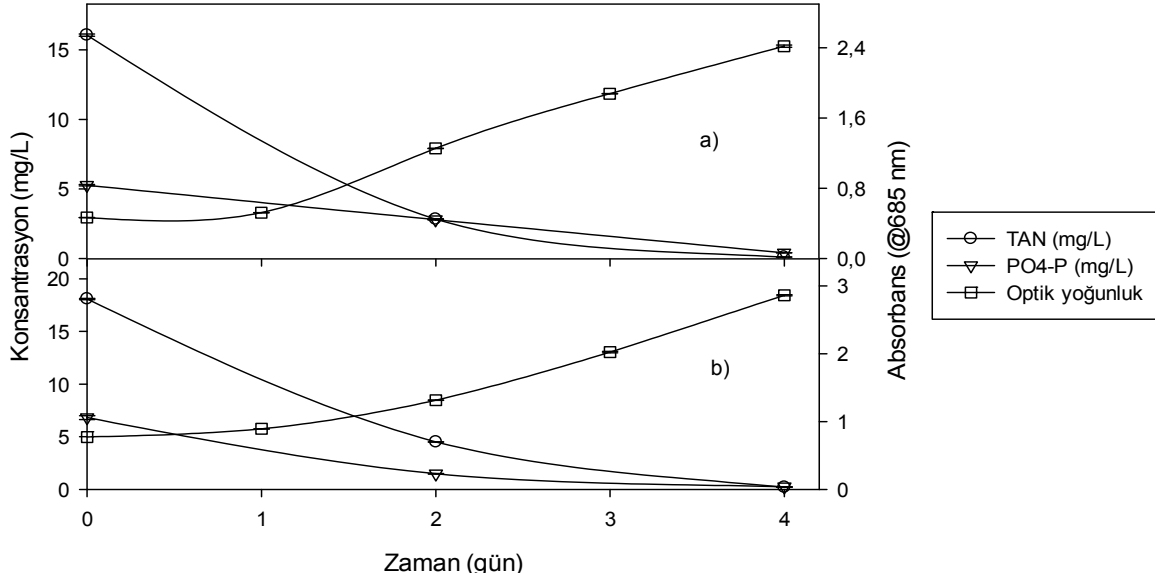
Evsel/endüstriyel atık su arıtımı için çalıştırılacak olan fotobiyoreaktörlerde kullanılacak algal aşu kültürünün, işletilmekte olan kültürasyon reaktörlerinden (*C. vulgaris* için R1 ve R2, doğal kültür için R3 ve R4 reaktörleri) hangisinden alınacağına karar vermek amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmanın sonuçları aşağıda verilmektedir.

R1 reaktöründen alınan aşu kültürü ile kurulan B1-50 ve B1-100 reaktörlerindeki TAN, PO<sub>4</sub>-P ve optik yoğunluk konsantrasyonları Şekil 26'da verilmektedir. Zamana karşı çizilen optik yoğunluk grafiğinde, grafiğin düzgün artan günleri logaritmik büyüme evresidir. Buna göre, her iki reaktörde de kültürler logaritmik büyüme evresine 2.inci günden sonra geçmiştir. Logaritmik büyüme evresinde büyüme hızı ( $\mu$ ) Denklem 4, biyokütle üretim hızı (P) ise Denklem 5 kullanılarak hesaplanmıştır (Sankarı vd., 2011). Denklemlerde X alg konsantrasyonunun bir göstergesi olarak optik yoğunluğu, t ise reaksiyon süresini temsil etmektedir.

$$\mu = (\ln X_2 - \ln X_1) / (t_2 - t_1) \dots \dots \dots (4)$$

$$P = (X_t - X_0) / (t - t_0) \dots \dots \dots (5)$$

Logaritmik büyüme evresindeki üretim hızı B1-50 reaktöründe 0,49 abs/gün iken B1-100 reaktöründe 0,52 abs/gün olmuştur. Li vd. (2013) tarafından yapılmış olan bir çalışmada, *C. vulgaris* kültürü kullanılarak ulaşılan en yüksek optik yoğunluk (680 nm) 2,07 olarak belirtilmiştir. B1-50 ve B1-100 reaktörlerinde ulaşılan en yüksek optik yoğunluklar (685 nm) sırasıyla 2,42 ve 2,86 olarak ölçülmüştür *C. vulgaris* için uygun dalga boyunu bulmak için yapılmış olan çalışmada verilmiş olan absorbans eğrisine göre 680 nm ve 685 nm'de yapılmış ölçümlerin standart sapması 0,006 olup yüzde standart hata %5'in altındadır. Buna göre, Li vd. (2013) çalışmasının optik yoğunluk sonuçları kendi çalışmamızdakilerle karşılaştırılabilir seviyededir. Ayrıca Li vd. (2013) biyokütlenin en yüksek seviyesine ulaştığı andaki üretim hızını 0,49 abs/gün olarak rapor etmiştir. Bütün bu değerler karşılaştırıldığında B1-50 ve B1-100 reaktörleri Li vd. (2013) çalışmasındaki sürekli reaktörden daha yüksek miktarda alg ürettiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar, başlangıçta reaktörlere eklenen alg kültür miktarının çalışılan aralık bazında (50-100 mL alg kültürü/L toplam hacim) alglerin büyüme hızının B1-100 reaktöründe daha yüksek olduğunu göstermektedir.

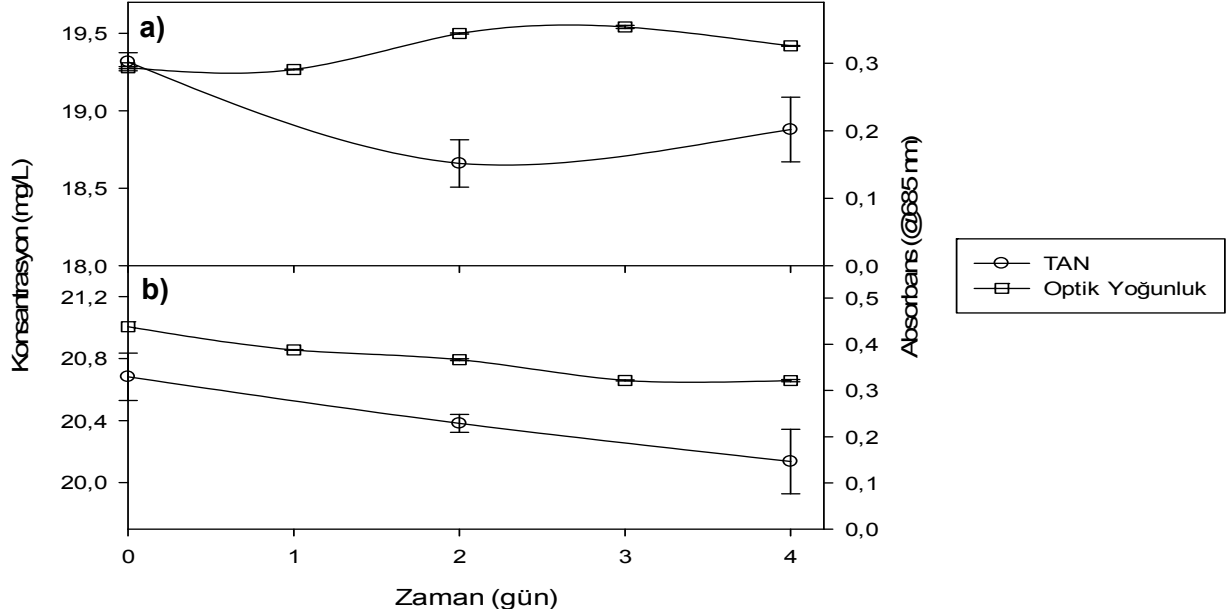


Şekil 26. a) B1-50 b) B1-100 reaktörlerinde çeşitli parametrelerin zamana bağlı değişimi

B1-50 reaktöründe TAN giderim hızı 4,0 mg/L.gün ve orto-fosfor giderim hızı 1,22 mg/L.gün iken, B1-100 reaktöründe TAN giderim hızı 4,5 mg/L.gün ve fosfat giderim hızı 1,64 mg/L.gün olmuştur. Hem arıtım, hem de biyokütle üretimi ve büyüme hızı değerleri göz önüne alındığında, B1-100 reaktörünün B1-50 reaktörüne göre daha yüksek bir performans gösterdiği gözlemlenmiştir. Bunun başlıca nedeninin başlangıçta B1-100 reaktörüne aşılana alg kültürü miktarının daha fazla olması düşünülmektedir. Li vd. (2013)'nin çalışmasında 4 günlük TAN arıtım hızı 9,81 mg/L.gün, TP arıtım hızı 0,675 mg/L.gün olarak raporlanmıştır. Aynı çalışmada, TAN arıtımı % 98,1, TP arıtımı % 90 olarak belirtilmiştir. B1-50 ve B1-100'de gözlenen TAN arıtım hızları Li vd. (2013) çalışmasından daha düşük bulunmuş olmakla birlikte, TAN arıtım performansı B1-50 için %99,4, B1-100 için %98,6 olarak hesaplanmıştır. B1-50 ve B1-100 reaktörlerinde gözlenen PO<sub>4</sub>-P arıtım hızı ve yüzde arıtımı Li vd. (2013) çalışmasındaki TP arıtım hız ve performansından fazladır. Ayrıca, B1-50 ve B1-100 reaktörlerinin ilk gününde gözlenen hızlı TAN giderimi (sırasıyla 4,0 ve 4,5 mg/L.gün) Boonchai vd. (2012)'nin benzeri çalışmasında raporladığı değer (8,9 mg/L.gün) ile karşılaştırılabilir düzeydedir.

Şekil 27'de R2 kültürasyon reaktöründen inoküle edilerek kurulan B2-50 ve B2-100 reaktörlerindeki TAN, PO<sub>4</sub>-P konsantrasyonları ve optik yoğunluk değerleri zamana bağlı olarak gösterilmektedir. Sonuçlardan görülebileceği gibi, toplam 4 günlük deney süresi boyunca B2-50 ve B2-100 reaktörlerindeki kültürler logaritmik büyüme evresine

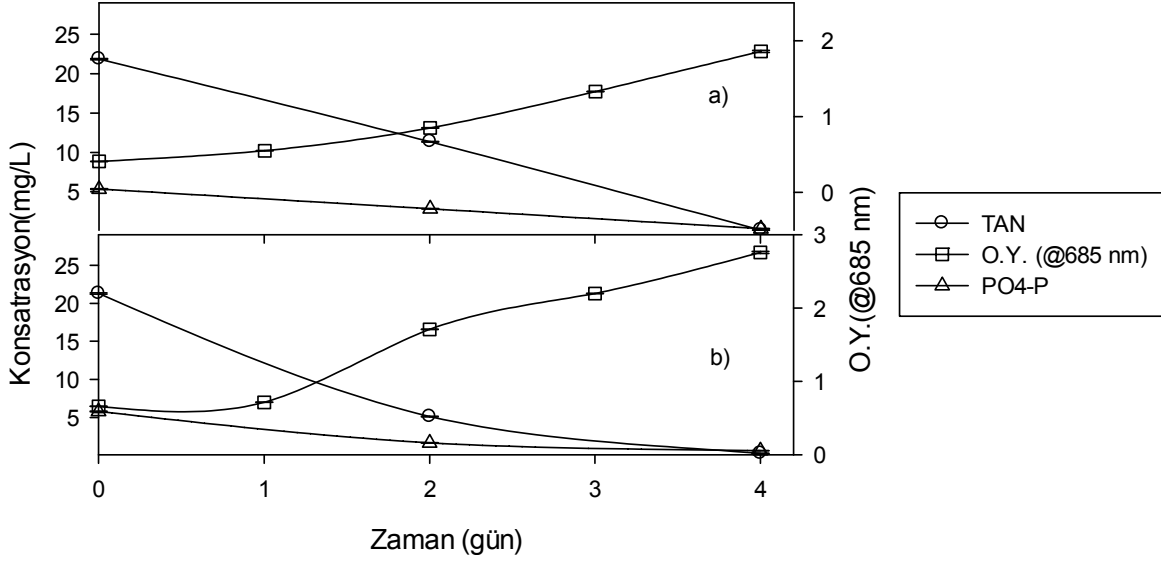
ulaşamamıştır. B2-100 reaktöründeki kültürün optik yoğunluğunda bir düşüş gözlenmiştir. Toplam amonyak giderim hızı B2-50 reaktöründe 0,1 mg/L.gün, B2-100 reaktöründe ise 0,15 mg/L.gün olmuştur. Bu reaktörlerde önemli bir orto-fosfor giderimi sağlanamamıştır. Bu değerler R2 kültürasyon reaktöründen alınan inokülümün sağlıklı bir kültür olmadığını göstermiştir. Sonuç olarak CCAP *C. vulgaris* kültürü ile yapılacak deneysel çalışmalara, R1 kültürasyon reaktöründen alınan inokülümlerle devam edilmesi uygun bulunmuştur.



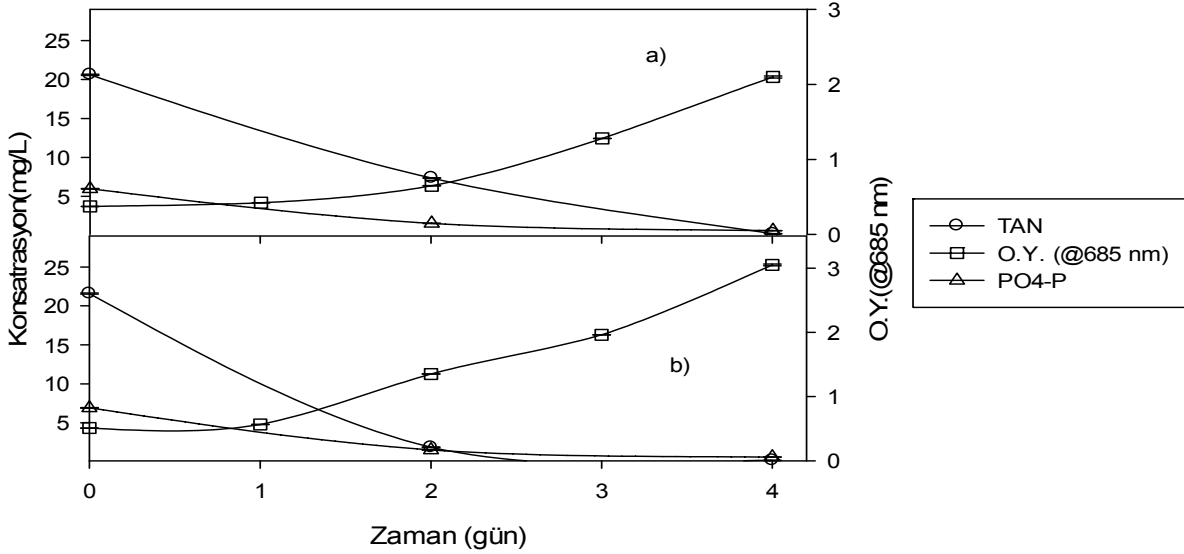
Şekil 27. a) B2-50 b) B2-100 reaktörlerinde çeşitli parametrelerin zamana bağlı değişimi

Bu bölümde yarı-sürekli modda çalıştırılmaya devam edilen R3 ve R4 (doğal kültür) kültürasyon reaktörlerinden alınan biyokütle ile inoküle edilerek kurulmuş olan B3-50, B3-100, B4-50 ve B4-100 reaktörlerindeki TAN, PO<sub>4</sub>-P ve optik yoğunluk konsantrasyonları sırasıyla Şekil 28 ve 29'da verilmiştir. *C. vulgaris* kültürü ile aşılardan elde edilen sonuçlara benzer olarak, reaktörde bulunan algler logaritmik büyüme evresine bir günlük alışma sürecinden sonra ulaşmıştır. Ulaşılan büyüme hızı B3-50 reaktöründe 0,43 abs/gün, B3-100 reaktöründe 0,45 abs/gün, B4-50 reaktöründe 0,53 abs/gün ve B4-100 reaktöründe ise 0,56 abs/gün olmuştur. Üretim hızı B3-50 reaktöründe 0,31 abs/gün, B3-100 reaktöründe 0,52 abs/gün olarak gözlenmiş, bu değerler B4-50 reaktöründe 0,43 abs/gün ve B4-100 reaktöründe ise 0,64 abs/gün olarak bulunmuştur. B3-50, B3-100, B450 ve B4-100 reaktörleri için TAN giderim hızları sırasıyla 4,99, 5,25, 5,10 ve 5,35 mg/L.gün ve fosfat giderim hızları ise 1,26, 1,29, 1,34 ve 1,57 mg/L.gün olarak belirlenmiştir.





Şekil 28. a) B3-50 b) B3-100 reaktörlerinde çeşitli parametrelerin zamana bağlı değişimi



Şekil 29. a) B4-50 b) B4-100 reaktörlerinde çeşitli parametrelerin zamana bağlı değişimi

Elde edilen sonuçlar, 100 mL doğal alg kültürü ile inoküle edilmiş B4-100 reaktöründe, 50 mL doğal alg kültürü ile inoküle edilmiş B4-50 reaktörüne göre daha fazla biyokütle üretimi ve TAN ve PO<sub>4</sub>-P arıtımı olduğunu göstermektedir. Deneysel sonuçlara göre R4 reaktöründen alınan aşı ile inoküle edilmiş reaktörlerde optik yoğunluk ve besiyer madde gideriminin, R3 reaktörüyle inoküle edilmiş reaktörlerinden daha yüksek olduğu gözlenmiş ve çalışmanın ileriki aşamalarında aşı kaynağı olarak R4 reaktörünün kullanılmasına karar verilmiştir.

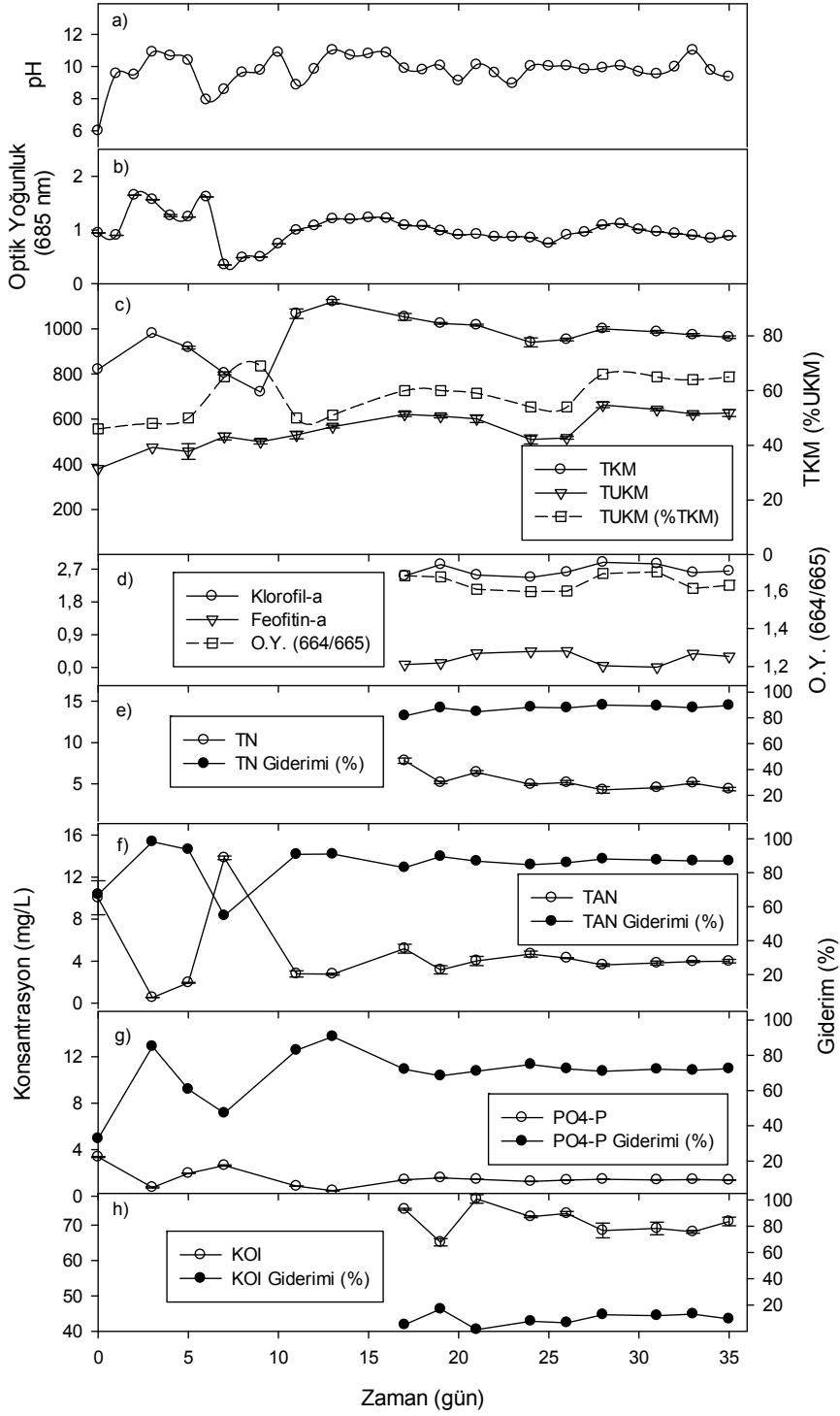
Bu bölümde elde edilen bir diğer bulgu ise doğal alg kültürünün büyüme hızı, TAN ve orto fosfat P giderim hızının *C. vulgaris* ile karşılaştırılabilir, hatta daha iyi olduğunun saptanmasıdır. *C. vulgaris*'in evsel atık su arıtımına en uygun alg türlerinden biri olduğu düşünüldüğünde, bu sonuç doğal alg kültürü gibi tür bakımından kompleks bir ortamın da evsel atık su arıtımında kullanılabileceğini göstermesi açısından önemlidir.

#### 4.5 Evsel Atık su ile Sürekli Modda Çalıştırılan Fotobiyoreaktörler (İP 6-7)

Projenin bu bölümünde iki farklı alg kültürü için 2, 4 ve 8 gün hidrolik bekletme sürelerinde (veya katı bekletme sürelerinde) toplam 6 fotobiyoreaktör işletilmiştir. Bu bölümde hedeflenen, evsel atıksındaki azot ve fosfor konsantrasyonlarının en yüksek düzeyde gideriminin ve en yüksek algal biyokütle konsantrasyonlarının elde edildiği uygun hidrolik (katı) bekletme sürelerinin her iki kültür için de belirlenmesidir.

Evsel atık su ile gerçekleştirilen sürekli reaktör çalışmalarında, pH, optik yoğunluk (685 nm), toplam katı, uçucu katı, toplam azot, toplam amonyum nitrojeni, orto-fosfat ve çKOİ parametreleri periyodik olarak ölçülmüştür. Kültürlerin optimum koşullarda büyümelerini sağlamak için günlük olarak izlenen pH, günlük evsel atık su beslemelerinden sonra 8-11 aralığına yükseldiği için her beslemeden sonra 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile 6'ya ayarlanmıştır. Şekil 30.a'da işletim süresince gözlenen pH değerleri sunulmaktadır. Bu değerler günlük besleme öncesinde reaktör içerisinde ulaşılan pH'yı göstermektedir.

Optik yoğunluk (685 nm) ölçümü, alg konsantrasyonunu belirlemek için kullanılmıştır. Optik yoğunluğa ek olarak, toplam katı, uçucu katı ve klorofil-a konsantrasyonları da reaktörlerdeki biyokütle miktarını gözlemleyebilmek için kullanılmıştır. Şekil 30.b'den görüldüğü üzere, X1 reaktöründe (hidrolik bekletme süresi=2 gün), başlangıç optik yoğunluk değeri 0,95 iken, ilerleyen günlerde artarak 1,2 ve 1,6 aralığında seyretmiş ve 7.günde 0,35 olarak ölçülmüştür. Alg konsantrasyonundaki bu ani düşüşün reaktörün düşük bekletme süresinde çalıştırılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü 2 günlük bekletme süresi reaktör içeriğinin günlük olarak yarısının alınması ve aynı miktarda evsel atık su ile beslenmesiyle sağlanmıştır. Daha sonraki günlerde optik yoğunluk değerleri toparlanmış, kademeli olarak artmış ve 11. günde 0,99'a yükselmiştir. Şekil 30.c'den görüleceği üzere, reaktörün toplam katı madde konsantrasyonu optik yoğunluk parametresi ile benzer eğilimler göstermiştir. Toplam katı madde konsantrasyonu 2.günün sonrasında azalan bir eğilim göstermiştir.



Şekil 30. X1 Reaktöründe a) pH, b) Optik yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Klorofil-a, Feofitin-a, O.Y. (664/665), e) TN, f) TAN, g) PO<sub>4</sub>-P, h) çKOİ parametrelerinin zamana göre değişimi

Bununla birlikte, 4 gün sonra yükselmeye başlayarak sonraki günlerde 950-1100 mg/L aralığında sabitlenmiştir. Kültürün işletme koşullarına uyum sağlamış olduğu birinci hafta

sonrasında, uçucu katı madde konsantrasyonu 500 ile 660 mg/L aralığında değişmiştir (Şekil 30.c). Klorofil-a değeri 2,5 ile 2,9 mg/L arası değişmiş, TKM ve TUKM değerleriyle paralel değişim eğilimleri göstermiştir. Feofitin-a konsantrasyonu 0,2 mg/L civarında seyretmiş, O.Y. (664/665) değeri 1,6 ile 1,7 arasında kalmıştır (Şekil 30.d). Elde edilen sonuçlara göre, reaktörlerde bulunan alg konsantrasyonunu belirleyebilmek amacıyla tanımlanan optik yoğunluk ile TKM, TUKM değerlerinin reaktörde kararlı koşullar sağlanana kadar birbirleriyle paralellik gösterdiğini ve reaktör kararlı koşullara ulaştıktan sonra yapılan diğer analizlerin de (klorofil-a ve feofitin-a konsantrasyonları ve O.Y. (664/665) değeri) ortamda aktif bir alg popülasyonunun varlığına işaret ettiğini söylemek mümkündür.

X1 reaktöründe, toplam azot ve toplam amonyak azotu verileri göz önüne alındığında, yüksek giderim değerlerine ulaşıldığı görülmektedir (Şekil 30.e-f). Reaktörde toplam azot için %81-90, amonyak azotu için ise %83-91 giderim değerlerine ulaşılmıştır. Şekil 30.g'de görüleceği üzere, %68-83 gibi yüksek bir fosfor giderim değeri de sağlanmıştır. çKOİ değerleri ve yaklaşık %70 KOİ giderimi, evsel atık su ile birlikte reaktöre gelen bakterilerin aerobik aktivitelerine devam ettiklerini ve bu durumun alglerin besiyer madde giderimindeki performanslarını olumsuz etkilemediğini göstermektedir.

X2 reaktöründe ilk günlerde hızlı bir artış gösteren optik yoğunluğun, bir haftalık işletimin ardından azaldığı gözlemlenmiştir. Ancak, bu azalış hızı X1 reaktöründe görüldenden daha düşük seviyede gerçekleşmiştir. Bunun başlıca nedeni X2 reaktöründe uygulanan hidrolik (katı) bekletme süresinin (4 gün), X1 reaktöründeki bekletme süresinden (2 gün) uzun olmasıdır.

Bu dönemin ardından optik yoğunluk değerleri kararlı bir şekilde 0,9 ile 1,2 arasında değişmiştir. Toplam katı ve uçucu katı madde konsantrasyonlarındaki kararlı durum, reaktörde denge durumunun sağlandığının göstergesi olarak kabul edilmiştir. Yaklaşık 10 günlük işletme süresinin ardından, uçucu katı konsantrasyonu 500 ile 650 mg/L arasında değişmiştir (Şekil 31.c). X1 ve X2 reaktörleri için uçucu katı konsantrasyon verileri karşılaştırıldığında, bu değerlerin birbirine oldukça benzer olduğu görülebilir. Projenin amaçlarından birinin de üretilen alg biyokütlesinin işlenerek biyoyakıt elde edilmesi olduğu hatırlandığında, bunun çok önemli bir bulgu olduğu söylenebilir. Klorofil-a konsantrasyonu ölçülmeye başlandığı 4. günden sonra 3,15 mg/L'den 2,90 mg/L'ye düşmüş, daha sonra ise 2,91 ile 2,82 mg/L arasında değişmiştir. Feofitin-a konsantrasyonu Klorofil-a konsantrasyonundaki düşüşe paralel olarak 4. günde 0,64 mg/L'den 1,11 mg/L'ye çıkmış, deneysel işletim süresi sonunda ise 1,02 mg/L olmuştur. O.Y. (664/665) oranı 4.günden

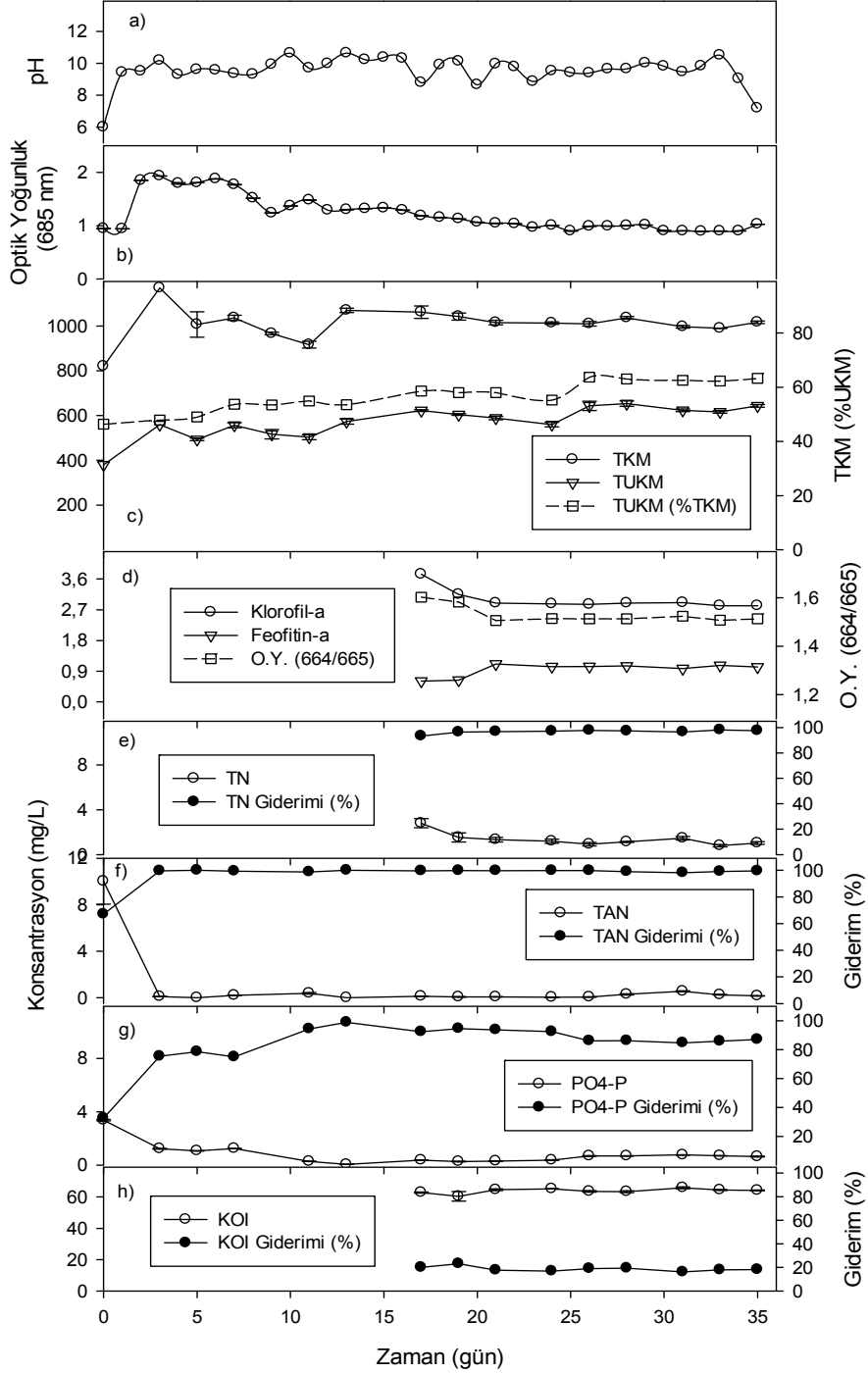
itibaren 1,51 değerinde devam etmiştir (Şekil 31.d). Bu oran 1,0-1,7 arasında olduğu durumda sağlıklı bir alg büyümesine işaret etmektedir (APHA,1998).

X2 reaktöründe bir haftalık işletim sonrasında, toplam azot gideriminde %93-98, amonyak gideriminde ise %98-100 gibi çok yüksek düzeylere ulaşıldığı görülmektedir (Şekil 31.e-f). Benzer olarak %85-98 düzeyinde yüksek bir fosfor giderimi de sağlanmıştır (Şekil 31.g). X1 ve X2 reaktör sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, *C. vulgaris* kültürü için 4 günlük bekletme süresinin besiyer giderimi açısından daha uygun olduğu söylenebilmektedir.

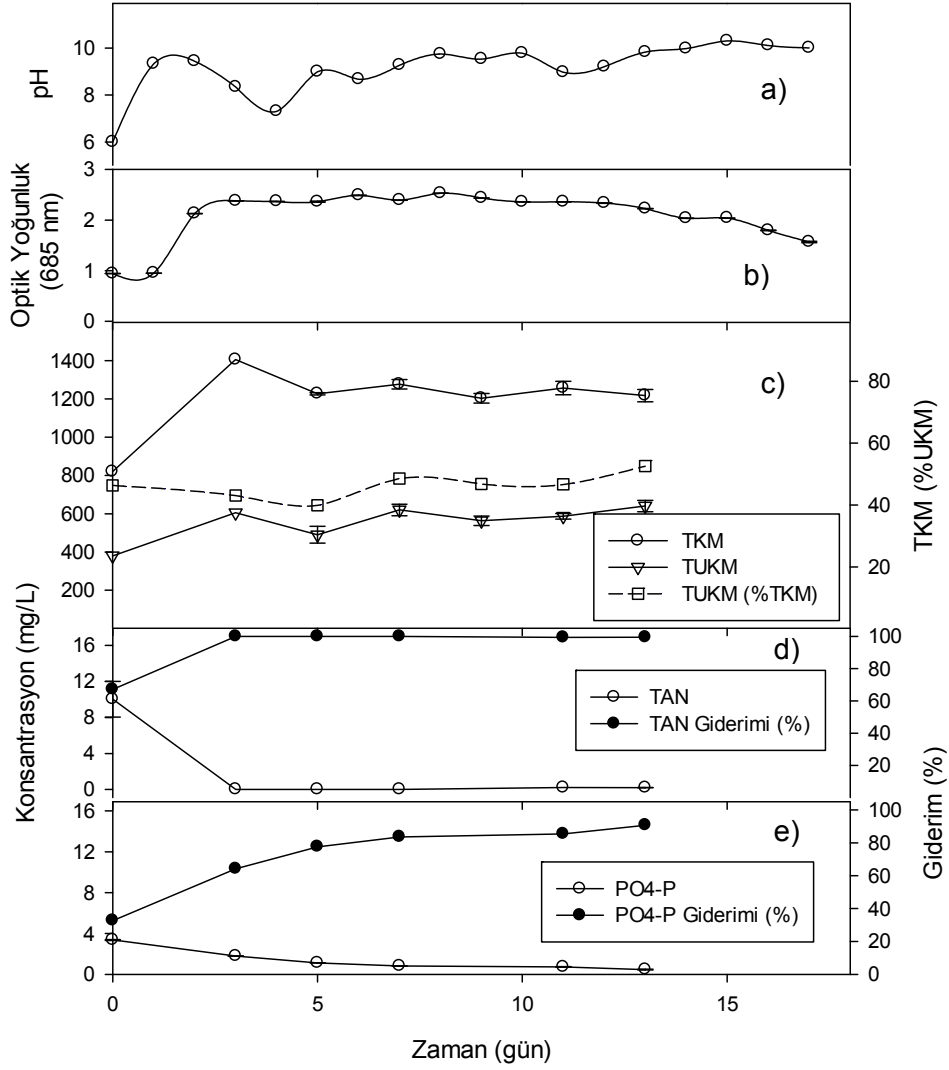
Hidrolik (Katı) Bekletme Süresi 8 gün olarak çalıştırılan X3 reaktöründe gözlenen algal büyüme (optik yoğunluk bazında) 3-12. günler arasında kararlı koşullarda sürmüş olsa da, 12. günden itibaren düşmeye başlamış ve deney sonuna kadar tekrar kararlı koşullara ulaşamamıştır. X3 reaktöründe klorofil-a konsantrasyonu 17.günde ani bir şekilde 22,24 mg/L'den 0,52 mg/L'ye düşmüştür (veriler sunulmamıştır). Klorofil-a değerindeki bu düşüş, reaktörlerdeki renk değişimi ile görsel olarak da takip edilebilmiştir. Arıtım değerlerinin yüksek görünmesi, reaktöre beslenen atık su miktarı az olduğu için giren besiyer madde konsantrasyonunun az olmasından ve alg büyümesini kontrol etmesinden kaynaklanmıştır (Şekil 32). Sonuç olarak 8 günlük Hidrolik (Katı) Bekletme Süresinin *C.vulgaris* ile evsel atık su arıtımına uygun olmadığı belirlenmiştir.

Doğal kültürle ve 2 günlük hidrolik bekletme süresinde işletilen Y1 reaktöründe, optik yoğunluk değişim eğilimi X1 reaktörü ile benzerlik göstermiştir (Şekil 30 ve 33). Başlangıçta 0,95 olan optik yoğunluk, önce 1,8 seviyesine yükselmiş, sonrasında 1,3'e gerilemiştir. Çalışmanın 6. ve 10. günleri arasında salınım gösterse de, sonrasında kademeli olarak artmış ve 15.günden çalışma sonuna kadar 1,1-1,3 abs aralığında seyretmiştir (Şekil 33b). Optik yoğunluk daha sonra 20.güne kadar kademeli olarak artmış ve çalışma sonuna kadar 1,1 ve 1,3 aralığında kalmıştır (Şekil 33b). X1 reaktörüyle benzer olarak, Y1'de de düşük Hidrolik (Katı) Bekletme süresi nedeniyle alg biyokütlesinde azalış gözlemlenmiş ancak sonrasında karışık (doğal) kültür işletme koşullarına uyum sağlamış ve optik yoğunluk sabit bir değere ulaşmıştır. Bu gözlem reaktörde kararlı durumunun sağlandığının bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Toplam ve uçucu katı madde konsantrasyonlarındaki değişim büyük ölçüde bu gözlemlerle uyum içindedir (Şekil 33.c). Doğal kültürle 2 günlük hidrolik bekletme süresinde çalışıldığı Y1 reaktöründe, toplam azot ve amonyak azotu giderimlerinin *C.vulgaris* kültürlerine göre biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu reaktörde, toplam azot için %88-97, amonyak azotu için ise %88-100 düzeyinde giderimlere ulaşılmıştır (Şekil 33 e-f). Aynı

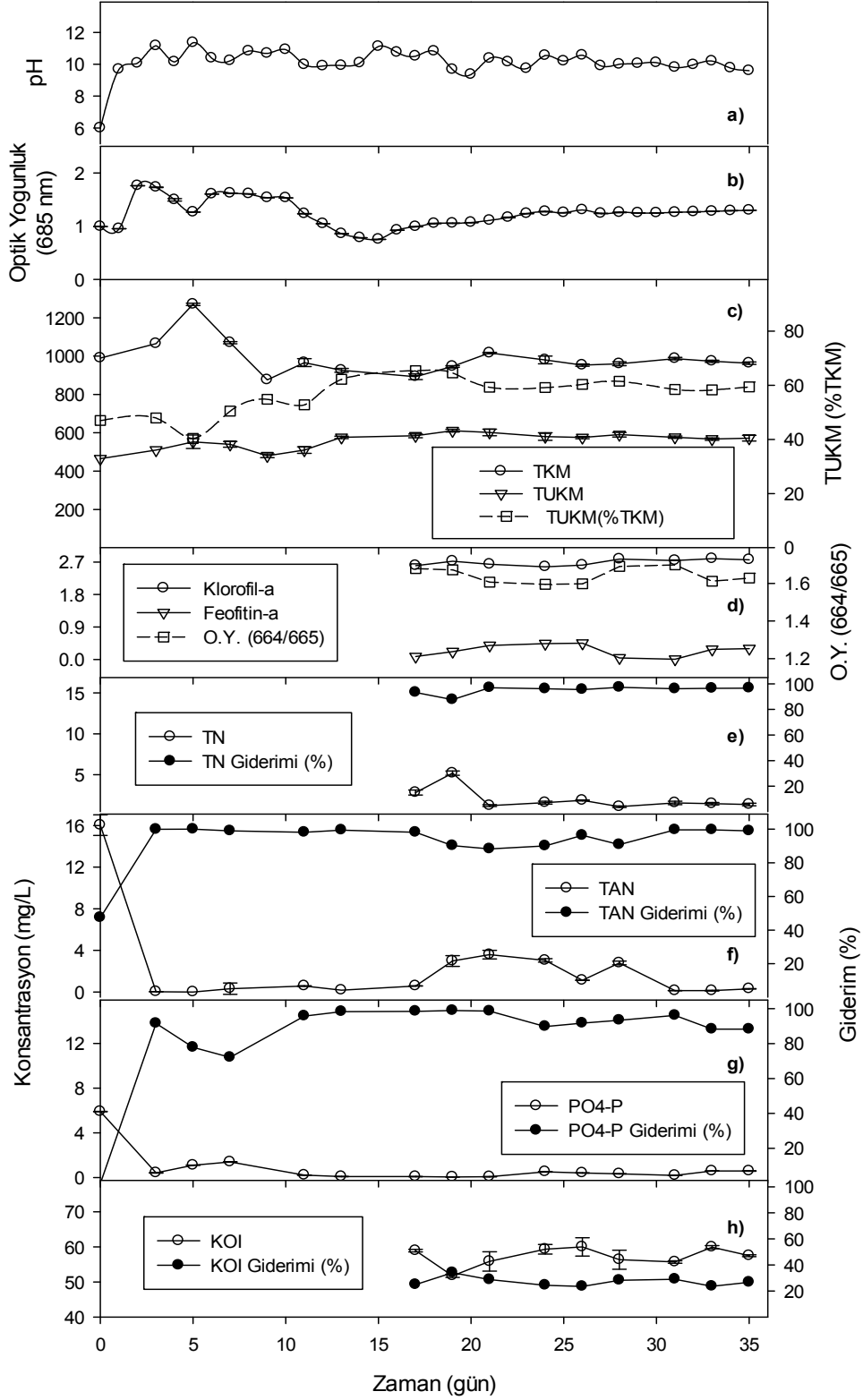
zamanda, 20. gün sonrasında fosfor için %90-98 gibi çok yüksek bir arıtma performansı gözlemlenmiştir (Şekil 33g).



Şekil 31. X2 Reaktöründe a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Klorofil-a, Feofitin-a, O.Y.(664/665), e) TN, f) TAN, g) PO<sub>4</sub>-P, h) KOİ parametrelerinin zamana göre değişimi



Şekil 32. X3 Reaktöründe a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) TAN, e) PO<sub>4</sub>-P parametrelerinin zamana göre değişimi

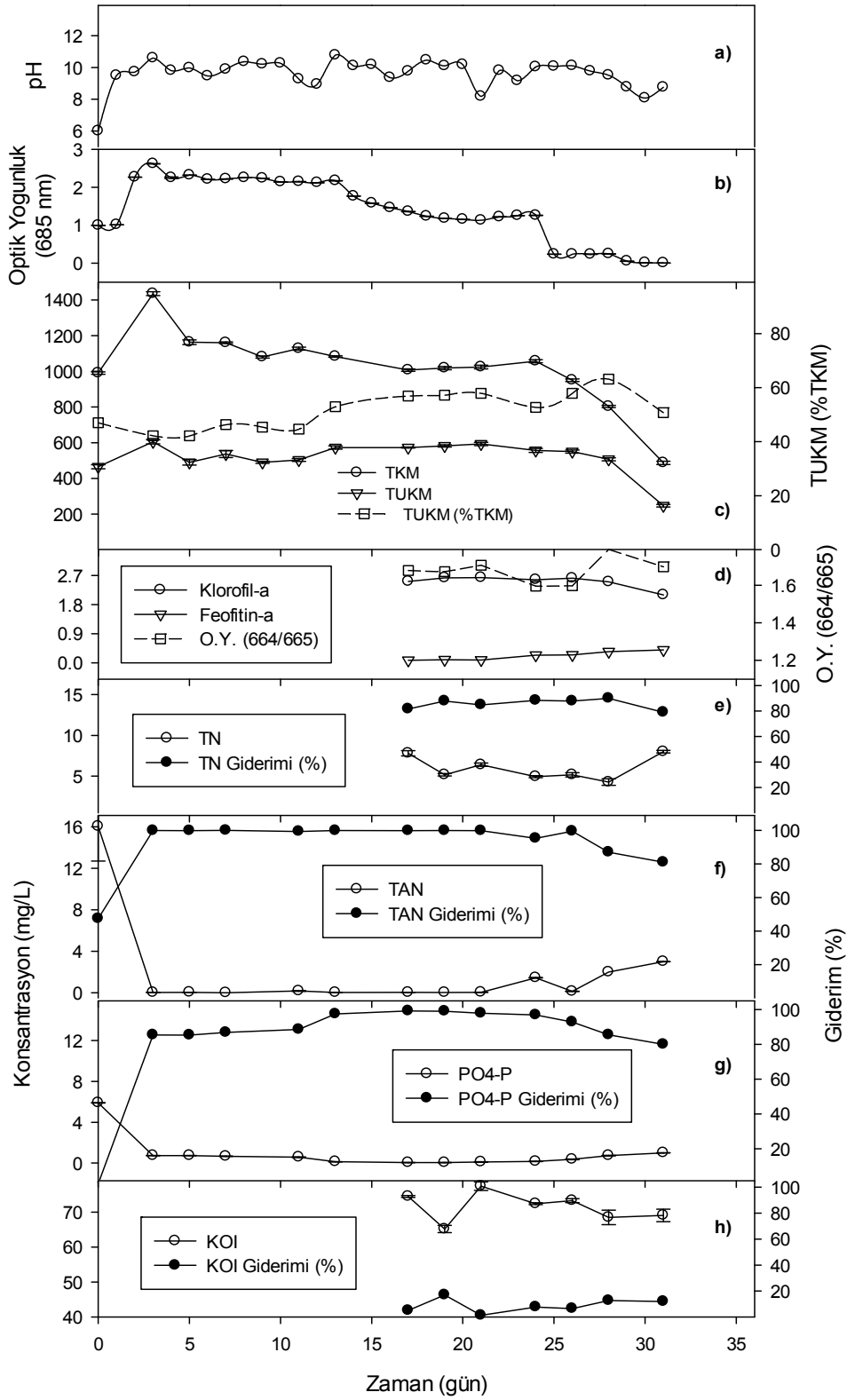


Şekil 33. Y1 Reaktöründe a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Klorofil-a, Feofitin-a, O.Y.(664/665), e) TN, f) TAN, g) PO<sub>4</sub>-P, h) çKOİ parametrelerinin zamana göre değişimi

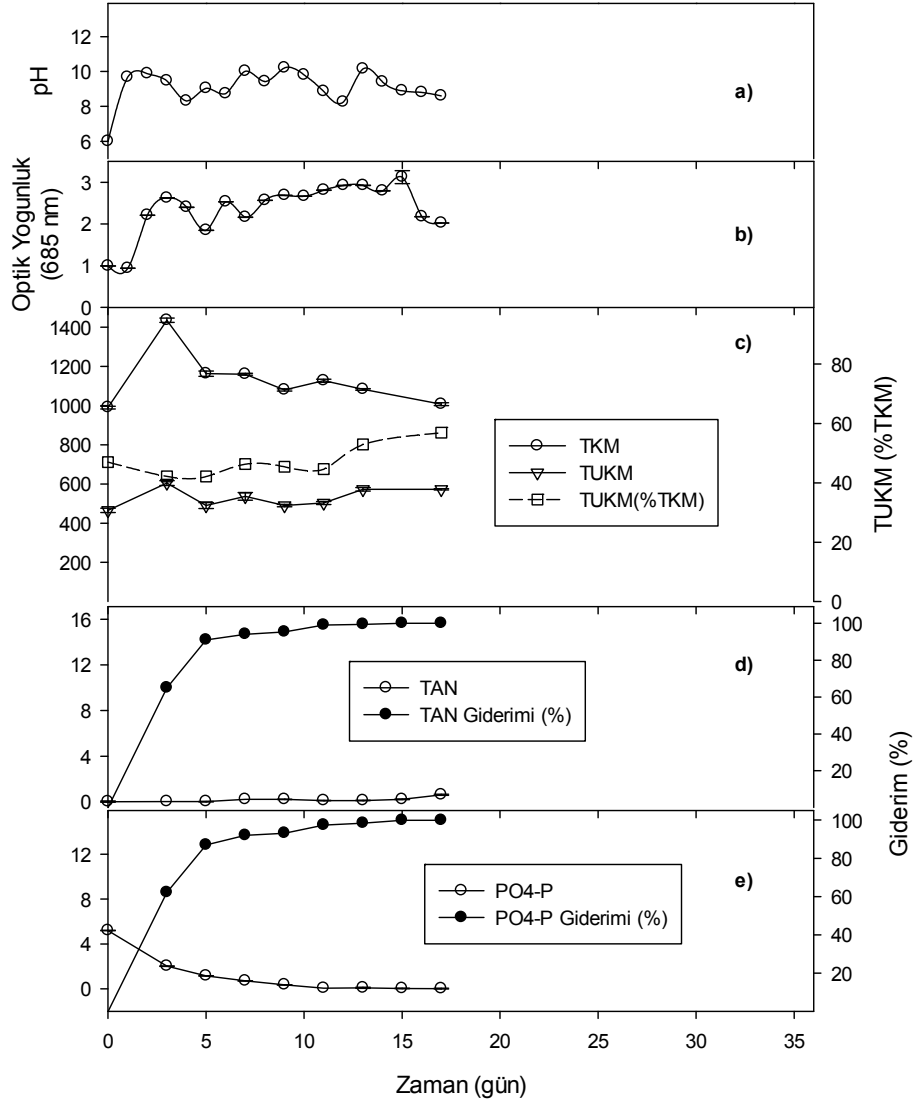


Doğal kültürle 4 günlük hidrolik bekletme süresinde işletilen Y2 reaktöründe optik yoğunluk değeri, başlangıçta ani olarak artmış ve bu artışı izleyen 4. ve 10. günler arasındaki dönemde daha kararlı bir değişim göstermiştir (Şekil 34.b). Bu dönemde optik yoğunluk 2,2 düzeylerinde seyretmiştir. Bu değer Y1 reaktöründe ölçülen değerlerden daha yüksektir. Sonrasında 15. ve 26. günler arasındaki dönemde ise kademeli bir düşüş gözlemlenmiş ve optik yoğunluk değeri 0,01 düzeyine kadar gerilemiştir. Toplam katı ve uçucu katı madde verileri, reaktörün 26. güne kadar kararlı olduğunu ve sonrasında bu kararlı koşulların hızla bozulduğunu ve reaktördeki algal biyokütlenin yıkanması ile reaktör performansının sıfırlandığını göstermektedir (Şekil 34.c). Y2 reaktöründe, 25. güne kadar yüksek besiyer madde giderimi gözlenmiştir (Şekil 34.e-f-g). Ancak, daha sonrasındaki dönemde reaktördeki algal biyokütle yıkandığı için bu yüksek verim sürdürülememiştir. Bu fotobiyoreaktörde alglerin büyümesinin 4 gün ve üzerindeki hidrolik bekletme süresinden sonra mümkün olmamasının nedeni birden fazla olabilir. Y2 fotobiyoreaktöründe diğer reaktörlere göre en yüksek alg konsantrasyonu saptanmıştır. Alg miktarının fazla olması nedeniyle ortama verilen besiyer maddelerin konsantrasyonu (N veya P) ve/veya ortama verilen inorganik karbon (havadaki CO<sub>2</sub>) miktarı büyümeyi engelleyen bir faktör olabilir.

8 günlük hidrolik bekletme süresinin uygulandığı Y3 reaktöründe, başlangıçta 0,99 olan optik yoğunluk değeri 15. günde 3,13 değerine kadar yükselmiş ancak sonrasında ciddi bir biçimde azalarak, 19.günde 0,3'e kadar düşmüştür (Şekil 35.b). Bununla birlikte, başlangıçtaki 18,42 mg/L olan klorofil-a konsantrasyonu, reaktörün optik yoğunluğunun sıfıra yaklaştığı 19.günde 0,39 mg/L olarak ölçülmüştür. Toplam katı madde verileri optik yoğunluk verilerindeki eğilim ile oldukça örtüşmektedir (Şekil 35.c). Başlangıçta yaklaşık 1000 mg/L olan toplam katı miktarı, 15. günde 1550 mg/L seviyelerine yükselmiş ve sonrasında düşerek 19.günde 800 mg/L olarak ölçülmüştür.



Şekil 34. Y2 Reaktöründe a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Klorofil-a, Feofitin-a, O.Y.(664/665), e) TN, f) TAN, g) PO<sub>4</sub>-P, h) çKOİ parametrelerinin zamana göre değişimi



Şekil 35. Y3 Reaktöründe a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) TAN, e) PO4-P parametrelerinin zamana göre değişimi

Y3 reaktöründe,15.güne kadar oldukça yüksek düzeyde amonyak azotu ve orto-fosfat giderimleri gözlemlenmiştir (Şekil 35d-e). Çalışmanın 5. gününde amonyak ve fosfor giderimleri %90'ın üzerinde gerçekleşmiştir. 15. ve 17. günlerde %100 amonyak ve %99 üzerindeki fosfor giderimi sonrasında hızla azalan optik yoğunluk (Şekil 35.b.), klorofil-a ve katı madde konsantrasyonları birlikte düşünüldüğünde, besiyer madde miktarının reaktördeki alg biyokütlesinin ihtiyacını karşılayamadığı anlaşılmaktadır. Bu gözlemlere dayanılarak, 8



günlük hidrolik bekletme süresinin karışık kültür için uygun olmadığı görülmüş ve bu nedenle, Y3 reaktörü için toplam azot ve KOİ giderimi incelenmemiştir.

Çalışmamızın bu bölümünde sürekli fotobiyoreaktörlerle evsel atık su arıtımı çalışılmış ve iki farklı alg kültürü kullanılarak besiyer madde giderimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre 8 günlük hidrolik (katı) bekletme süresinin, çalışılan evsel atık su için çok uzun olduğu görülmüştür. 2 günlük hidrolik (katı) bekletme süresinde, her iki kültür için de %80'in üzerinde toplam ve amonyak azotu ve %68'in üzerinde orto-fosfat giderimi sağlanmıştır. Besiyer madde gideriminin, doğal kültür kullanıldığında, *C.vulgaris*'e göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Reaktörler 4 günlük hidrolik (katı) bekletme süresi ile çalıştırıldığında, toplam azot gideriminin %93'e, amonyak azotu ve orto-fosfat giderimlerinin ise sırasıyla %98 ve %85'e yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, çalışılan atık su için 2 günlük hidrolik bekletme süresinin 4 günlük bekletme süresine göre besiyer giderimi açısından daha uygun olduğunu işaret etmektedir. Ancak, 4 ve 8 günlük bekletme süreleriyle çalıştırılan karışık kültür reaktörlerinde biyokütlenin, belirli bir süre sonra yıkandığı görülmüştür. 2 günlük bir bekletme süresi ile çalışılan doğal kültür reaktöründe, %97 ve %98 gibi yüksek toplam azot ve orto-fosfat giderim oranlarına ulaşılmıştır. Bu nedenle, 4 ve 8 günlük bekletme sürelerinin besiyer madde limitasyonuna ve biyokütle kaybına neden olacağı beklenmelidir.

Alg biyokütlesinin büyümesi hakkında nicel bilgi veren diğer bir parametre de reaktörün içindeki karışımın klorofil-a konsantrasyonudur. X1 reaktöründe 24-33 mg/L gibi oldukça yüksek bir düzeyde klorofil-a konsantrasyonu gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, X1 reaktöründe 664 nm'deki optik yoğunluğun 665 nm'deki optik yoğunluğa oranı (OY 664/665) 1,61-1,68 olarak belirlenmiştir. Bu oran 1,0-1,7 arasında olduğu durumda sağlıklı bir alg büyümesine işaret etmektedir (APHA,1998). X2 reaktöründe 28-44 mg/L arasında ölçülen klorofil-a değeri ve 1,51-1,60 arasında değişen O.Y (664/665) oranı sağlıklı bir alg gelişimini göstermiştir. Y1 reaktöründe ise klorofil-a değeri ve O.Y (664/665) oranı sırasıyla 28-29 mg/L ve 1,61-1,69 olarak bulunmuş ve yine bu reaktörde de sağlıklı bir alg büyümesinin olduğu belirlenmiştir.

Reaktörlerdeki alg biyokütlesinin amonyak azotu tüketimine ek olarak, fotosentetik aktivite nedeniyle yükselen sıcaklık (28-30°C) ve artan pH (8-10) ile amonyak gideriminin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Ancak, amonyak giderim eğilimleri ve gelişim eğrileri örtüştüğünden, başlıca amonyum giderim mekanizmasının mikro algal aktivite olduğu düşünülmektedir (Boonchai vd., 2012). Beklenildiği üzere alg kültürlerinin KOİ giderim

performanslarının düşük olduğu görülmüştür. Reaktörler sürekli ışık kaynağı ile işletilmiş ve bu nedenle, alg biyokütlesi için aerobik solunum minimal düzeyde gerçekleşmiştir.

#### 4.6 Evsel Atık suya Aklime Alg Kültürleri ile Kinetik Çalışma (İP 6-7)

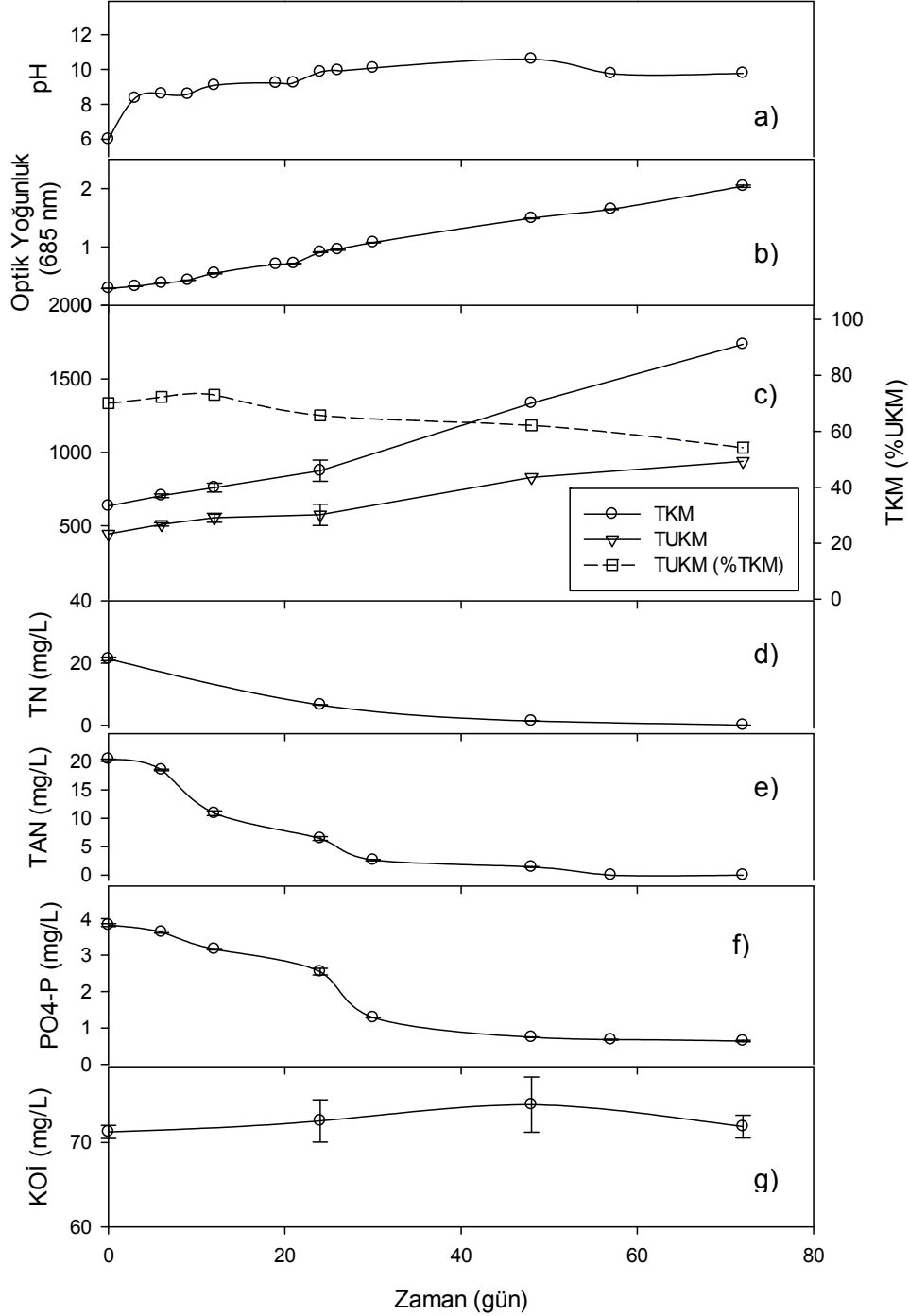
Bu çalışmada sürekli reaktörlerde (Bölüm 4.5) aklime edilmiş (alıştırılmış) alg kültürlerinin, besiyer madde giderim kinetiklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla sürekli reaktör çalışmasının 21. gününde, kararlı koşulların baskın olduğu dönemde (Y2 hariç), X1, X2, Y1 ve Y2 reaktörlerinden alınan reaktör çıktıları, yapılan kinetik çalışmasında aşî kültürü (inokülüm) olarak kullanılmıştır.

Sürekli modda çalıştırılan X1 reaktörünün 21. gününde alınan örnek ve evsel atık su ile XB1 fotobiyoreaktörü kurulmuş, 3 gün boyunca kesikli olarak çalıştırılmıştır. Diğer bir deyişle 3 günlük işletim süresince reaktöre besleme yapılmamış ve analizler için kullanılan çok küçük hacimdeki örneklemeler dışında, reaktörden atık su alınmamıştır.

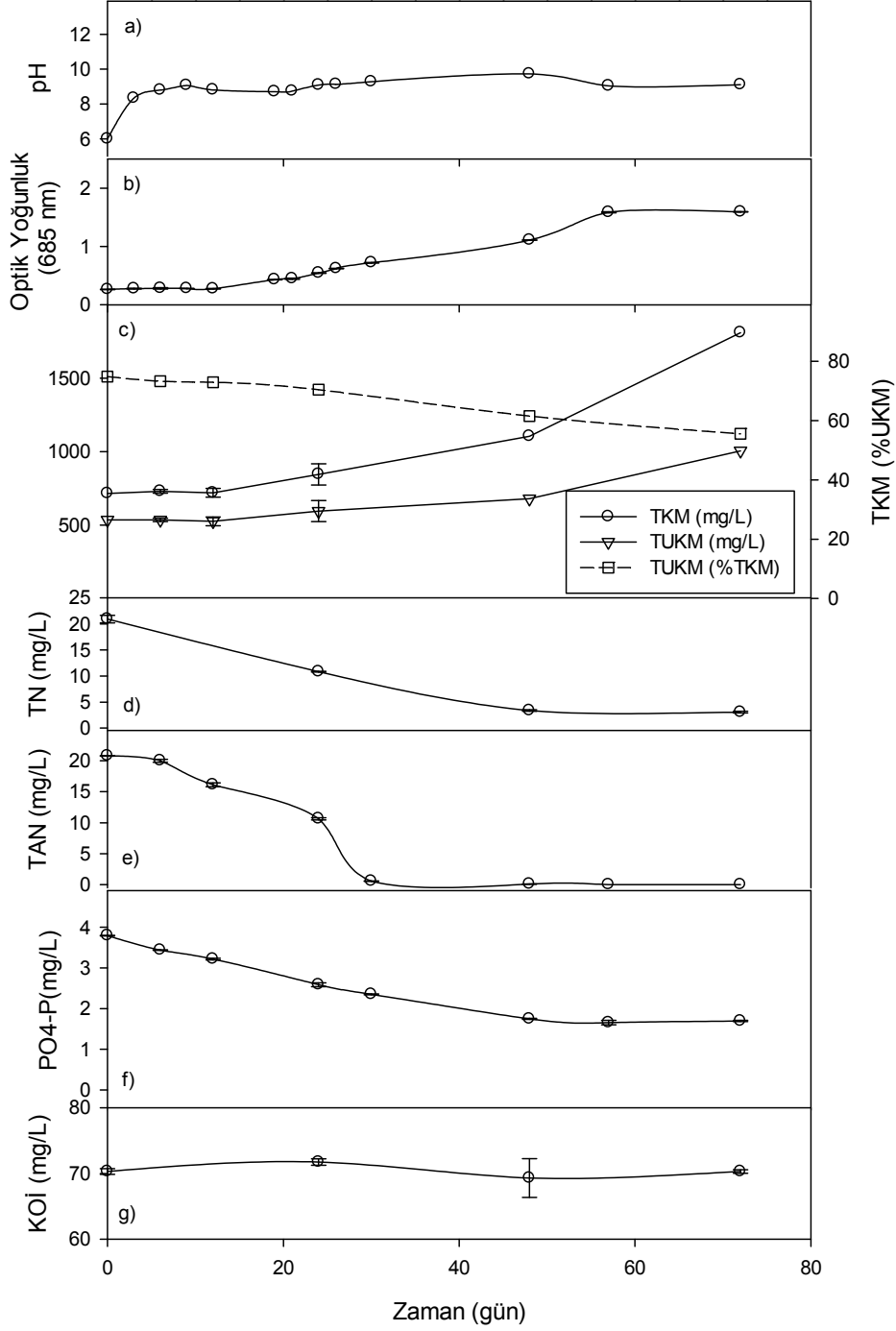
Çalışma boyunca ortalama pH değeri  $9,42 \pm 0,68$  olmuştur (Şekil 36.a). Optik yoğunluk 0,29 ile başlamış, düzenli bir artış izleyerek 3. günün sonunda 2,04'e ulaşmıştır (Şekil 36.b). Başlangıç değerleri 635 ve 445 mg/L olan sırasıyla toplam katı ve uçucu katı madde parametreleri, optik yoğunluk artışına paralel şekilde düzenli bir artış izleyerek 3. gün sonunda sırasıyla 1735 ve 940 mg/L'ye ulaşmıştır. Ortalama TUKM (%TKM) değeri  $\% 66 \pm 7$  olarak hesaplanmıştır (Şekil 36.c). 3. gün sonunda amonyak azotu arıtımı  $\%100$  olurken, fosfat-fosforu ve toplam azot arıtımı sırasıyla  $\%83,2$  ve  $\%99,7$  olarak gözlenmiştir (Şekil 36.d-e-f). Kayda değer bir KOİ arıtımı gözlenmemiş, KOİ konsantrasyonundaki değişimler hata paylarının içinde kalmıştır (Şekil 36.g).

Sürekli olarak çalıştırılan X2 reaktörünün 21. gününde alınan örnek ve evsel atık su ile XB2 reaktörü kurulmuş, 3 gün boyunca kesikli olarak çalıştırılmıştır. Diğer bir deyişle 3 günlük işletim süresince reaktöre besleme yapılmamış ve analizler için kullanılan çok küçük hacimdeki örneklemeler dışında, reaktörden atık su alınmamıştır. Çalışma boyunca ortalama pH değeri  $8,99 \pm 0,35$  olmuştur (Şekil 37.a). Optik yoğunluk 0,26 ile başlamış, 3. günün sonunda 1,6'ya ulaşmıştır (Şekil 37.b). Çalışmaya toplam katı ve uçucu katı madde değerleri 715 ve 535 mg/L ile başlanmış, 3. gün sonunda bu değerler sırasıyla 1810 ve 1005 mg/L'ye ulaşmıştır. Ortalama % TUKM değeri  $\%68 \pm 8$  olmuştur (Şekil 37.c). 3. gün sonunda amonyak azotu arıtımı  $\%100$  olurken, fosfor ve toplam azot arıtımı sırasıyla  $\%53,3$  ve  $\%85,4$  olmuştur

(Şekil 37.d-e-f.). Kayda değer bir KOİ artımı gözlenmemiş, KOİ konsantrasyonundaki değişimler hata paylarının içinde kalmıştır (Şekil 37.g).



Şekil 36. XB-1 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Toplam Azot, e) Amonyak-azotu(TAN), f) Orto-fosfor(PO4-P), g) çKOİ parametrelerinin zamana göre değişimi



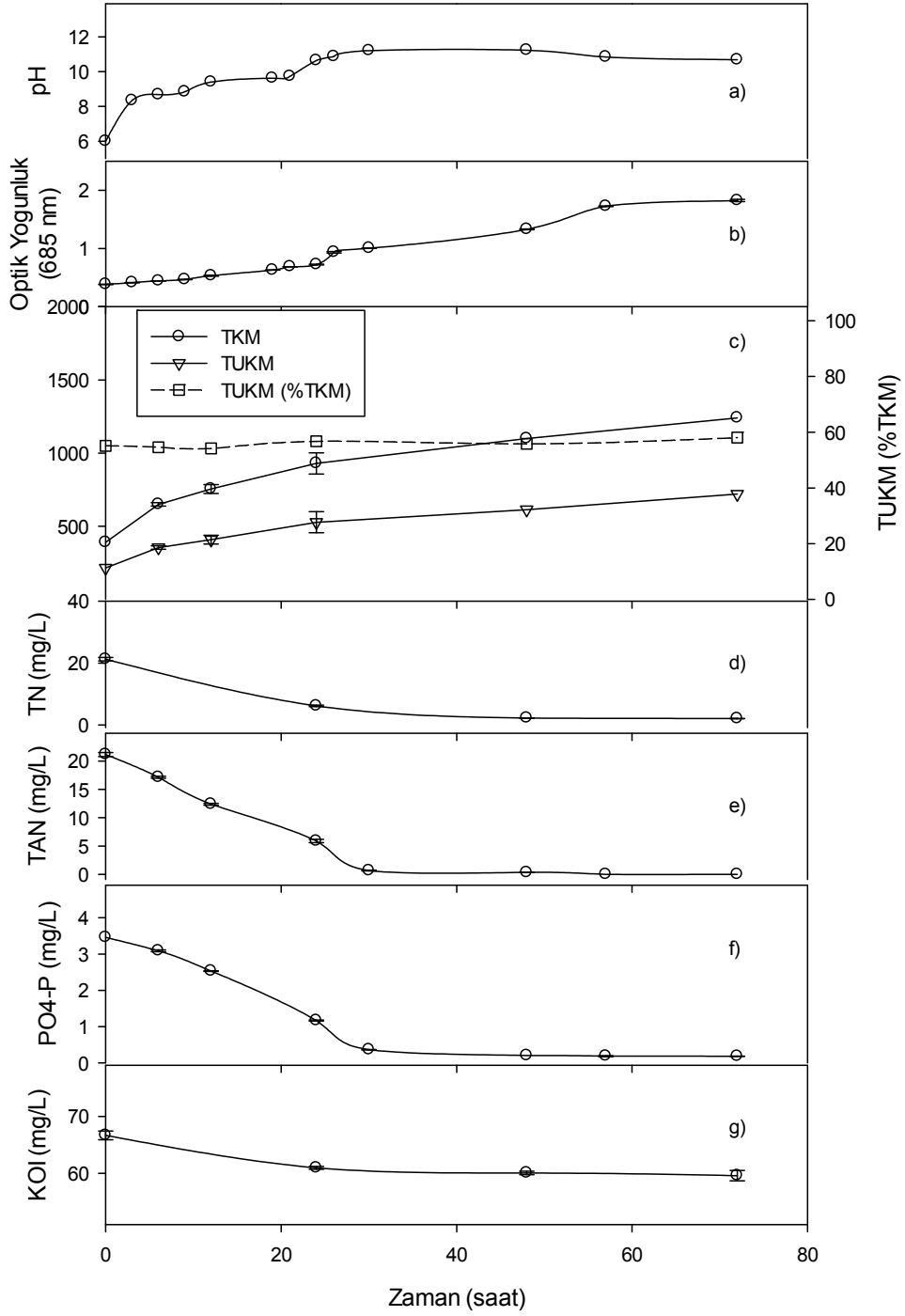
Şekil 37. XB-2 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (% TKM), d) Toplam Azot, e) Amonyak-azotu (TAN), f) PO4-P, g) çKOİ parametrelerinin zamana göre değişimi

YB1 reaktöründe yürütülen 3 günlük kinetik çalışma sonuçlarına göre, optik yoğunluk zamana karşı sürekli artmıştır. Başlangıçta 0,382 olan optik yoğunluk değeri 72. saatte 1,825 değerine yükselmiştir (Şekil 38.b). pH değeri iki gün boyunca artmış, deneysel süre sonunda 10,68 olarak belirlenmiştir (Şekil 38.a). 72 saat içinde toplam katı madde konsantrasyonu 390 mg/L'den, 1224 mg/L'ye, uçucu katı madde konsantrasyonu ise 215 mg/L'den 732 mg/L'ye yükselmiştir. (Şekil 38.c).

72.saatin sonunda reaktördeki amonyak azotunun tamamı, orto-fosfatın %95'lik bölümü, toplam azotun ise %90'lık bölümünün tüketildiği belirlenmiştir (Şekil 38.d-e-f). KOİ giderimi ise beklenildiği gibi %10,6 gibi düşük bir seviyede gerçekleşmiştir (Şekil 38.g).

Y2-B reaktöründe başlangıç optik yoğunluk değeri 0,106 iken, bu değer 30.saatin sonunda 0,111 olarak ölçülmüştür. Buna paralel olarak katı madde konsantrasyonlarında da önemli bir artış olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, kayda değer bir amonyak azotu ve fosfor artımı da gözlenmemiştir. Bu nedenlerle, YB2 reaktörüyle ilgili çalışmalar sonlandırılmıştır ve deney sonuçları raporlanmamıştır.





Şekil 38. YB-1 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM(% TKM), d) Toplam Azot, e) Amonyak-azotu(TAN), f) PO4-P, g) çKOİ parametrelerinin zamana göre değişimi

#### 4.7 Endüstriyel Atık su Arıtımı ile İlgili Çalışmalar (Optimum N/P Oranının Belirlenmesi) (İP 6-7)

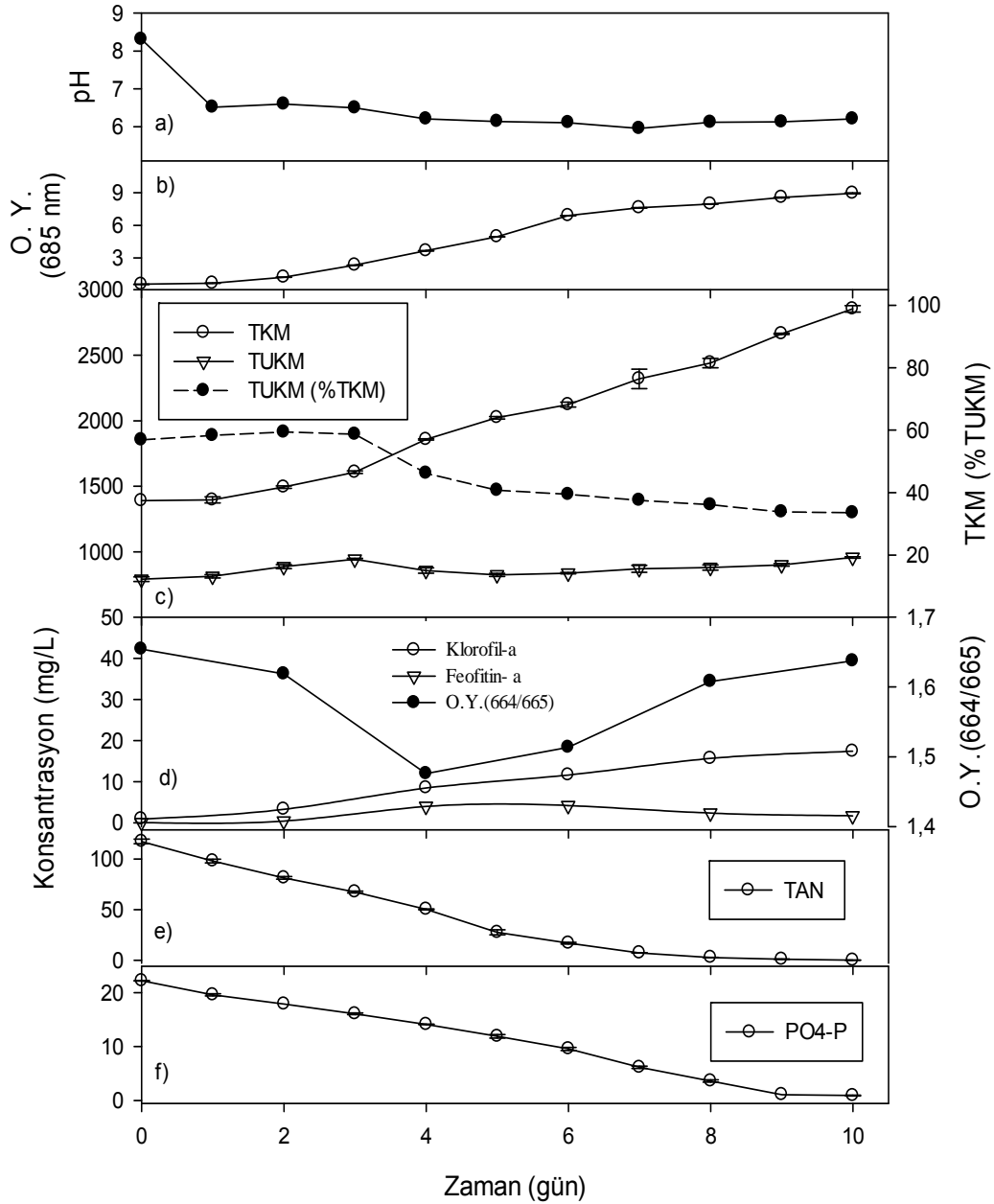
Endüstriyel atık su olarak kullanılan Kardemir A.Ş. Karabük Demir Çelik fabrikaları kok fabrikası ana kanal bağlantı noktası atık suyunun kompozisyonu Tablo 6'da verilmiştir. Tablo 6'dan da görüldüğü üzere, bu atık su yüksek besiyer madde içeriğinden dolayı seçilmiştir.

Literatürde 150 mg/L'den yüksek amonyak azotu konsantrasyonunun alg büyümesini inhibe ettiği bilgisi yer almaktadır. Azot içeriği çok yüksek olan bu atık suyun (Tablo 6) deneylerde doğrudan kullanımının sadece olası bir inhibisyon değil, çok yüksek amonyak azotu/orto-fosfor (N/P) oranı bazında da uygun olmayacağı değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sonrası bu atık suyun Tablo 7'de kompozisyonu verilen birincil çamur yoğunlaştırma tankı atık su çıkışı ile seyreltilerek kullanılmasına karar verilmiştir. Endüstriyel atık su ile yapılacak sürekli reaktör deneylerinde optimum amonyak azotu/orto-fosfor oranının saptanabilmesi için bu iki atık su (Tablo 6 ve 7) amonyak-azotu ve orto-fosfor konsantrasyonları oranlarının 6, 8, ve 10'a denk gelecek şekilde karıştırılarak, her iki kültür için de kesikli reaktörlerde kinetik deneyler gerçekleştirilmiştir.

*C.vulgaris* kültürü ile kurulan ve N/P oranı 6 olan atık su (Kardemir ana kanal bağlantı noktası atık suyu ile Tatlar birincil çamur yoğunlaştırma tankı çıkış atık suyunun karışımı) ile beslenen reaktör (C6) ile elde edilen sonuçlar Şekil 39'da verilmektedir. %4 CO<sub>2</sub> içeren gaz (CO<sub>2</sub> ve ortam havasının karışımı) ile çalıştırılan reaktörün pH değeri 6,29 ± 0,25 olarak gözlenmiştir. Optik yoğunluk 0,58 ile başlamış, 10. günün sonunda 8,94 değerine ulaşmıştır (Şekil 39.b). CO<sub>2</sub> kaynağı olarak ortam havasının kullanıldığı deneylerde (Bölüm 4.4, 4.5 ve 4.6) gözlenmeyen bu yüksek değerlerin atık sudaki yüksek besiyer madde konsantrasyonları ve reaktöre verilen yüksek CO<sub>2</sub> değeri sonucu gözlemlendiği düşünülmektedir. Optik yoğunluğundaki artışa paralel olarak, başlangıçta 1396 mg/L olan toplam katı madde konsantrasyonu, önemli düzeyde artarak, onuncu gün sonunda 2853 mg/L'ye ulaşmıştır. Aynı dönemde uçucu katı madde konsantrasyonu ise 790 mg/L'den 957 mg/L'ye çıkmıştır. Deneysel çalışmanın ilk dört günü %60 civarında seyreden TUKM/TKM oranı, daha sonra azalmış ve onuncu gün sonunda %35 olarak gözlemlenmiştir (Şekil 39.c).

Klorofil-a konsantrasyonu deney sürecince 0,9 mg/L'den 17,4 mg/L'ye çıkmıştır (Şekil 39.d). Paralel olarak, deneylerin başında 0,1 mg/L olan Feofitin-a konsantrasyonu, 4. ve 6. günlerde, sırasıyla, 4,0 ve 4,2 mg/L'ye çıkmış, 10. günde ise 1,7 mg/L'ye düşmüştür. 4. ve 6. günlerdeki feofitin-a konsantrasyonları O.Y. (664/665) oranını 1,7 civarına yükseltmiş, bu da

alg kültüründeki sağlıklı büyümeye işaret etmiştir. Daha sonra feofitin-a konsantrasyonunda gözlenen düşüş O.Y. (664/665) oranı 1,5 olmuştur. Bu değer optimum değerden (1,7) bir miktar düşük olsa da, amonyak azotu ve fosfor giderim performansındaki yüksek değerler gözlenmeye devam etmiştir. Şekil 39.e ve 39.f'den görülebileceği gibi 10. gün sonunda amonyak-azotu ve fosfor artımları sırasıyla %99,9 ve %95,8 olarak belirlenmiştir.

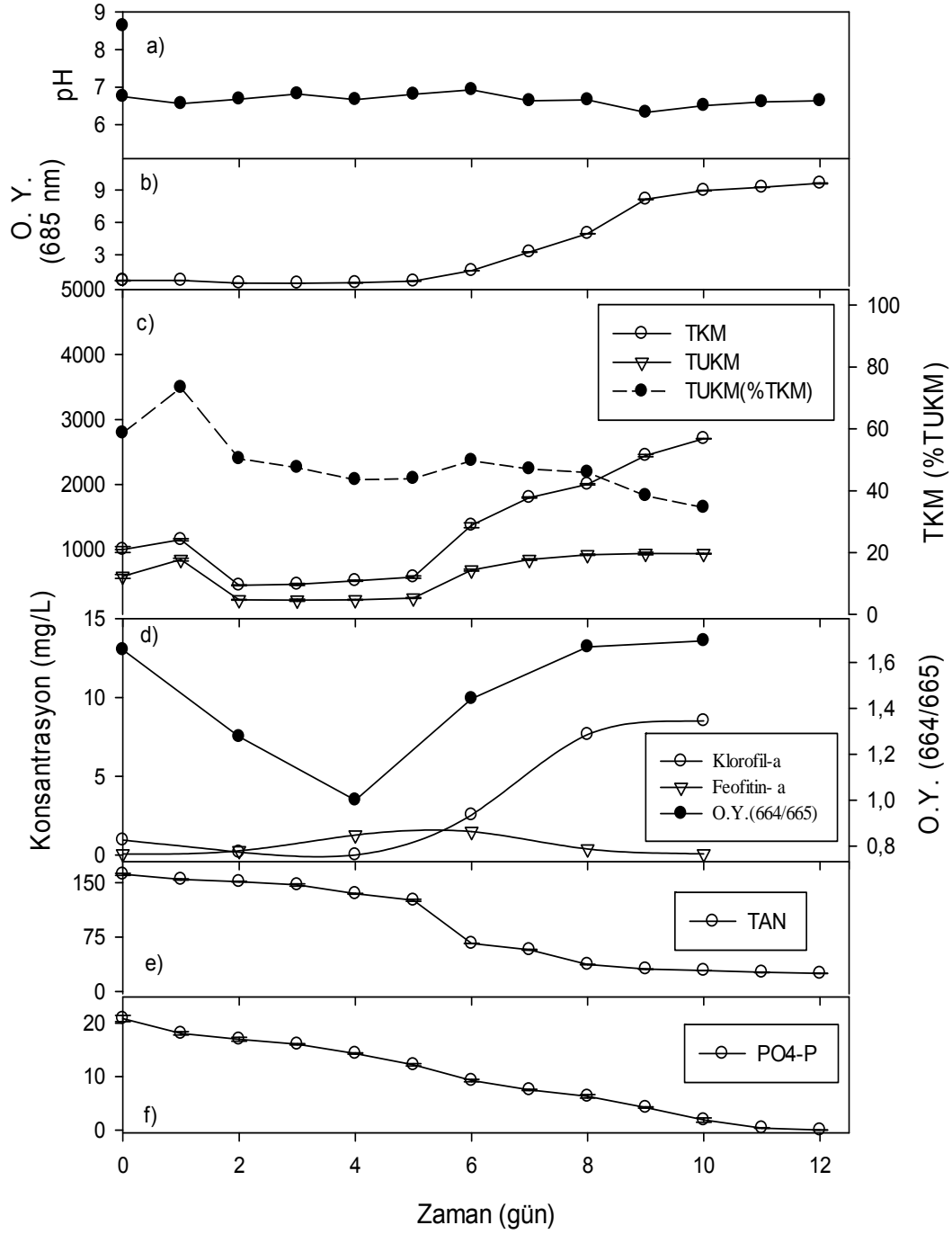


Şekil 39. C6 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Klorofil-a, Feofitin-a, O.Y. (664/665), e) Amonyak-azotu, f) PO4-P parametrelerinin zamana göre değişimi

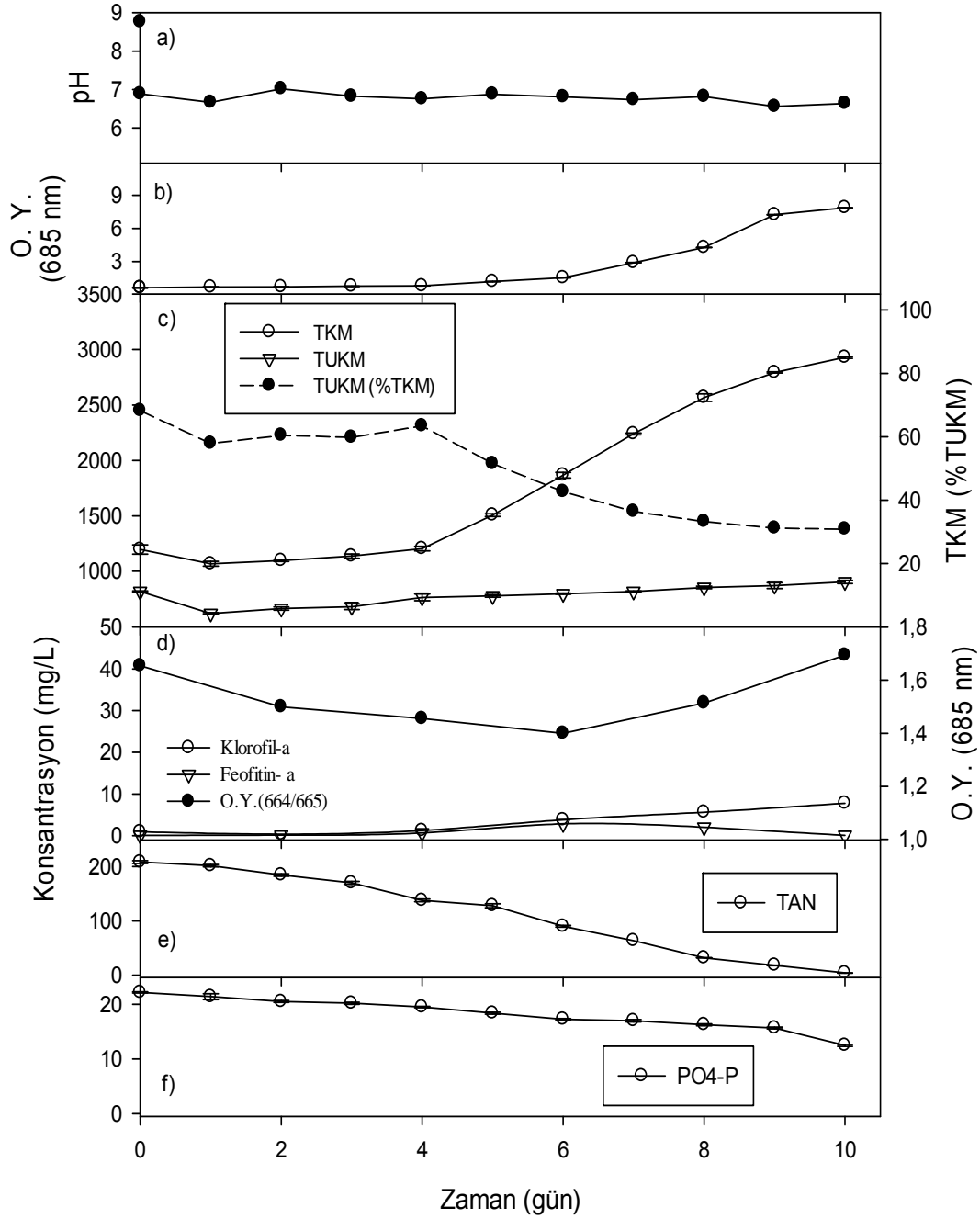
C8 reaktörü N/P oranı 8'e denk gelecek atık su (Kardemir ana kanal bağlantı noktası atık suyu ile Tatlar birincil çamur yoğunlaştırma tankı atık su karışımı) ve *C. vulgaris* kültürü aşıl原因 olarak kurulmuştur. Bu reaktörün işletimi sonucu elde edilen deneysel veriler Şekil 40'da verilmiştir. Çalışma 12 gün sürmüştür. %4'lük CO<sub>2</sub> gaz karışımı (CO<sub>2</sub> ve hava karışımı) verilen reaktörde pH değeri 6,66±0,15 seviyesinde tutulmuştur (Şekil 40.a). C6 reaktörüne paralel olarak, yüksek bir alg büyümesi gözlenmiştir. Başlangıçta 0,59 olan optik yoğunluk, 12. gün sonunda 9,62'e çıkmıştır (Şekil 40.b). Toplam katı madde konsantrasyonu 12 gün boyunca 1000 mg/L'den 2707 mg/L'ye ulaşmış, buna paralel olarak uçucu katı madde konsantrasyonu ise 587 mg/L'den 937 mg/L'ye çıkmıştır. Deneysel çalışmanın ilk dört günü %50-55 civarında seyreden TUKM/TKM oranı, deneysel dönem sonunda %40 civarına düşmüştür. (Şekil 40.c). Çalışmanın 2. gününde optik yoğunluk 0,63'den 0,38'e düşmüş, 6. güne kadar bu değer civarında seyretmiş, 6. günde ise 1,56'ya çıkmıştır. TKM ve TUKM değerleri de 2. ve 6. gün arası sabit kalmış, ciddi bir artış gözlemlenmemiştir. Klorofil-a değeri TKM, TUKM ve optik yoğunluk değerine paralel olarak 2. günde azalmış, 4. günde sıfırlanmış 6. günde yeniden artmaya başlamıştır. Klorofil-a'nın sıfırlandığı 4. günde O.Y. (664/665) oranı 1'e düşmüştür (Şekil 40.d).

Algal büyüme düzeyine paralel olarak, 2. ve 6. gün arası amonyak azotu arıtımı düşük seviyelerde seyretmiştir. İlk altı günde kültürün yüksek amonyak azotu konsantrasyonuna sahip atık su karışımına aklime olduğu düşünülmektedir. 6. günde büyüme değerlerinde yüksek bir artış gözlenmiş ve buna paralel olarak amonyak azotu arıtımı artmaya başlamıştır. Onikinci gün sonunda klorofil-a miktarı 8,52 mg/L'ye çıkmış, O.Y. (664/665) oranı 1,69 olmuştur (Şekil 40.d). Onikinci günün sonunda amonyak azotu arıtımı %84'e ulaşmıştır (Şekil 40.e). Deneysel dönem sonunda fosforun %99,8'i arıtılmıştır (Şekil 40.f). Bu sonuçlara göre, N/P oranı 8 ile çalıştırılan bu reaktörde fosforun sınırlayıcı olduğu gözlenmiştir. Fosfor bittiği için daha fazla amonyak arıtımı sağlanamayacağından çalışma durdurulmuştur.

C10 reaktörü N/P oranı 10 olan atık su (Kardemir ana kanal bağlantı noktası atık suyu ile Tatlar birincil çamur yoğunlaştırma tankı atık su karışımı) ve *C. vulgaris* kültürü ile kurulmuştur. Çalışma 10 gün sürmüştür. %4'lük CO<sub>2</sub> gaz (CO<sub>2</sub> ve hava karışımı) karışımı verilen reaktörde pH değeri 6,78±0,1 olarak ölçülmüştür (Şekil 41.a.). Başlangıçta 0,62 olan optik yoğunluk değeri, 10 gün sonunda 7,87'ye yükselmiştir. TKM, TUKM değerleri çalışmanın başlangıcında, sırasıyla, 1197 ve 817 mg/L iken 10 gün sonunda 2930 ve 903 mg/L'ye ulaşmıştır. Deneysel çalışmanın ilk dört günü %60 düzeyinde seyreden TUKM/TKM oranı, deneysel dönem sonunda %35 düzeyine düşmüştür (Şekil 41.c).



Şekil 40. C8 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Klorofil-a, Feofitin-a, O.Y. (664/665), e) Amonyak-azotu, f) PO4-P parametrelerinin zamana göre değişimi



Şekil 41. C10 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM), d) Klorofil-a, Feofitin-a, O.Y. (664/665), e) Amonyak-azotu, f) PO<sub>4</sub>-P parametrelerinin zamana göre değişimi

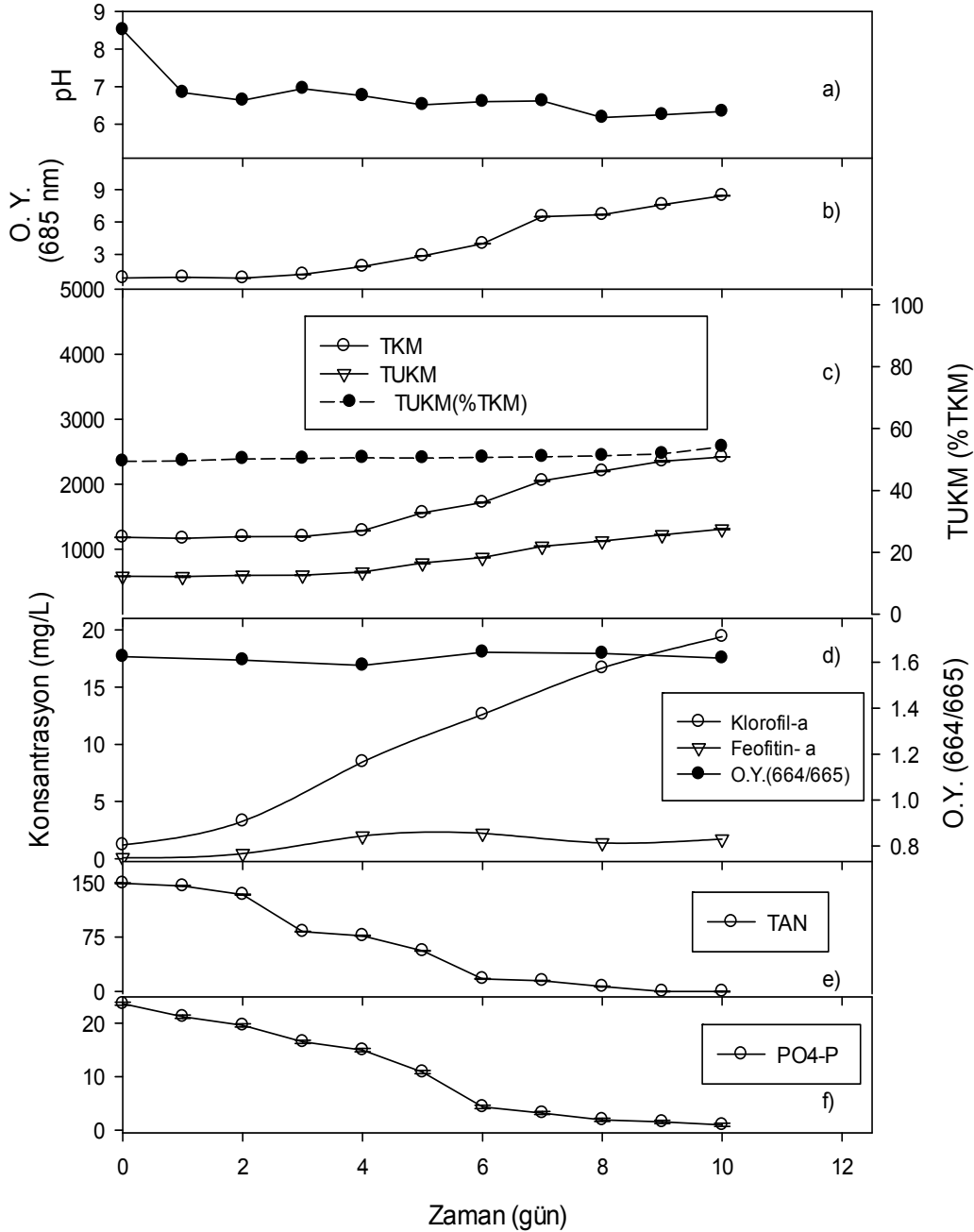
Başlangıç klorofil-a konsantrasyonu olan 0,94 mg/L değeri, 2. günde 0,36 mg/L'ye düşmüş, 4. günden itibaren artarak çalışma sonunda 1,23 mg/L'ye ulaşmıştır. Feofitin-a konsantrasyonu ortalama  $0.97 \pm 1,2$  mg/L olurken, O.Y. (664/665) oranı ortalama  $1,54 \pm 0,12$  düzeyinde hesaplanmıştır (Şekil 41.d). Çalışma sonunda amonyak azotunda %98 arıtım sağlanırken, fosfor arıtımı %44'te kalmıştır (Şekil 41.e-f). Buna göre, C10 reaktöründe büyümeyi sınırlayan besiyer madde, C8 reaktörünün tersine fosfor değil, amonyak azotudur.

C6, C8 ve C10 reaktörlerinden elde edilen deneysel sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde, amonyak azotu ve fosfor gideriminin en yüksek olduğu reaktörün C6 olduğu görülecektir. C8 reaktöründe gözlenen algal biyokütle konsantrasyonu C6'dan biraz daha yüksek (optik yoğunluk değerleri olarak sırasıyla, 9,62 ve 8,94) olmakla birlikte, projemiz amaçları (besiyer madde giderimi ve biyoenerji eldesinin birlikte sağlanması) çerçevesinde Kardemir atık suyu ve *C. vulgaris* kültürü ile yapılacak reaktör deneylerinde N/P oranı olarak 6 değerinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Doğal kültürle kesikli olarak çalıştırılan ve N/P (toplam amonyak azotu/orto-fosfat) oranı 6 olarak ayarlanan D6 reaktöründe, reaktörün kurulduğu gün 0,8 olan optik yoğunluk değeri, ilk iki gün bu düzeyde seyrettikten sonra, 3. günden itibaren hızla yükselmeye başlamıştır (Şekil 42.a). Bu üç günlük sürede, reaktördeki biyokütlenin endüstriyel atık sudaki toksik maddelere uyum sağladığı ve aynı zamanda bu toksik maddelerin (fenol gibi) konsantrasyonlarının havalandırma ile birlikte azalmış olabileceği düşünülmektedir. Optik yoğunluk reaktörün sonlandırıldığı 10.günde 8,4 olarak ölçülmüştür (Şekil 42.a). *C. vulgaris* kültürü ile çalışan reaktörlerde gözlemlendiği gibi, çalışılan doğal kültürün de CO<sub>2</sub> kaynağı olarak sadece ortam havasının kullanıldığı deneylere göre, reaktöre %4'lük CO<sub>2</sub> beslenmesi ile çok daha yüksek algal biyokütle konsantrasyonlarına ulaştığı gözlenmiştir. Yapılan günlük kontrollerde, reaktördeki pH değerinin deney süresince 6,2-7,0 arasında değiştiği gözlemlenmiştir (Şekil 42.b). 10 günlük işletim sürecinde, toplam katı madde konsantrasyonunun 1163 mg/L'den 2420 mg/L'ye, uçucu katı madde konsantrasyonu ise 585 mg/L'den 1310 mg/L'ye yükseldiği gözlenmiştir (Şekil 42.c). 10.günde amonyağın tamamen tüketildiği ve orto-fosfatın ise %96 oranında giderildiği görülmüştür (Şekil 42.d-e).

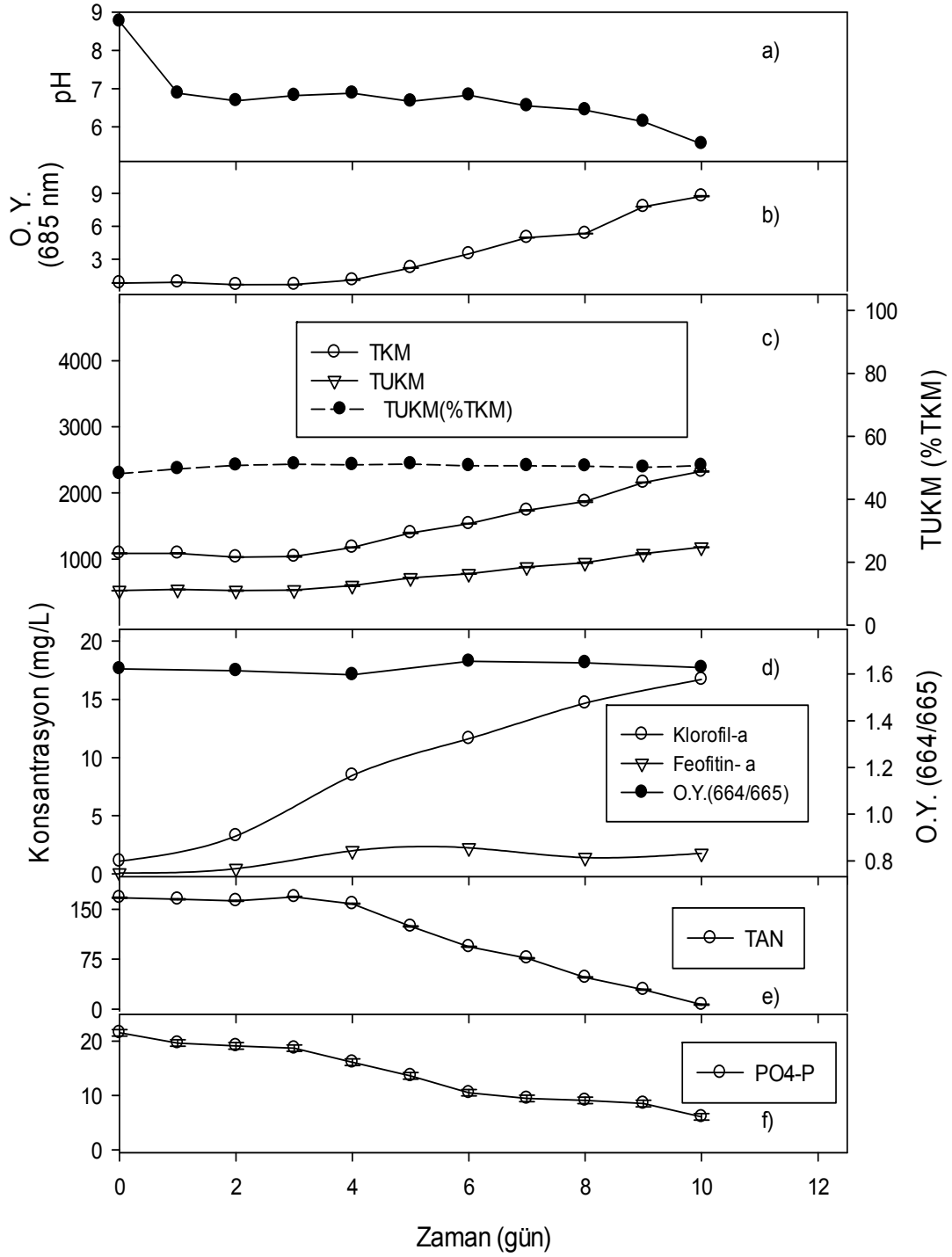
N/P oranı 8 olarak ayarlanan D8 reaktöründe, optik yoğunluk 10 günde 0,8 düzeyinden 8,7 değerine yükselmiştir (Şekil 43.a). Reaktör kurulurken kullanılan endüstriyel atık su miktarının D6'ya göre fazla olduğu D8 reaktöründe, alışma periyodu beklenildiği gibi daha uzun sürmüştür. Optik yoğunluk değeri, ilk 3 gün 0,7-0,9 aralığında ölçülmüş . Optik yoğunluk değeri 4.gün yükselmeye başlamış ve reaktörün sonlandırıldığı 10.günde 8,7 olarak

ölçülmüştür (Şekil 43.a) pH değeri çalışma boyunca 5,6-6,9 aralığında seyretmiştir (Şekil 43.b). Toplam katı madde konsantrasyonu, 1086 mg/L'den 2326 mg/L'ye, uçucu katı madde konsantrasyonu ise 543 mg/L'den 1139 mg/L'ye yükselmiştir (Şekil 43.c). 10 günlük süreçte amonyak azotunun %95 düzeyinde, orto-fosfatın ise %71 düzeyinde giderildiği gözlemlenmiştir.

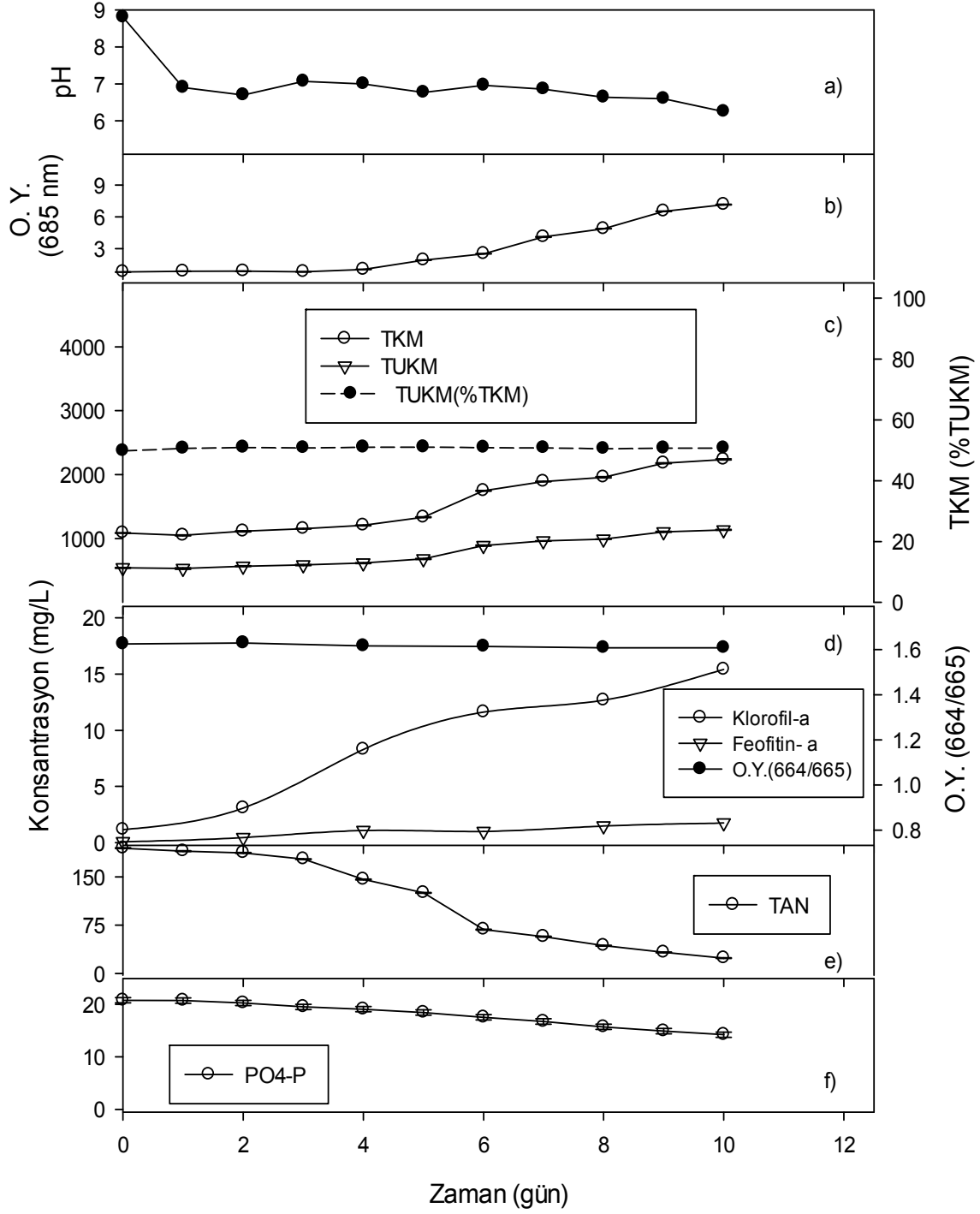


Şekil 42. D6 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUK, TUKM (%TKM) d) Klorofil a, Fenofitin a ve O.Y., e) TAN, f) PO4-P parametrelerinin zamana göre değişimi





Şekil 43. D8 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM) d) Klorofil a, Fenofitin a ve O.Y., e) TAN, f) PO4-P parametrelerinin zamana göre değişimi



Şekil 44. D10 Reaktörünün a) pH, b) Optik Yoğunluk, c) TKM, TUKM, TUKM (%TKM) d) Klorofil a, Fenofitin a ve O.Y., e) TAN, f) PO4-P parametrelerinin zamana göre değişimi

N/P oranı 10 olan D10 reaktöründe optik yoğunluk değeri ilk günler 0,8-1 aralığında değişmiş ve 4.gün artmaya başlamıştır. 10.gün ölçülen optik yoğunluk değeri 7,2'dir (Şekil 44.a). pH değerleri 6,3-7,1 aralığında gözlenmiştir (Şekil 44.b). D10 reaktöründe, toplam katı madde konsantrasyonu 1086 mg/L'den 2238 mg/L'ye, uçucu katı madde konsantrasyonu ise 548 mg/L den 1135 mg/L'ye yükselmiştir (Şekil 44.c). Bu reaktörde çalışılan 10 gün süre içerisinde amonyağın %87'si, fosforun ise %46'sı arıtılabilmektedir (Şekil 44.d-e).

D6, D8 ve D10 reaktörlerinden elde edilen deneysel sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde, amonyak azotu ve fosfor gideriminin en yüksek olduğu reaktörün D6 olduğu görülecektir. D8 reaktöründe gözlenen algal biyokütle konsantrasyonu D6'dan biraz daha yüksek (optik yoğunluk değerleri olarak sırasıyla 8,7 ve 8,4) olmakla birlikte, projemiz amaçları (besiyer madde giderimi ve biyoenerji eldesinin birlikte sağlanması) çerçevesinde Kardemir atık suyu ve karışık alg kültürü ile yapılacak reaktör deneylerinde N/P oranı olarak 6 değerinin kullanılmasına karar verilmiştir.

#### **4.8 Fotobiyoreaktörler-Endüstriyel Atık sudan Besiyer Maddelerin Uzaklaştırılması ve CO<sub>2</sub> Giderimi (İP 6-7)**

Besiyer madde giderimine odaklı yapılan çalışmaların bu aşamasında fotobiyoreaktörler endüstriyel atık suyun arıtımı için gereken uygun (optimum) bekletme süresinin tespit edilmesi amacıyla çalıştırılmış ve izlenmiştir. Çalışma kapsamında iki farklı alg kültürü benzer şekilde ve besiyer giderimi performansları bakımından karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır.

##### **4.8.1 *Chlorella Vulgaris* ile Aşılınmış Fotobiyoreaktörlerde Besiyer Madde Giderimi**

Saf kültür (aksenik) *Chlorella vulgaris* ile aşılınarak hazırlanan fotobiyoreaktörler, üç farklı hidrolik bekletme süresi ile çalıştırılmıştır. Hidrolik bekletme süresi reaktörlerin arıtma performansını ve hızını belirlemede ve reaktör tasarımı aşamasında kullanılan en temel parametrelerden birisidir. Seçilen bekletme süresi reaktör koşullarının dengeli duruma gelme süresini doğrudan etkiler. Çalışmamızın bu bölümünde farklı bekletme süresinde çalıştırılan reaktörler denge durumuna gelinceye kadar izlenmiş ve denge koşullarının baskınlaşması ile reaktörlerin performansı değerlendirilmiştir.

Bu bölümde kullanılan fotobiyoreaktörler bekletme sürelerini ve aşılama da kullanılan kültürü tanımlayacak şekilde C5 (5 gün), C8 (8 gün) ve C12 (12 gün) isimlendirilmişlerdir. Fotobiyoreaktörlerin performansı besiyer madde giderimi ve biyokütle (çoklukla mikro algal biyokütle) üretimi bakımından değerlendirilmiş ve maksimum performansın gözleendiği bekletme süresi belirlenmiştir.

Reaktörlerin tümü en geç 18. günden sonra denge koşullarında çalışmaya başlamıştır. C5 reaktörü en kısa süre (28 gün) çalıştırılan reaktör olmuş ve yaklaşık 6 bekletme süresi çalıştırdıktan sonra durdurulmuştur. Bu reaktörün çalıştırıldığı süre boyunca besleme esnasında alınan numunelerin analiz sonuçları Şekil 45'de verilmiştir. Analiz sonuçlarına değerlendirildiğinde, ortam pH değeri 6,62 (Şekil 45.a) seviyesinde ölçülmüş ve alglerin büyümesini olumsuz olarak etkilemediği veya azotun  $NH_3$  formunda ortamdan havalandırma yoluyla kaçmasını tetiklemediği görülmüştür. Ölçümü yapılan optik yoğunluk değerleri (Şekil 45.b) ve TUKM (Şekil 45.c) konsantrasyon değerleri paralel değişimler göstermiş ve reaktörün dengeli çalıştığı dönemde sırasıyla ortalama 2,68 ve 703 mg/L değerlerine ulaşmıştır. Denge koşullarında çalışan C5 reaktöründe toplam amonyum azot (TAN) giderimi %71, orto- $PO_4^{3-}$  giderimi %49 ve çözülmüş KOİ giderimi %39 seviyelerinde gözlenmiştir (Şekil 45.d ve e). Bilindiği üzere, çalışmamızda işletilen fotobiyoreaktörler KOİ giderimini hedefleyerek tasarlanmamıştır. Reaktörlerde gözlenen KOİ giderimi çıkış suyu KOİ değerinin 310 mg/L'ye (başlangıç KOİ= 508 mg/L) kadar düştüğünü göstermektedir (Şekil 45.f). KOİ gideriminin, P kaynağı olarak kullanılan çamur yoğunlaştırma tankı çıkış suyu ile birlikte reaktöre giren bakterilerin aktivitesinin ve miksotrofik mikro alglerin sistemde bulunmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Denge koşullarının baskın olduğu dönemde yapılan analizlerle  $CO_2$ 'in reaktöre giriş ve çıkış konsantrasyonları ölçülmüş ve reaktöre giren  $CO_2$ 'in C5 reaktöründe %4,1 oranında tutulduğunu ve geri kalan kısmın ise kullanılmadan sistemden ayrıldığı bulgulanmıştır.

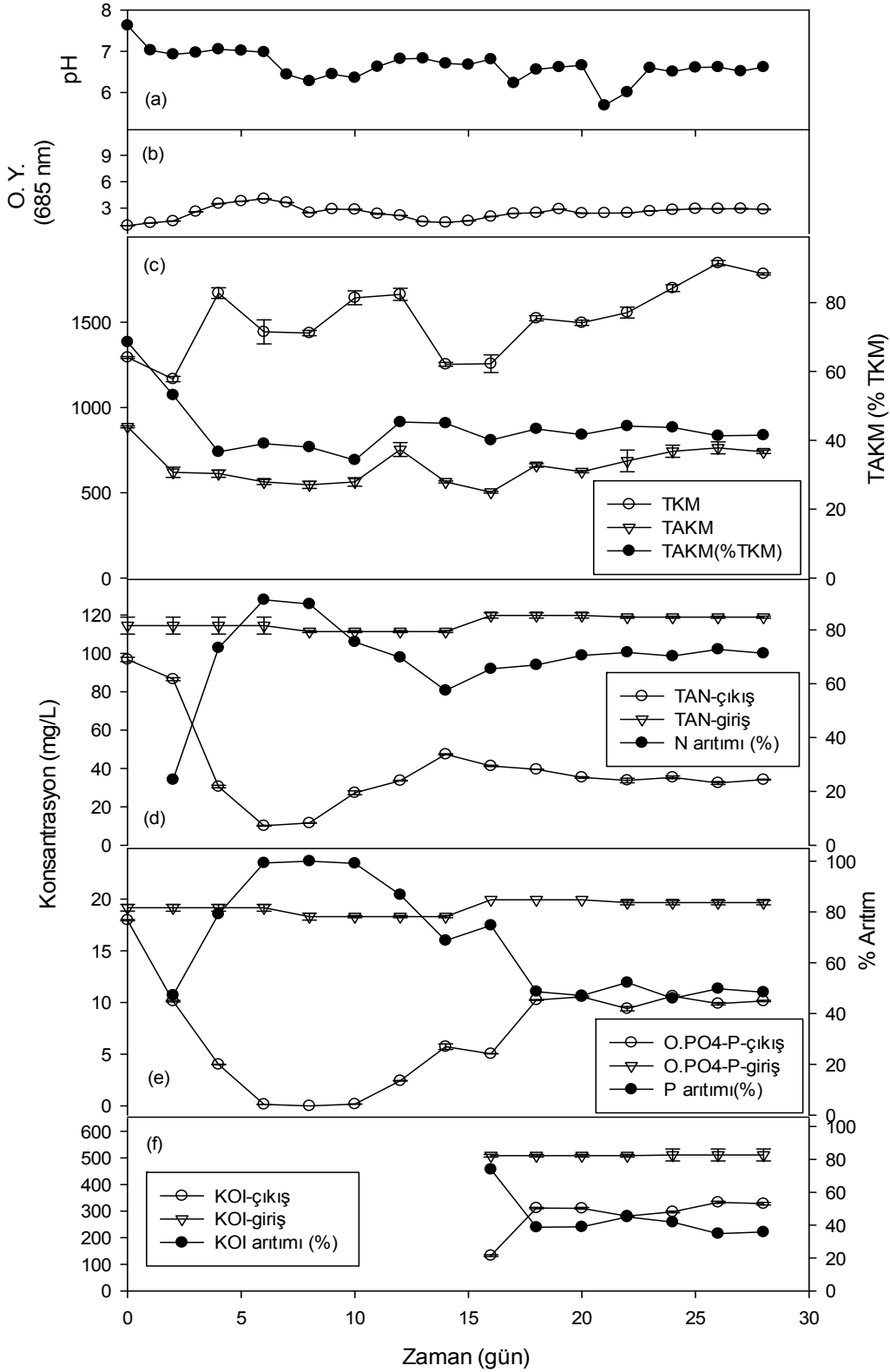
Literatürde C5 reaktör sonuçlarını karşılaştırabileceğimiz benzer araştırmalar mevcuttur. Örneğin, Wang vd. (2010a) tarafından yapılan çalışmada *Chlorella vulgaris* kültürü %2  $CO_2$  ile zenginleştirilmiş hava kullanılarak hayvancılık (süt ürünleri üretimi amaçlı) atıklarının anaerobik yolla bozundurulduğu reaktör çıkış suyunda besiyer madde giderimi araştırılmıştır. Fotobiyoreaktörler yarı sürekli ve 5 gün bekletme süresi ile çalıştırılmış, %99,7  $NH_4^+-N$  ve %92 TP arıtımı elde edilmiştir. Bir diğer benzer çalışmada elde edilen sonuçlar evsel atık suda besiyer madde gideriminde %100 arıtım mümkün olduğunu göstermiştir (Woertz, vd., 2010). Çalışmalarda elde edilen farklı sonuçların deneysel çalışmalarda kullanılan

reaktörlerin başlangıç koşulları (N/g alg.L, P/g alg.L, ışık miktarı, karıştırma, pH kontrolü, gibi) ile işletme koşullarındaki farklılardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

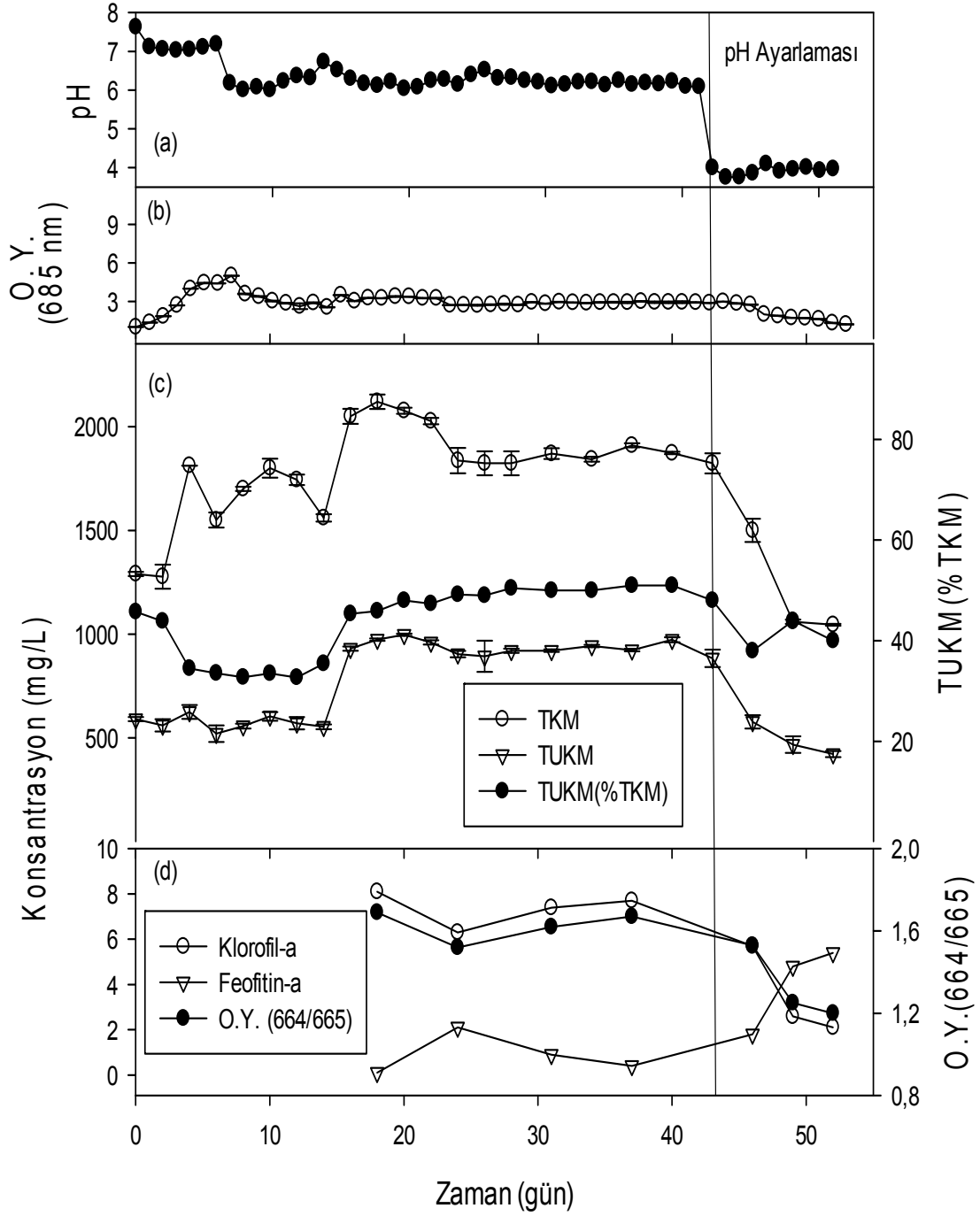
C8 reaktörü 8 günlük bekletme süresi ile 52 gün çalıştırılmıştır. Reaktörde 18. günden itibaren denge koşulları izlenmeye başlanmış ve bu durum 43.üçüncü gün pH değerinin manüel olarak kontrol edilmesi aşamasına kadar izlenmiştir. Reaktörün 43-52 gün arasındaki dönemde pH değişimine reaksiyonu izlenmiş ve bu nedenle 43.üçüncü günden sonra denge durumu bozulmuştur (Şekil 46.a). Denge koşullarının baskın olduğu süre boyunca ortalama optik yoğunluk 2,97, toplam katı konsantrasyonu 1920 mg/L, toplam uçucu katı konsantrasyonu 941 mg/L olmuştur. Ortalama TUKM miktarı toplam katı madde miktarının %49'una eşit olarak bulunmuştur (Şekil 46b ve 46c). Klorofil-a konsantrasyonu ve dolayısıyla alg aktivasyonunu gösteren parametrelerin ölçüm sonuçları Şekil 46.d'de verilmiştir. C8 reaktörünün denge koşullarında çalıştırıldığı dönemde yapılan ölçümler klorofil-a konsantrasyonunun ortalama 7,4 mg/L olduğunu göstermiştir. Optik yoğunluk (664/665) oranı 1,63 olup, feofitin-a konsantrasyonunun klorofil-a'ya göre düşük olduğunu ( $OY=0.9$ ) işaret etmiştir (Şekil 46.d).

C8 reaktörünün kararlı çalıştığı dönemde ortalama toplam amonyum-azotu, toplam azot, orto-fosfat azotu ve KOİ artımları sırasıyla %89,7, %89,8, %95,1 ve %58,8 olmuştur (Şekil 47 b,c,d,e). Ortalama toplam amonyum-azotu konsantrasyonu çıkış suyunda 12,3 mg/L olmuş ve reaktörün arıtım performansı C5 reaktörüne göre %19 artmıştır. KOİ çıkış değerleri Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinin belirlediği değer olan 200 mg/L'ye yaklaşmış, ortalama 210 mg/L olmuştur. Elde edilen sonuçlar, C8 reaktörünün performansının endüstriyel atık suyun deşarj limitlerini sağlamaya çok yakın bir alternatif olduğunu göstermektedir.

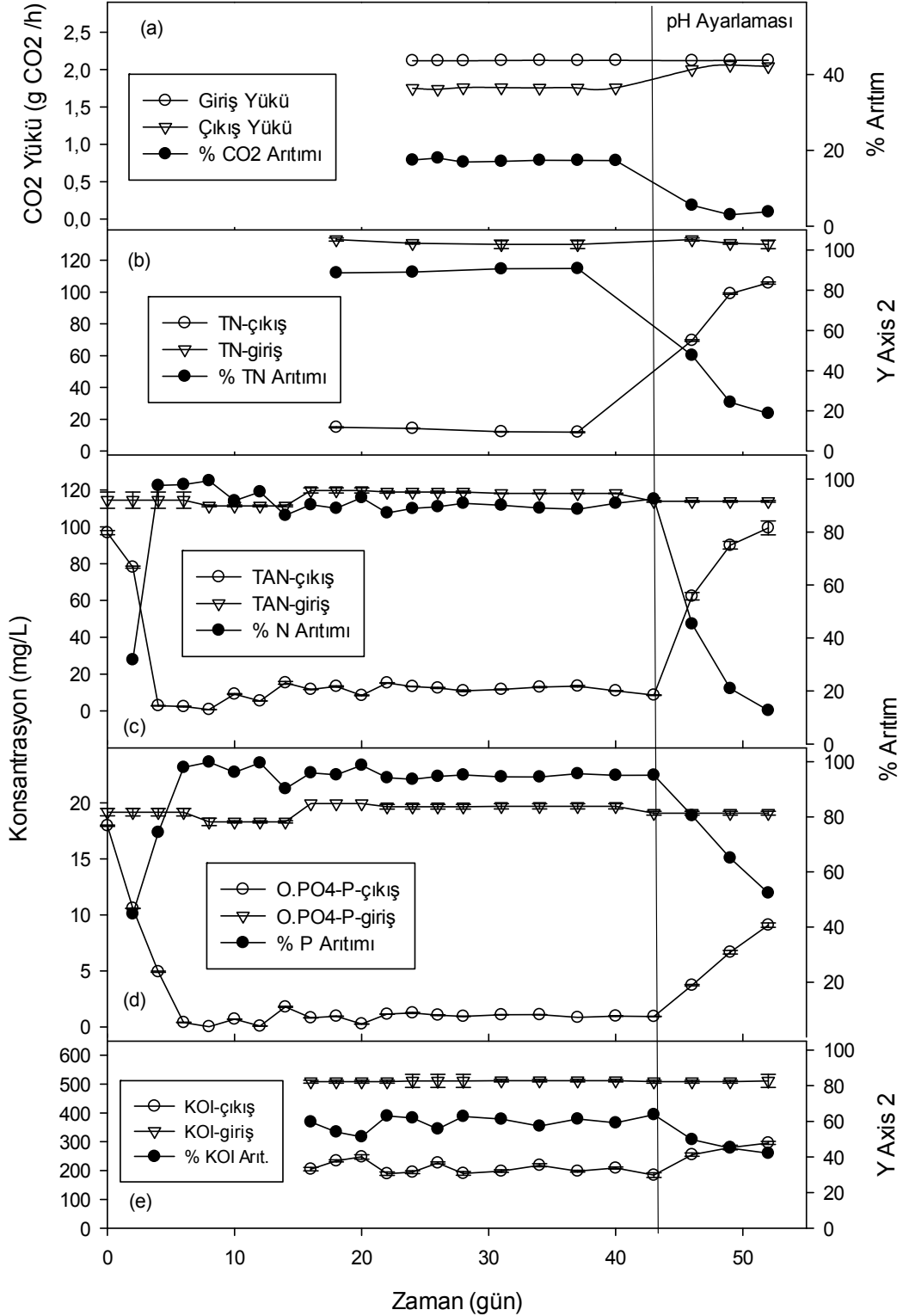
C8 reaktörüne verilen havadaki  $CO_2$ 'in giriş ve çıkış konsantrasyonları ölçülerek denge koşullarında yaklaşık %17,4'lük bir  $CO_2$  giderimi saptanmıştır (Şekil 47.a).  $CO_2$ 'in çözünürlüğünü artırmak ve böylece alglerin kullanımına hazırlamak amacıyla pH değeri 43.üçüncü günden itibaren düşük seviyelerde tutulmuştur. Tablo 18'de pH ayarlamaları ve yapıldığı günlerin listesi verilmiştir. Şekil 46 ve 47 pH ayarlamalarının yapılması ile C8 reaktörünün davranışını göstermektedir. Şekil 46.c ve 46.d'den anlaşılacağı üzere, alglerin pH değerinin 4 ve 5,5 civarında olması ile aktivitelerini hızla kaybettikleri ve buna bağlı olarak  $CO_2$ 'in reaktördeki miktarının düştüğü, çıkış besiyer madde konsantrasyonlarının yükseldiği gözlenmiştir. Bu reaktörlerde kullanılan alg kültürünün pH 4,0-5,5 olduğunda büyüyemedikleri saptanmıştır.



Şekil 45. C5 Reaktörünün a)pH, b)optik yoğunluk, c)toplam katı madde, toplam uçucu madde, TUKM (%TKM) d)toplam amonyum-azotu e)orto-fosfat f) kimyasal oksijen ihtiyacı parametrelerinin zamana göre değişimi



Şekil 46. C8 Reaktörünün a) pH, b)optik yoğunluk, c)toplam katı madde, toplam uçucu madde, TUKM (%TKM), d)klorofil-a, feofitin-a, O.Y.(664/665) parametrelerinin zamana göre değişimi



Şekil 47. C8 Reaktörünün giriş-çıkış a) karbondioksit yükü ve artım yüzdesi b) toplam nitrojen konsantrasyonu ve artım yüzdesi, c) toplam amonyum- nitrojen konsantrasyonu ve artım yüzdesi, d) toplam orto-fosfat konsantrasyonu ve artım yüzdesi e) çözülmüş KOI konsantrasyonu ve artım yüzdesi parametrelerinin zamana göre değişimi

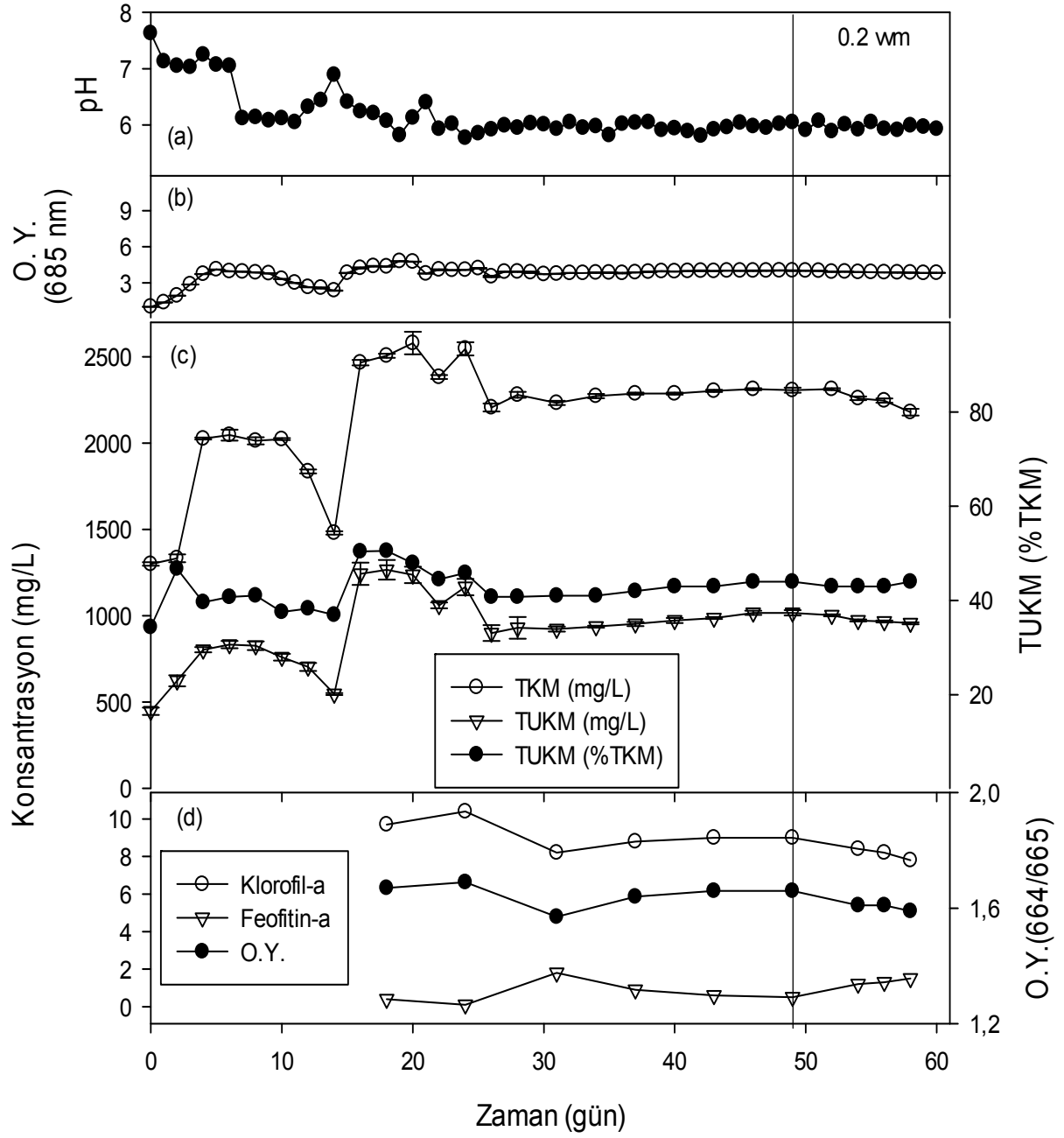


C12 reaktörü ise 12 gün bekletme süresiyle toplam 60 gün çalıştırılmıştır. Ortalama pH değeri 6.17 olmuştur (Şekil 48.a). C5 ve C8 reaktörlerine benzer şekilde 18. günden itibaren kararlı durumda çalışmaya başlamıştır. Bu süre boyunca ortalama optik yoğunluk 4,0, toplam katı madde konsantrasyonu 2347 mg/L, toplam uçucu katı madde konsantrasyonu 1028 mg/L olmuştur. Ortalama TUKM, TKM'nin % 43,6'sını oluşturmaktadır (Şekil 48.b ve c). C12'nin denge koşullarında yapılan ölçümlere göre klorofil-a konsantrasyonu ortalama 9,2 mg/L bulunmuş, optik yoğunluk (664/665) oranı 1,65 değerinde sabit kalmıştır. Bu oran düşük feofitin-a konsantrasyonuna (0,7) işaret etmiştir (Şekil 48.d).

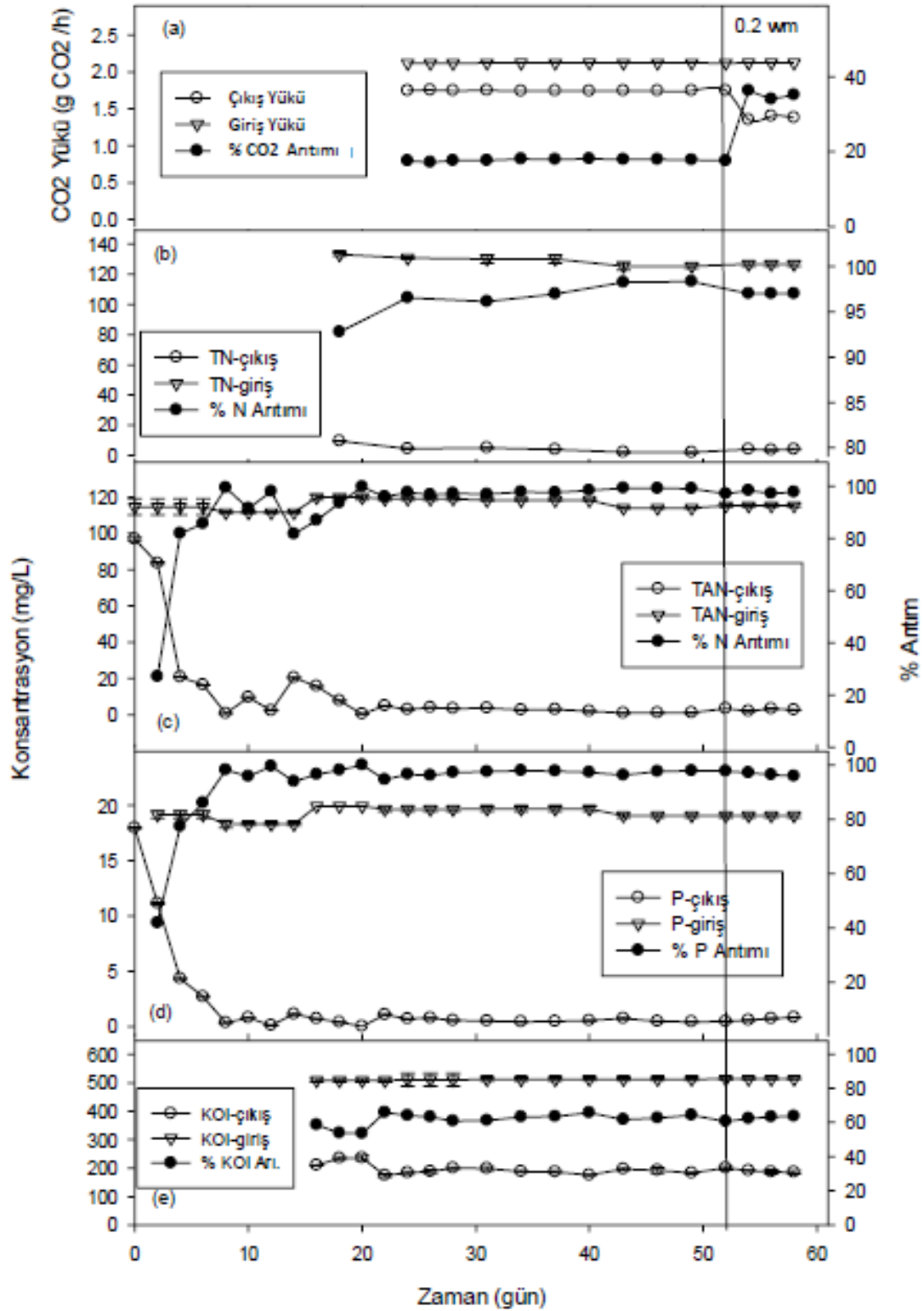
C12 reaktörü denge koşullarında çalışmaya başladıktan sonra yapılan analizlerde ortalama TAN, TN, orto- $PO_4^{3-}$  ve KOİ giderimi sırasıyla %97,5, %96,5, %97,2 ve %61,8 olarak belirlenmiştir (Şekil 49.b,49.c,49.d,49.e). C12 reaktörü çıkış suyu kalitesi besiyer maddeler (TAN=2,9 mg/L; orto-  $PO_4^{3-}$ =0,5 mg/L) açısından değerlendirildiğinde deşarj limitlerinin oldukça altında bulunmuştur. Ayrıca, C12 reaktörü çıkış suyunda ortalama 195 mg çKOİ/L ölçülmüş ve böylece yönetmeliklerde belirtilen deşarj limitin altında bir arıtmanın elde edildiği gözlenmiştir.

C12 reaktörüne girişte %4  $CO_2$  ile zenginleştirilmiş havanın reaktör çıkışında %3,29  $CO_2$  içerdiği yapılan ölçümler sonucu bulunmuş ve reaktörün denge koşullarında çalıştığı dönemde  $CO_2$ 'in %17,7'sinin reaktörde tutulduğunu göstermiştir (Şekil 49.a). C12 reaktörü sonlandırılmadan önce, reaktöre verilen hava akımının 0,5 L/dakika'dan 0,2 L/dakika'ya düşürülerek, reaktörün denge koşullarında saptanan performansına ve  $CO_2$  giderimine etkisi araştırılmıştır. Şekil 49.a'da verilen analiz sonuçları, reaktör çıkışında  $CO_2$  konsantrasyonunun azaldığını ve reaktörde  $CO_2$ 'in ortalama %20,7 seviyesinde tutulduğunu göstermiştir.

Ancak, reaktöre verilen hava akımının düşürülmesi ile birlikte beklenen alg sayısında artış dört günlük bir süre içinde gözlenememiştir. Dolayısıyla reaktörde biyokütle artışının  $CO_2$  miktarının artışıyla bağlantısını izlemek çalışmamızın bu kısmında mümkün olamamıştır.



Şekil 48. C12 Reaktörünün a) pH, b)optik yoğunluk, c)toplam katı madde, toplam uçucu madde, TUKM (%TKM), d)klorofil-a, feofitin-a, O.Y.(664/665) parametrelerinin zamana göre değişimi



Şekil 49. C12 Reaktörünün giriş-çıkış a) karbondioksit yükü ve arıtım yüzdesi b) toplam nitrojen konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi, c) toplam amonyum- nitrojen konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi, d) toplam orto-fosfat konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi e) çözünmüş KOI konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi parametrelerinin zamana göre değişimi

*Chlorella vulgaris* kültürü ile aşıl原因 ve %4 CO<sub>2</sub> içeren hava ve endüstriyel atık su ile beslenen fotobiyoreaktörlerin denge koşulları sağlandıktan sonra elde edilen sonuçların özeti Tablo 39'da verilmiştir. Tablo 39'da listelenen değerlerden de görülebileceği gibi C8 ve C12 reaktörlerinin izlenen parametreler açısından arıtma performansı birbirine yakındır. Çalışmamızda tanımlanan C5 reaktörü 5 günlük bekleme süresinin besiyer madde giderimi için kısa olduğunu göstermektedir. Bu durum havalandırma hızının azaltılması ve havalandırmada daha fazla CO<sub>2</sub> miktarının kullanılması ile iyileştirilebilir. C8 ve C12 reaktörlerinin karbondioksit, KOI ve orto-fosfat verimleri neredeyse aynı seviyede gözlenmiştir. Ancak, sonuçlar C12 reaktöründe TAN ve orto- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> gideriminin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca C12 reaktöründe daha fazla algal biyokütle üretilmiş ve dolayısıyla biyokütlenin sabitlediği toplam CO<sub>2</sub> miktarı daha fazla olmuştur. Algal biyokütlenin toplanarak biyoyakıt elde etmede kullanımı proje çalışmamızın iş paketlerinden biri olduğundan algal biyokütlenin yoğunluğu çalışmanın ilerleyen aşamaları için önemli bir girdidir.

Tablo 39. Denge halindeki fotobiyoreaktörlerde (C) alg büyümesi ve besiyer madde giderimine bekleme süresinin etkisi

Reaktör Adı	C5	C8	C12
Optik Yoğunluk	2,68	2,97	4,001
TKM (mg/L)	1651	1920	2347
TUKM (mg/L)	703	941	1028
Klorofil-a (mg/L)		7,4	9,2
TAN Arıtımı (%)	71	90	97,5
TAN-çıkış (mg/L)	35	12,3	2,9
O.PO <sub>4</sub> -P Arıtımı (%)	49	95	97
O.PO <sub>4</sub> -P çıkış (mg/L)	10	1	0,5
çKOI Arıtımı (%)	39	59	62
çKOI çıkış (mg/L)	310	210,5	195
CO <sub>2</sub> Arıtımı (%)	4,1	17,4	17,7

Tablo 39'da özetlenen sonuçlar, C5, C8 ve C12 reaktör çıkış suyunda bulunan TAN konsantrasyonunun Su Kirliliği Yönetmeliği'nin metal sanayi için belirlediği deşarj limitinden (100 mg/L, Tablo 9.1) daha az olduğunu göstermektedir. Literatürde bulunan benzer çalışmalarla bir karşılaştırma yapıldığında, çalışmamızda elde edilen sonuçların diğer araştırmalardan elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğunu söylemek mümkündür. Wang vd.

(2010a) tarafından yapılan çalışmada *Chlorella vulgaris* ile aşılınmış, 10 gün bekletme süresi ile yarı-sürekli modda çalıştırılan fotobiyoreaktörlerde %2 CO<sub>2</sub> içeren hava kullanılarak %60 TN ve %80 TP arıtımı sağlanmıştır. Bulgularımızın Wang vd. (2010a) tarafından elde edilen sonuçlardan yüksek olmasının bir nedeni deneysel tasarımımda inorganik karbon yüklemesinin daha fazla olmasından kaynaklanabilir. *Chlorella vulgaris* ve/veya başka alg türlerinin kullanıldığı benzer çalışmalarda ise 10-15 günlük bekletme sürelerinde sürekli ve yarı sürekli çalıştırılan sistemlerde çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlara benzer arıtım verimleri elde edildiği bildirilmiştir (Tam ve Wong, 1989; Li vd. 2011; Octavio vd., 2011; Wang vd., 2010b).

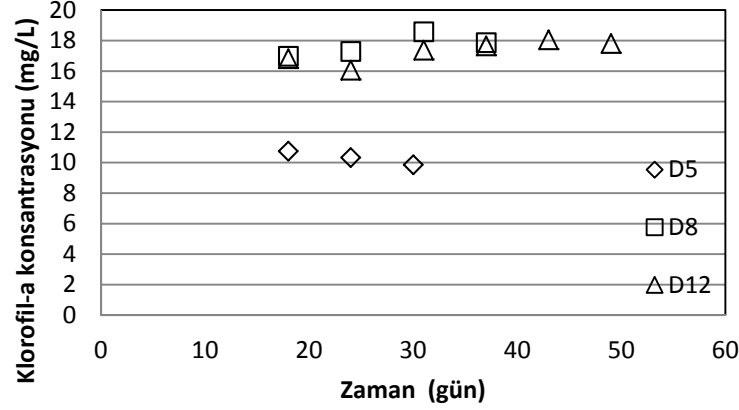
Karbondioksitin algler tarafından kullanım miktarının takip edildiği fotobiyoreaktör çalışmaları besiyer madde giderimi ile ilgili çalışmalardan daha azdır. Ancak dikkatimizi çeken bir çalışmada (Chiu vd., 2008) *Chlorella sp.* farklı miktarlarda CO<sub>2</sub> içeren hava (%2, %5, %10, %15) ile büyütülerek, CO<sub>2</sub>'in reaktörde tutulduğu miktar araştırılmış ve örneğin %5 CO<sub>2</sub> içeren hava ile beslenen reaktörlerde 0,32 g CO<sub>2</sub>/saat giderim (tutulma) olduğu belirtilmiştir. Bu değer çalışmamızda elde edilen en yüksek CO<sub>2</sub> giderimi (C12) olan 0,37 g CO<sub>2</sub>/saat (CO<sub>2</sub> (giriş)=2,13 g/saat) ile benzerlik göstermektedir. Bir diğer çalışmada *Scenedesmus obliquus* kullanılarak ve sisteme % 5,5 CO<sub>2</sub> ile zenginleştirilmiş hava verilerek çalıştırılan fotobiyoreaktörde CO<sub>2</sub> arıtımının %24 olduğu bulunmuştur (Yoo vd., 2010). Bu değer de çalışmamızda elde ettiğimiz CO<sub>2</sub> giderim miktarına yakın bulunmuştur.

#### **4.8.2 Karışık Mikro algal Kültür ile Aşılınmış Fotobiyoreaktörlerde Besiyer Madde Giderimi**

Projenin bu bölümünde karışık mikro algal kültür kullanılarak çalıştırılan fotobiyoreaktörler üç farklı hidrolik bekletme süresinde test edilmiştir. *Chlorella vulgaris* kullanarak başlatılan reaktörlere benzer koşullarda çalıştırılan bu reaktörler dengeli çalışma koşullarının izlenmesinden bir süre sonra durdurulmuştur.

Fotobiyoreaktörler bekletme sürelerini ve Araç Çayı'ndan toplanmış olduğunu (doğal) tanımlayacak şekilde D5 (5 gün), D8 (8 gün) ve D12 (12 gün) olarak isimlendirilmiştir. Fotobiyoreaktörlerin performansı besiyer madde giderimi ve biyokütle (çoklukla algal biyokütle) üretimi bakımından değerlendirilmiş ve maksimum performansın gözleendiği bekletme süresi belirlenmiştir. Reaktörlerde mikro alglerin varlık gösterdikleri ve miktarı, denge koşulları sağlandıktan sonra belli aralıklarla klorofil-a konsantrasyonu ölçülerek

izlenmiştir. Bu reaktörlerde yaklaşık 18.günden itibaren denge koşulları gözlenmiş ve çalıştırıldıkları süre boyunca ölçülen klorofil-a konsantrasyon değerleri Şekil 50'de verilmiştir.



Şekil 50. Karışık (doğal) kültür ile ve denge koşullarında çalıştırılan FBR'lerde klorofil-a konsantrasyonu

Elde edilen sonuçlar HBS 5 gün ile çalıştırılan FBR'de mikro alg yoğunluğunun HBS 8 ve 12 gün ile çalıştırılan FBR'lerden daha düşük seviyede olduğunu göstermiştir. Bu fark, mikro alg konsantrasyonunu ifade eden diğer parametrelerde de (uçucu katı madde, optik yoğunluk) gözlenmiştir. Denge koşullarında çalıştırılan FBR'lerde mikro alg miktarı zamanla ciddi bir değişiklik göstermemiştir.

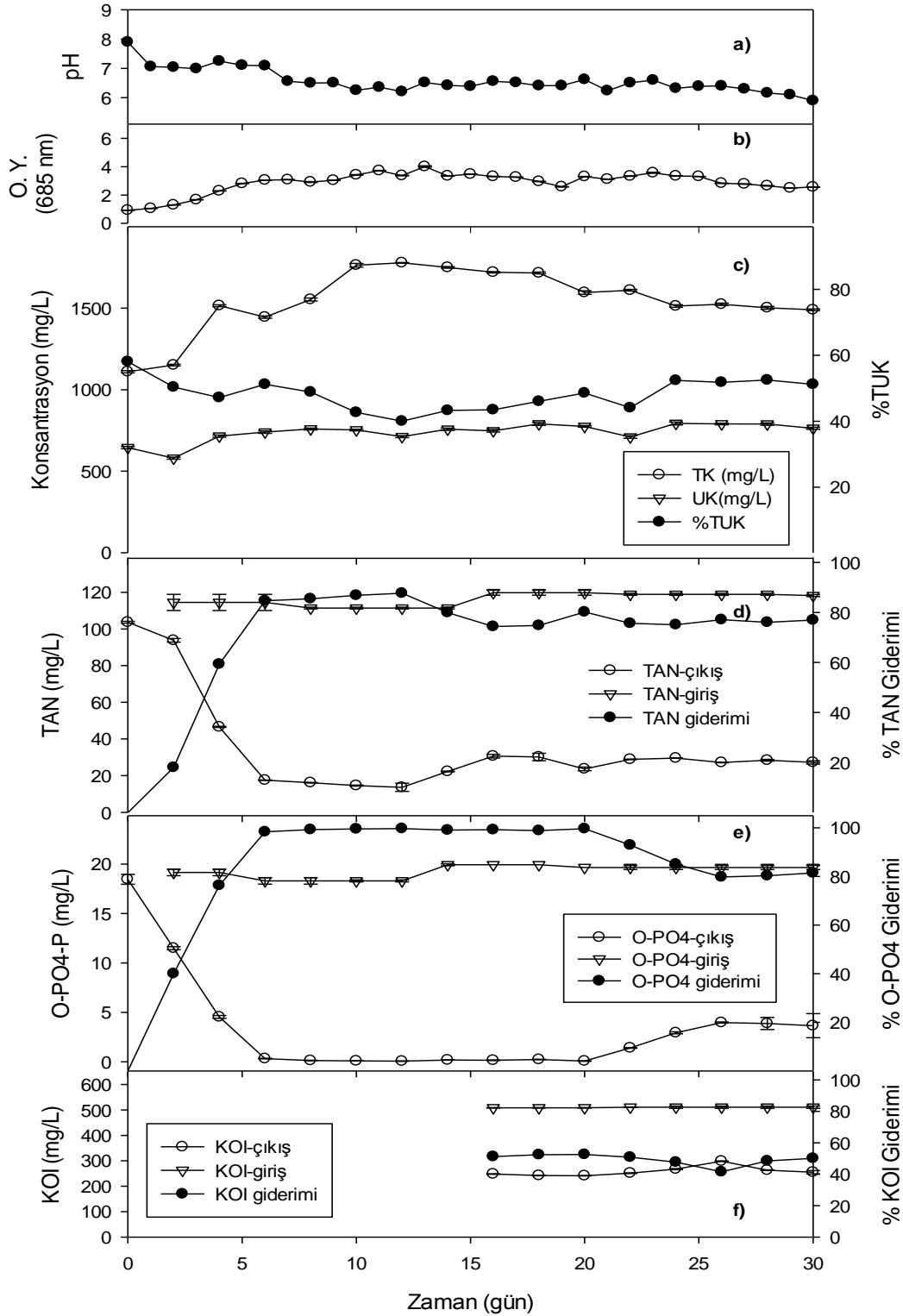
Karışık kültür ile başlatılan ve 5 gün bekleme süresiyle yarı sürekli modda (D5) çalıştırılan fotobiyoreaktörler endüstriyel atık su (N/P=6 g/g) ile beslenmiş ve günlük beslenme esnasında alınan numunelerde gerekli analizler yapılmıştır (Şekil 51). D5 reaktöründe pH değeri ortalama 6,56'da sabit seyretmiştir (Şekil 51.a). Yaklaşık bir ay süreyle izlenen D5 reaktöründe optik yoğunluk 0,9'dan 2,6 seviyesine yükselmiştir (Şekil 51.b). Başlangıçta 1110 mg/L TKM miktarı denge koşullarında 1490 mg/L'ye kadar yükselmiştir. Buna paralel olarak TUKM 645 mg/L düzeyinden 763 mg/L düzeyine yükselmiştir (Şekil 51.c). D5 denge koşullarında çalışmaya başladığı andan itibaren ortalama klorofil-a değeri 10,31 mg/L olarak ölçülmüş ve bu dönemde TAN ve orto-  $PO_4^{3-}$  giderimi sırasıyla %80 ve %93 olarak gözlenmiştir (Şekil 51.d, 51.e). D5'de endüstriyel atık suya P eklemek amacıyla kullanılan çamur yoğunlaştırma tankı çıkış suyu ile taşınan bakterilerin aktivitelerine devam etmesi sonucunda ortalama %49  $çKOİ$  giderimi de gözlenmiştir (Şekil 51.f). D5 reaktörü denge koşullarında çalışmaya başladıktan sonra belli aralıklarla reaktöre giren ve çıkan gazın  $CO_2$  içeriği ölçülmüş ve ortalama %9  $CO_2$  giderimi bulunmuştur.

D8 reaktöründe izlenen parametreler ve analiz sonuçları Şekil 52'de verilmiştir. Bekletme süresi 8 gün olan reaktörlerde pH değeri ortalama 6,27 olarak ölçülmüştür. D8 reaktörü 42 gün çalıştırılmış ve bu sürede optik yoğunluk değeri 0,9'dan 5,29 seviyesine, TKM 1110 mg/L'den 2549 mg/L düzeyine, TUKM ise 645 mg/L'den 1024 mg/L değerine yükselmiştir. Reaktörün denge koşullarında çalıştığı dönemde belli aralıklarla alınan örneklerde klorofil-a konsantrasyonu ölçülerek bu dönemde 17,7 mg/L seviyesinde sabitlendiği gözlenmiştir. D8 reaktöründe besiyer madde giderimi TAN için %98,6, O-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> için %97,7 olarak ölçülmüştür. Endüstriyel atık su ile taşınan bakterilerin aktivitelerine devam etmeleri ile D8 reaktöründe %54 çKOİ giderimi de gözlenmiştir. D8 reaktöründe gaz fazında yapılan ölçümler denge koşulları sağlandıktan sonra reaktöre verilen CO<sub>2</sub>'in %19,1'inin tutulduğunu (giderildiğini) göstermiştir.

D8 reaktörü sonlandırılmadan önce beslenme anında reaktör pH değerinin 4 ve 5'e ayarlanması sonucunda, reaktörde bulunan mikro algal kütle hızla inaktif hale gelmiş ve sistemde TAN ve orto- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> giderimi gerileyerek sırasıyla %19 ve %55 seviyelerine düşmüştür. Bu nedenle CO<sub>2</sub> çözünürlüğünü artırmak amacıyla yapılan bu deneme C8 reaktörüne benzer şekilde başarılı olmamıştır.

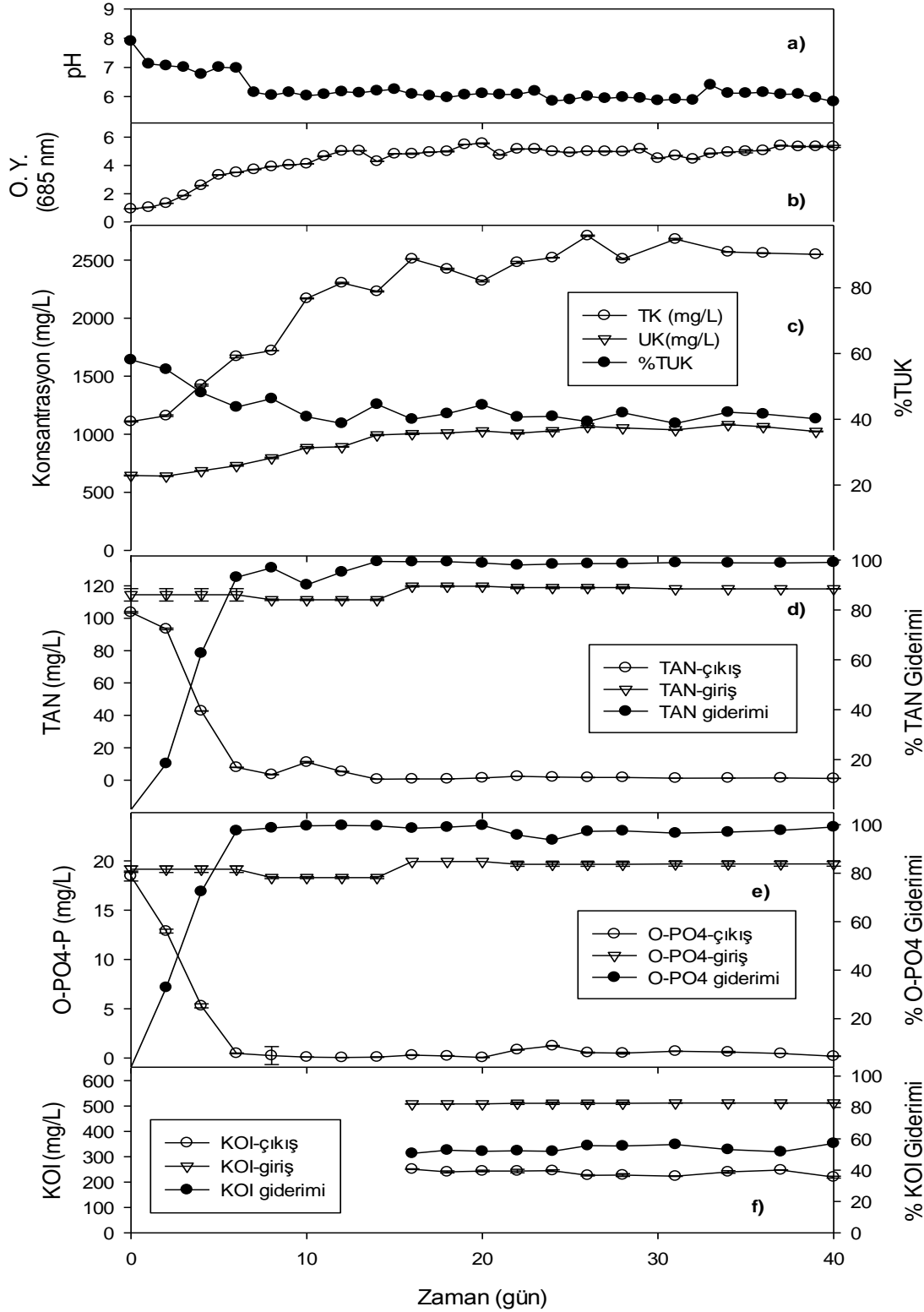
D12 fotobiyoreaktörü 50 gün boyunca çalıştırılmıştır ve bu süre boyunca izlenen parametrelerin ölçüm sonuçları Şekil 53'de verilmiştir. Reaktörde pH değeri 6,2 seviyesinde sabitlenmiştir. Çalışma koşulları algal biyokütlenin artmasına ve denge koşullarında belli bir seviyede kalmasına olanak vermiştir.

Reaktörün başlangıç OY değeri 0,9'dan 5,2'ye kadar yükselmiş ve buna paralel olarak TKM ve TUKM miktarları da artış göstermiştir. TKM ve TUKM miktarları denge koşullarında sırasıyla 2610 mg/L ve 1123 mg/L olarak ölçülmüştür. Denge koşullarında ortalama klorofil-a konsantrasyonu 17,30 mg/L olarak ölçülmüştür. Besiyer madde gideriminde D12 reaktörünün D8'e benzer şekilde çok yüksek performans gözlenmiştir. D12'nin %99 TAN ve %98,1 orto-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> giderimini destekleyen koşullarda çalıştığı ölçümler sonucu bulunmuştur. Ek fayda olarak kabul edilen çKOİ giderimi bu reaktör bazında %62 seviyesinde kalmıştır. D12 reaktöründe D8 reaktörüne benzer seviyede CO<sub>2</sub> giderimi (%19,5) olduğu reaktörde denge koşulları baskın iken yapılan gaz ölçümleri ile belirlenmiştir.

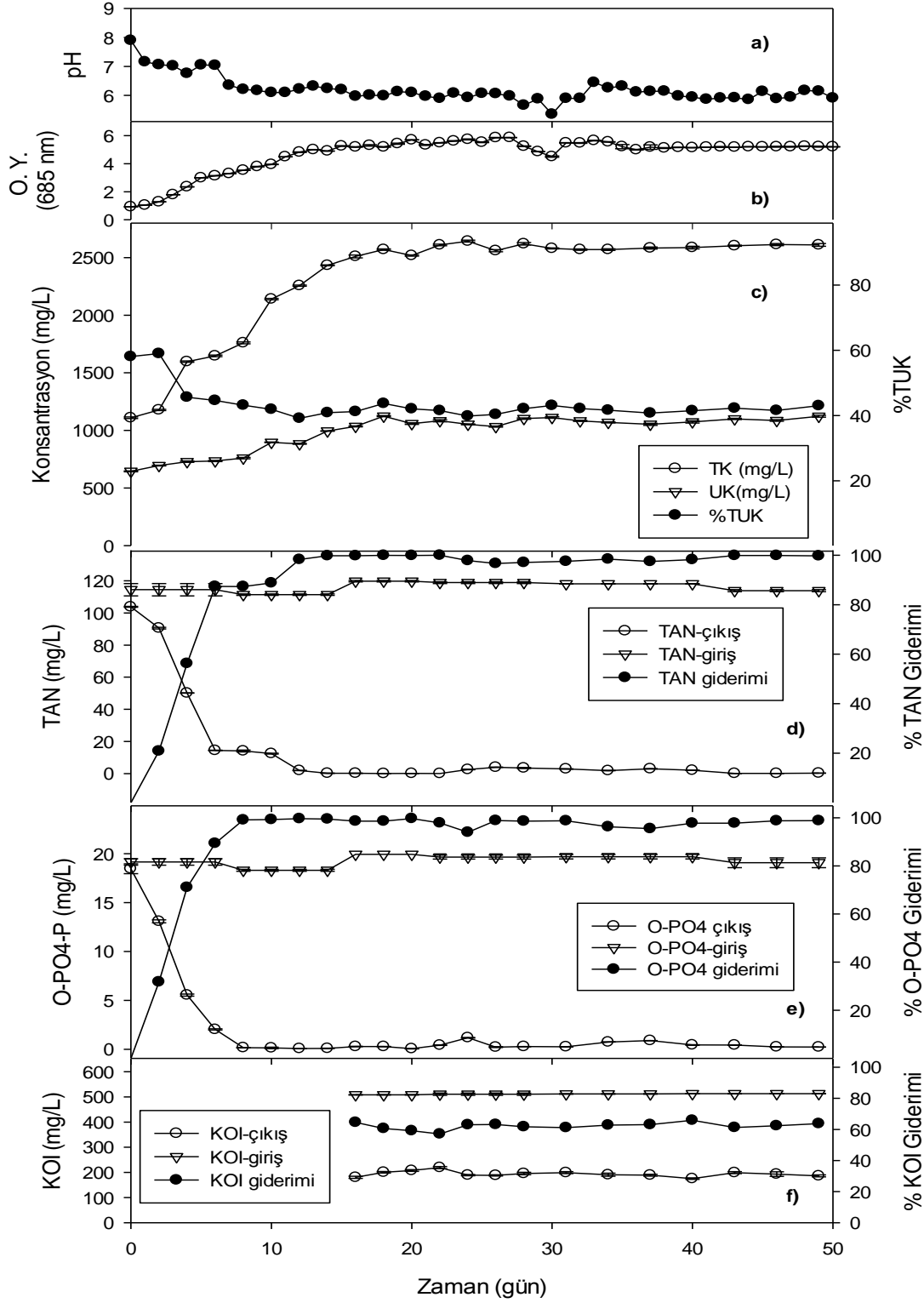


Şekil 51. D5 Reaktörünün a) pH b) OY c) katı madde miktarı d) giriş-çıkış toplam amonyum-nitrojen konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi, e) giriş-çıkış toplam orto-fosfat konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi f) giriş-çıkış çözünmüş KOI Konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi parametrelerinin zamana göre değişimi





Şekil 52. D8 Reaktörünün a) pH b) OY c) katı madde miktarı d) giriş-çıkış toplam amonyum-nitrojen konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi, e) giriş-çıkış toplam orto-fosfat konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi f) giriş-çıkış çözünmüş KOI Konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi parametrelerinin zamana göre değişimi



Şekil 53. D12 Reaktörünün a) pH b) OY c) katı madde miktarı d) giriş-çıkış toplam amonyum-nitrojen konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi, e) giriş-çıkış toplam orto-fosfat konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi f) giriş-çıkış çözünmüş KOI Konsantrasyonu ve arıtım yüzdesi parametrelerinin zamana göre değişimi

D12 reaktörü sonlandırılmadan hemen önce sisteme verilen %4 CO<sub>2</sub> içeren havanın akış hızı 0,5 L/dakikadan, 0,2 L/dakikaya düşürülmüş ve sisteme verilen gazın bekleme süresinin artırarak CO<sub>2</sub> giderimine etkisini araştırmak hedeflenmiştir. Havanın bekleme süresi 5 dakikaya uzatıldığında CO<sub>2</sub>'in giderimi %35 seviyesine kadar yükselmiştir. Ancak, D12 reaktörünün besiyer madde giderimi performansında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu dönemde ölçümü yapılan OY, klorofil-a konsantrasyonu ve TKM ve TUKM miktarları da değişmemiş ve reaktörde kalan CO<sub>2</sub>'in mikro algler tarafından kullanıldığına dair bilgi edinmek mümkün olmamıştır. Bu koşullarda %100'e yakın N ve P arıtımı olduğundan, alglerin büyümesini kontrol etmiş olabilecekleri de ayrı bir parametre olarak düşünülmektedir.

Karışık mikro algal kültür ile aşılana ve %4 CO<sub>2</sub> içeren hava ve endüstriyel atık su ile beslenen fotobiyoreaktörlerin denge koşulları sağlandıktan sonra elde edilen sonuçlarının özeti Tablo 40'da, hidrolik bekleme sürelerinin fotobiyoreaktörlerin performansını nasıl etkilediğini özetlemek amacıyla listelenmiştir. Tablo 40'dan da görülebileceği gibi, 5 gün bekletme süresi ile çalıştırılan fotobiyoreaktörde elde edilen arıtma performansı daha uzun bekletme sürelerinde çalıştırılan reaktörlerden daha düşük bulunmuştur. Kısa hidrolik bekletme süresi alglerin büyüme hızını ve dolayısıyla N ve P kullanma oranını etkilemiştir. Hidrolik süresi artırıldığında reaktörün arıtma performansı iyileşmiş ve tüm N ve P kullanılarak önemli bir kazanım elde edilmiştir. Çalışmada 8 gün ve 12 gün hidrolik bekleme süresi ile çalışan reaktörler arasında ayırım veya karşılaştırma yapılabilecek bir fark gözlenmemiştir. CO<sub>2</sub> giderimi de bekleme süresi arttıkça yükselmiş ancak D8 ve D12 reaktörlerinin CO<sub>2</sub> tutma potansiyeli birbirine yakın bulunmuştur. D8 ve D12 reaktörlerinde kalan CO<sub>2</sub>'in 0,42 g/saat olduğu hesaplamalar sonucu bulunmuştur.

Karışık mikro algal kültür ile besiyer madde giderimi metal sanayi deşarj limitlerinin altında bir performans ile arıtım yapabilmeyen mümkün olduğunu ve bunun için Karabük bölgesinden elde edilen doğal mikro algal kültürün kullanılabilceğini göstermesi açısından önemlidir.

#### **4.8.3 *Chlorella vulgaris* ve Karışık Alg Kültürü Kullanılan Fotobiyoreaktörlerin Karşılaştırılması**

Çalışmada kullanılan iki farklı mikro algal kültür benzer koşullarda çalıştırılan fotobiyoreaktörlerin inokülasyonu için kullanılmış ve aynı kompozisyona sahip endüstriyel atık su ile beslenmişlerdir. Mikro algal kültürlerin büyüme hızı ve buna paralel olarak besiyer madde giderimi farklı hidrolik bekletme süreleri kullanılarak izlenmiştir.

Tablo 40. Denge halindeki fotobiyoreaktörlerde (D) alg büyümesi ve besiyer madde giderimine bekleme süresinin etkisi

Reaktör Adı	D5	D8	D12
Optik Yoğunluk	2,60	5,29	5,20
TKM (mg/L)	1490	2549	2610
TUKM (mg/L)	763	1024	1123
Klorofil-a (mg/L)	10,3	17,7	17,3
TAN Arıtımı (%)	80	98,6	99,0
TAN-çıkış (mg/L)	27,2	1,08	0,30
O.PO <sub>4</sub> -P Arıtımı (%)	93	97,7	98,1
O.PO <sub>4</sub> -P çıkış (mg/L)	3,65	0,18	0,23
çKOI Arıtımı (%)	49	54	62
çKOI çıkış (mg/L)	255	237	194
CO <sub>2</sub> Arıtımı (%)	9,0	19,1	19,5

*Chlorella vulgaris*'in "saf" kültür olarak kullanımı karışık mikro algal kültür ile çalıştırılan fotobiyoreaktör için bir kontrol işlevi görmüş, aynı zamanda elde edilen sonuçların literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılması mümkün olmuştur. Karışık mikro algal kültür Araç Çayı'ndan (Karabük) projenin başladığı dönemde alınmış ve laboratuvar koşullarında büyütülmüştür. Bu kültürün performansı Kardemir Demir Çelik Endüstrisi atık suyunun arıtılmasına ilişkin bölgede bulunan bir tatlı su mikro algal kültürünün besiyer madde arıtımında kullanılabileceğini göstermesi açısından önemlidir.

Her iki mikro algal kültür Kardemir Demir Çelik Endüstri atık suyu ile P kaynağı olarak kullanılan çamur yoğunlaştırma tankı çıkış suyunun N/P (g/g) oranı 6 olacak şekilde karıştırılarak elde edilmiş ortamla beslenmiştir. Fotobiyoreaktörlerde ölçülen parametrelerin başlangıç değerleri Tablo 41'de, denge durumu değerleri Tablo 42'de verilmiştir.

Fotobiyoreaktörlerin durgun koşullarda çalışması ile birlikte Tablo 42'de verilen değerler zamanla değişmemeye başlamış ve her iki kültür için biyokütle artış miktarı ve TAN ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> giderimi biyokütle artışına normalize edilerek hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda biyokütle artış miktarı ( $\dot{X}$ ) (mg/gün) TKM ve TUKM denge konsantrasyonlarının atık suyun reaktörden çıkış debisi (Q) ile çarpılması sonucu elde edilmiştir (Tablo 43). TAN ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

gideriminin mikro algal biyokütle artışı ile paralel olduğu varsayımı ile artırılan besiyer madde miktarı biyokütle artışına (TUKM esas alınarak) göre ifade edilerek karşılaştırma yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 43'de verilmektedir.

Tablo 41. C ve D fotobiyorektörlerinde başlangıç koşulları

Parametre	C ( <i>Chlorella vulgaris</i> )	D (Karışık mikro algal kültür)
TKM (mg/L)	1293±10	1110 ±5,20
TUKM (mg/L)	887±6	645 ± 4,10
OY	1,006 ± 0,057	0,925 ± 0,000
TAN (mg/L)	96,9 ± 1,19	103,7 ± 0,5
Orto-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> P (mg/L)	17,95 ± 0,07	18,46 ± 0,5
KOİ (mg/L)	508,5 ± 3,5	508,5 ± 3,5

Tablo 42. C ve D fotobiyorektörlerinde denge koşulları

Reaktör	TKM (mg/L)	TUKM (mg/L)	TAN (mg/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P (mg/L)
C5	1651 ± 146	703 ± 55	34,2 ± 2,87	10,14 ± 0,42
C8	1920 ± 112	944 ± 34	12,17± 2,14	0,96 ± 0,27
C12	2347 ± 121	1029 ± 121	2,91 ± 1,97	0,54 ± 0,25
D5	1490 ± 119	763 ± 35	27,21 ± 2,87	0,16 ± 0,07
D8	2549 ± 140	1024 ± 71	1,49 ± 0,57	0,53 ± 0,35
D12	2610 ± 162	1123 ± 72	1,57 ± 1,50	0,44 ± 0,25

Tablo 43'de elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, *Chlorella vulgaris* ve doğal mikro algal kültürün bekletme süresi uzadıkça büyümelerinde yani biyokütle artışında azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni hidrolik bekleme süresi uzun olan reaktörlerde mikro algal kültürün hızla N ve P kaynaklarını kullanarak bir sonraki gün yapılan besleme anına kadar N ve P konsantrasyonu düşük olan ortamda büyümeleridir. Ayrıca, atık su debisinin hidrolik bekleme süresindeki artışla azalması sonucunda, fotobiyoreaktörlerde bulunan mikro alglerin konsantrasyonu artmış; buna karşılık reaktörden atılan biyokütle miktarı azalmıştır. Biyokütle artışının ortamdaki uzaklaştırılan TAN ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> miktarları ile birlikte değerlendirildiğinde her iki mikro algal kültürün benzer performanslara sahip olduğunu Tablo 43'de verilen  $\frac{TAN}{\bar{X}}$  (mg/mg) ve  $\frac{PO_4}{\bar{X}}$  (mg/mg) değerlerinde görmek mümkündür. Ancak, karışık mikro algal

kültürün azot ve fosforu biyolojik sabitleme miktarı *Chlorella vulgaris*'ten biraz daha yüksek bulunmuştur. Mikro alglerin kimyasal kompozisyonuna ( $CO_{0,48}H_{1,83}N_{0,11}P_{0,01}$  (Chisti, 2007)) bakıldığında N/P oranının yaklaşık 11 olması gerekmektedir. Tablo 43'de verilen ve artılan miktar bazında hesaplanan N/P (mol/mol) değerleri, besiyer madde gideriminin mikro alglerin metabolik aktiviteleri sonucunda gerçekleştiğini ve bu mekanizmadan farklı bir giderim yolunun ortamda etkili olmadığını göstermektedir.

Tablo 43. *Chlorella vulgaris* ve karışık mikro algal kültürün besiyer madde giderim performans verileri

Reaktör	$\dot{X}$ (mg/gün)		$\frac{TAN}{\dot{X}}$ (mg/mg) <sup>1</sup>	$\frac{PO_4}{\dot{X}}$ (mg/mg) <sup>2</sup>	N/P (mol/mol) <sup>3</sup>
	TKM	TUKM			
C5	330	141	0,089	0,011	17,91
C8	240	118	0,090	0,018	11,07
C12	195	85	0,092	0,017	11,98
D5	298	153	0,099	0,024	9,35
D8	319	128	0,099	0,018	12,73
D12	217	93	0,091	0,016	12,89

$$1. \frac{TAN}{\dot{X}} = \frac{[(TAN_0) - (TAN_f)] \times Q}{\dot{X}} \quad (Q = 0,2 \text{ (HBS 5 gün)}; 0,125 \text{ (HBS 8 gün)}; 0,083 \text{ L/gün (HBS 12 gün)})$$

$$2. \frac{PO_4}{\dot{X}} = \frac{[(PO_4_0) - (PO_4_f)] \times Q}{\dot{X}}$$

3. N ve P oranı artılan miktarlar (mol) bazında hesaplanmış ve mikro algal biyokütle kompozisyonu ile benzerliği karşılaştırılmıştır.

#### 4.8.4 Mikro algal Biyokütlenin Kompozisyonu ve CO<sub>2</sub>'in Mikro algal Biyokütleye Geçiş Miktarı

Fotosentez ile CO<sub>2</sub>'in mikro algal biyokütlede tutulması çalışmamız kapsamında test edilen sistemlerde hesaplanmıştır. Bu amaçla fotobiyoreaktörlerde büyütülen mikro algal biyokütlenin elementel analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 44'de verilmiştir. Elementel analiz yardımıyla biyokütlede C, H, N ve S (% , kuru ağırlık) miktarları tespit edilmiştir.

Tablo 44. Elementel analiz sonuçları

Numune Adı	%C	%H	%N	%S
R1-kültivasyon reaktörü- <i>Chlorella vulgaris</i>	47,13	6,70	9,86	0,48
R3-kültivasyon reaktörü-karışık mikro algal kültür	45,97	7,03	5,30	-
C8-Endüstriyel atık su ile beslenen <i>Chlorella vulgaris</i> kültürü	50,71	7,17	8,17	0,70
D8- Endüstriyel atık su ile beslenen karışık mikro algal kültür	51,48	7,39	9,19	0,90

Elde edilen sonuçlar *Chlorella vulgaris* için literatürde verilen kompozisyon değerleri ile uyum içerisinde bulunmuştur (Anjos vd., 2013). Kültivasyon reaktörlerinden transfer edilen *Chlorella vulgaris*, endüstriyel atık su ile beslendiği koşullarda biraz daha yüksek oranda C, H ve S içermiş, ancak N oranı aynı seviyede kalmıştır. Ancak çalışmamızda kullanılan *Chlorella vulgaris* biyokütlesinde bulunan N miktarının (%8-9 (g/g)) literatür değerlerinden (%2,7 (g/g)) yüksek bir seviyede olduğu da gözlenmiş ve bunun nedeninin N zengin bir ortamda büyütülmelerinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Karışık mikro algal kültür kompozisyon değerleri *Chlorella vulgaris* içeren biyokütlenin kompozisyonuna benzer bulunmuş, ancak endüstriyel atık su ortamında büyütülen karışık mikro algal biyoküttelede N miktarının önemli ölçüde arttığı ve N zengin ortamda mikro algal biyokütle kompozisyonunun değiştiği gözlenmiştir.

Mikro algal biyokütle tarafından kullanılan CO<sub>2</sub> miktarını hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılmıştır (Anjos vd., 2013):

$$R_{CO_2} = C_c \dot{X} \frac{(M_{CO_2})}{M_c} \dots \dots \dots (6)$$

Bu denklemde kullanılan parametreler: R<sub>CO<sub>2</sub></sub> biyoküttele tutulan CO<sub>2</sub> miktarını (g/L.gün), C<sub>c</sub> mikro algal biyoküttele bulunan C miktarını (%),  $\dot{X}$  biyokütlenin (TUKM) denge koşullarında artış miktarını (g/gün) (Tablo 43), M<sub>CO<sub>2</sub></sub> ve M<sub>c</sub> sırasıyla CO<sub>2</sub>'in ve C'nun moleküler ağırlığını temsil etmektedir. Daha önce yapılmış çalışmalardan elde edilen sonuçlar *Chlorella vulgaris*'in günde 0,25-6,24 g CO<sub>2</sub>/L kullanabildiğini göstermektedir (Pires vd., 2012). CO<sub>2</sub> tutma miktarındaki farklılıklar fotobiyoreaktörlerin hacmi, havalandırma için kullanılan kaynaktan bulunan CO<sub>2</sub> miktarı, sıcaklık, ve ışık şiddeti ile bağlantılıdır. Çalışmamız

kapsamında çalıştırılan fotobiyoreaktörlerin denge koşulları sağlandıktan sonra CO<sub>2</sub> giderme oranları Tablo 45’de verilmiştir.

Tablo 45. Denge koşullarında çalıştırılan fotobiyoreaktörlerde biyokütlede sabitlenen CO<sub>2</sub> miktarı

Reaktör	R <sub>CO2</sub> (g/L.gün)-denge koşulları
C5	0,262
C8	0,219
C12	0,158
D5	0,253
D8	0,209
D12	0,162

Çalışmamızda elde edilen sonuçlar, denge koşullarında çalıştırılan fotobiyoreaktörlerde günlük üretilen biyokütle tarafından sabitlenen CO<sub>2</sub> miktarının 0,16-0,26 g /L.gün arasında olduğunu göstermiş ve bu değerler *Chlorella vulgaris* kullanılarak yapılan diğer çalışmalarda elde edilen değerlere benzer ancak alt sınıra yakın bulunmuştur. Ayrıca, karışık mikro algal kültür ile *Chlorella vulgaris*’den oluşan kültürün CO<sub>2</sub> tutma performansı birbirine yakın bulunmuştur.

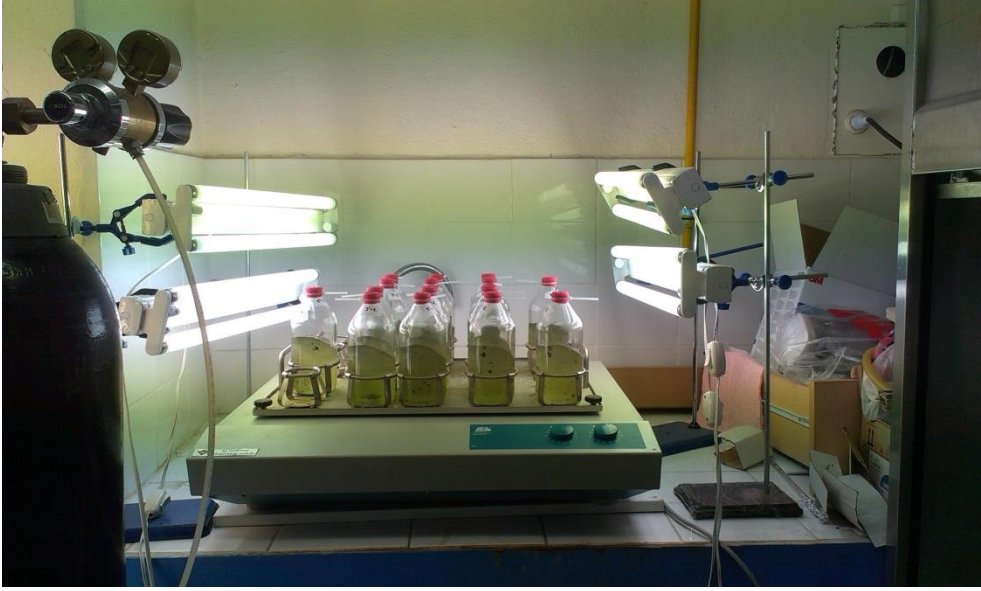
#### 4.9 Yüksek CO<sub>2</sub> İçeren Ortamda Mikro alglerin Büyütülmesi (İP 6-7)

Bu bölümde Araç Çayı’ndan alınan karışık ve doğal mikro algal kültürün yüksek miktarlarda CO<sub>2</sub> içeren hava ve gerçek baca gazı kullanılarak büyütülmesi ve buna bağlı olarak evsel ve endüstriyel atık sudan N ve P giderimi kesikli ve sürekli reaktörler kullanılarak araştırılmıştır.

##### 4.9.1 Kesikli Reaktör Deneyleri

Kesikli fotobiyoreaktörlerin (Şekil 54) hazırlanmasında N ve P miktarlarının mikro algal büyümeyi kısıtlamadığı koşullar sağlanmış, sisteme belli miktarda saf CO<sub>2</sub> ve hava karışımı verilmiştir. Bu reaktörlerde gaz fazının CO<sub>2</sub> kompozisyonu her gün GC ile ölçülmüştür. Reaktörler kapalı sistem olarak tasarlandığından reaktör sayısı örnekleme sayısına göre belirlenmiş ve aynı CO<sub>2</sub> seviyesinde en az beş reaktör çalıştırılmıştır. Çalışmamızın bu aşamasında elde edilen sonuçlar gerçek baca gazı ile yapılacak deneyler için kontrol niteliği de taşımaktadırlar.



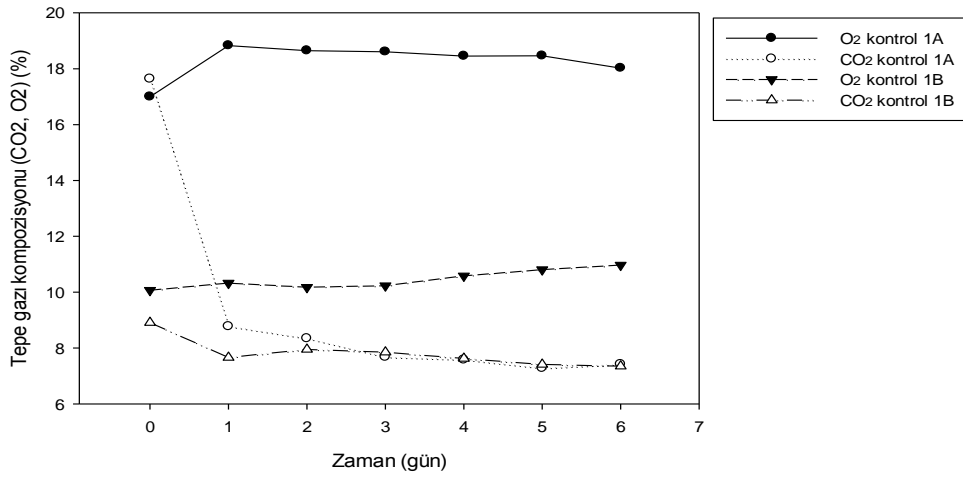


Şekil 54. Yüksek CO<sub>2</sub> ile beslenen kesikli fotobiyoreaktörler

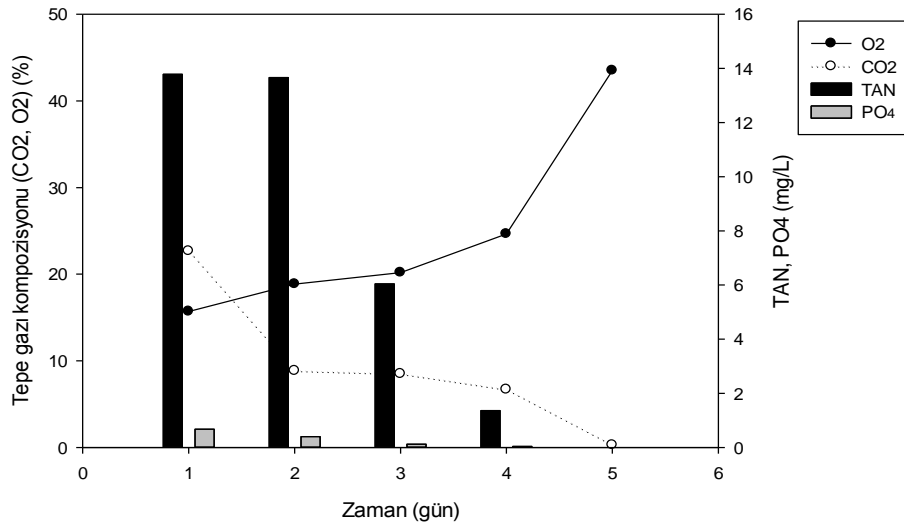
Reaktörlerin gaz sızdırmazlığı, CO<sub>2</sub>'in denge koşullarında gaz fazındaki konsantrasyonu Kontrol 1 reaktörlerine 400 mL saf su eklenerek test edilmiştir. Reaktörlere CO<sub>2</sub>, saf olarak (Kontrol 1A) ve baca gazı kullanılarak (Kontrol 1B) eklenmiştir. Bu amaçla, reaktörlerin gaz fazında bulunan CO<sub>2</sub> miktarı (%) periyodik olarak ölçülmüştür. Şekil 55'de Kontrol 1A ve 1B reaktörlerinde saf CO<sub>2</sub> ve hava karışımı ile baca gazının zamanla suda çözünürlüğü ve denge koşulları gösterilmiştir. Elde edilen ölçümler sonucunda reaktörlerden önemli miktarda gaz kaçığının olmadığı anlaşılmıştır. Saf CO<sub>2</sub> ve baca gazı kullanılarak reaktörlere eklenen CO<sub>2</sub> gaz-sıvı fazlarında dengeye 2. günün sonunda gelmiş ve her iki kaynaktan elde edilen CO<sub>2</sub> benzer seviyelerde suda çözünerek tepe gazında %6-7 seviyelerinde kalmıştır. Bu koşullar altında suda çözülmüş CO<sub>2</sub> miktarı yaklaşık olarak  $2.4 \times 10^{-3}$  M olarak hesaplanmıştır (H=29,41 atm/M). Tepe gazında bulunan O<sub>2</sub> miktarı zamanla değişmemiş, O<sub>2</sub>'nin çözünürlüğü suda bulunan çözülmüş oksijen tarafından kontrol edilmiştir.

İkinci kontrol reaktörlerinde (Kontrol 2) evsel atık su 120°C'de 30 dakika otoklavlandıktan sonra mikro algal kültür kullanılarak aşılanmıştır. Böylece evsel atık su ile birlikte ortama giriş yapan bakterilerin mikro alglerin aktivitelerini etkileyip etkilemediklerini araştırmak mümkün olmuş ve atık suda bulunan besin maddelerinin giderimi izlenmiştir. Bu aşamada yine CO<sub>2</sub> iki farklı kaynak kullanılarak reaktöre eklenmiştir. Saf CO<sub>2</sub> ile hava karışımı eklenerek çalıştırılan reaktörlerde (Kontrol 2A) başlangıçta eklenen CO<sub>2</sub> ortamda bulunan TAN ve O-PO<sub>4</sub> giderimi için yeterli olmuş (Şekil 56) ve tepe gazında bulunan CO<sub>2</sub> miktarı suda çözüldükten (2. gün

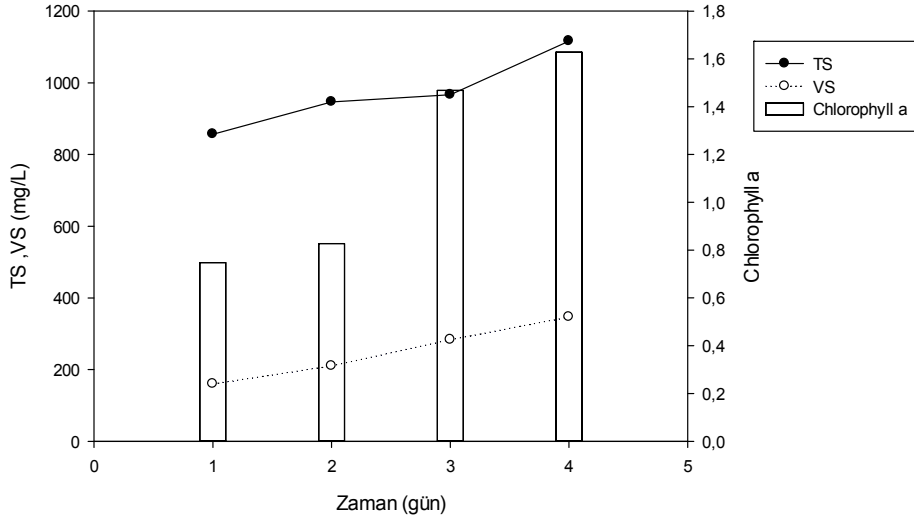
sonunda) sonra kademeli bir şekilde azalmıştır. CO<sub>2</sub> tüketimine paralel olarak gaz fazındaki O<sub>2</sub> miktarı artmıştır. Evsel atık suda bulunan TAN ve O-PO<sub>4</sub> deneysel çalışmanın 5. gününde tamamen giderilmiştir. Kontrol 2A'da TAN ve O-PO<sub>4</sub> giderimi sırasıyla 2,75 ve 0,134 mg/L.gün olarak hesaplanmıştır. Kontrol 2A reaktörlerinde biyokütlelerin artışı TKM ve TUKM konsantrasyonlarındaki değişim ile izlenmiş, ölçümü yapılan chl-a ile bu artışın mikro alg miktarındaki artışla paralel olduğu gözlenmiştir (Şekil 57). Kontrol 2A reaktöründe biyokütlelerin iki katına çıkma süresi TUKM bazında 2,73 gün olarak belirlenmiştir.



Şekil 55. Kontrol 1 reaktörlerinde tepe gazı kompozisyonunun zamana bağlı olarak değişimi

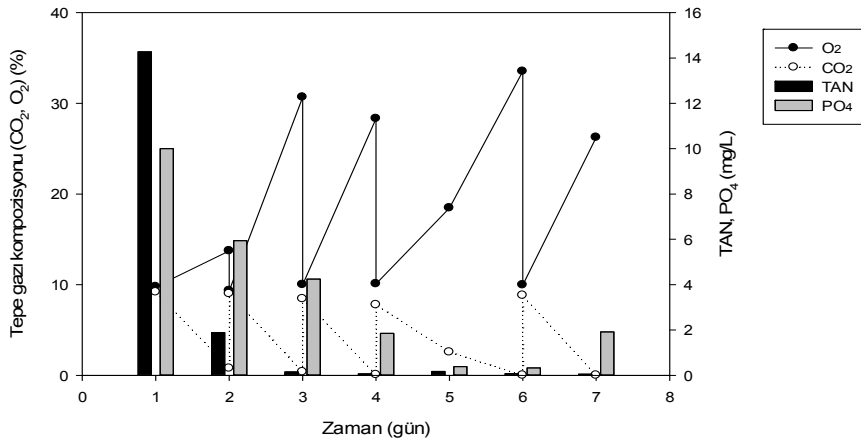


Şekil 56. Kontrol 2A reaktörlerinde CO<sub>2</sub> kullanımı ve besin maddelerinin giderimi

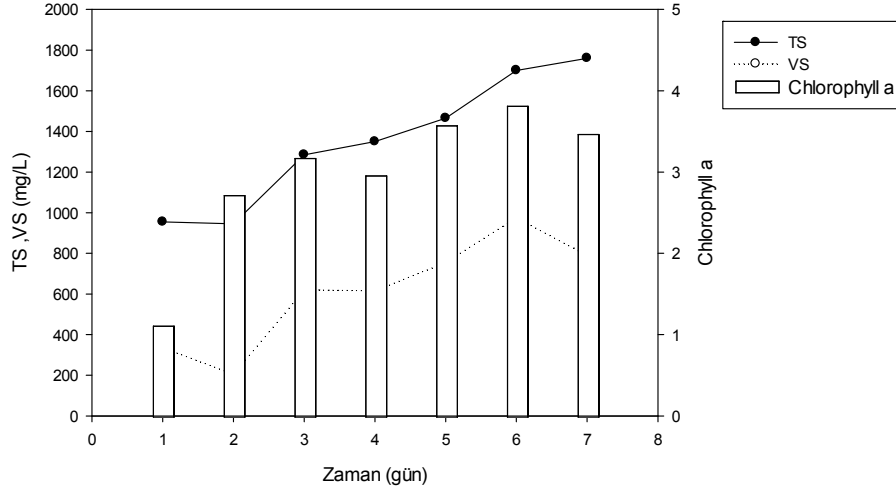


Şekil 57. Kontrol 2A reaktörlerinde biyokütle artışı ve chl-a konsantrasyonu

Otoklavlanmış evsel atık su ortamında büyütülen mikro alglerin ihtiyacı olan  $CO_2$ 'in baca gazı ile sağlandığı Kontrol 2B reaktörlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 58 ve Şekil 59'da verilmiştir. Kontrol 2B reaktörlerinde tepe gazında bulunan  $CO_2$  günlük olarak tüketilmiş ve mikro alglerin  $O_2$  üretimi artış göstermiştir. Evsel atık suda bulunan TAN ve  $O-PO_4$  miktarlarında zamanla dereceli olarak azalma gözlenmiş ve deneysel çalışmanın 6. gününde eser miktarlara düşmüştür (Şekil 58). Kontrol 2B'de TAN ve  $O-PO_4$  giderimi sırasıyla 2,03 ve 0,006 mg/L.gün olarak hesaplanmıştır. Kontrol 2B reaktörlerinde başlangıçta bulunan biyokütle miktarı artmış ve bu artış chl-a konsantrasyonuna paralel bir şekilde gerçekleşmiştir (Şekil 59). Kontrol 2B reaktöründe biyokütlenin iki katına çıkma süresi TUKM bazında 2,66 gün olarak belirlenmiştir.



Şekil 58. Kontrol 2B reaktörlerinde  $CO_2$  kullanımı ve besin maddelerinin giderimi

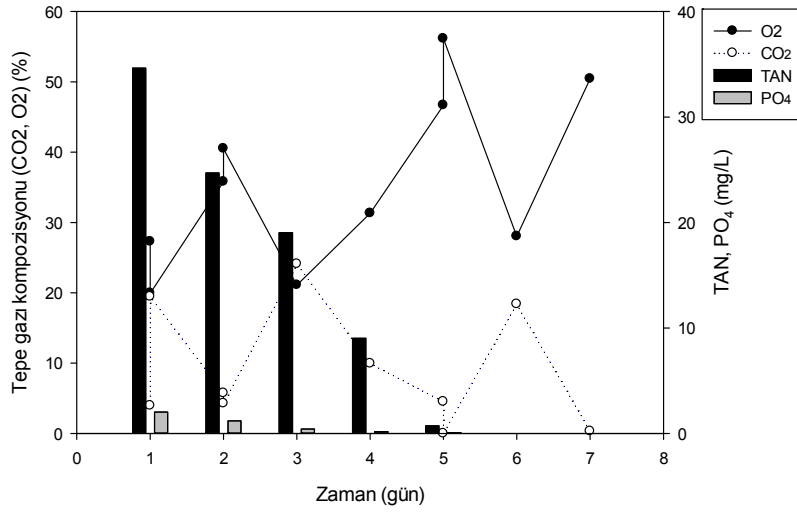


Şekil 59. Kontrol 2B reaktörlerinde biyokütle artışı ve chl-a konsantrasyonu

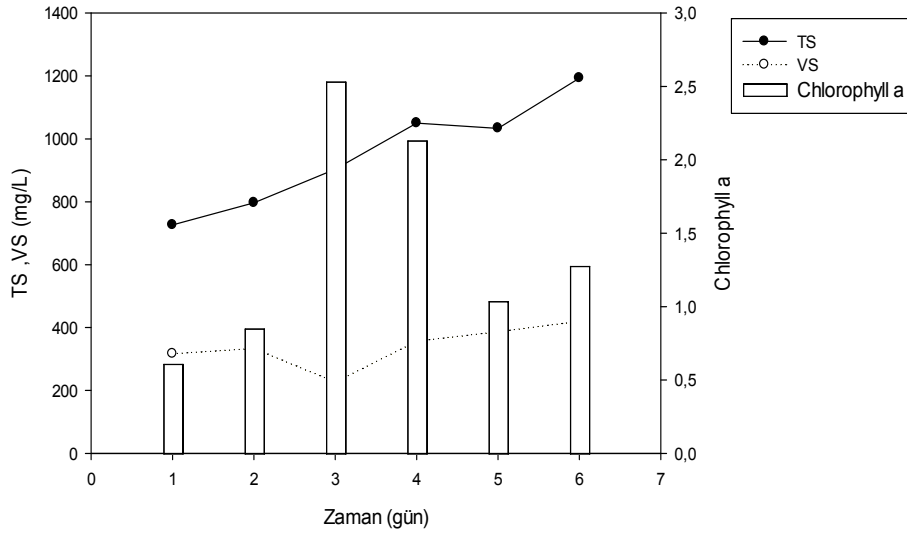
TAN ve O-PO<sub>4</sub> gideriminin sadece mikro algler tarafından gerçekleştirilmesi koşullarında, CO<sub>2</sub>'in farklı kaynaklardan sisteme eklenmesinin reaktörlerin performansına etkisini anlayabilmek amacıyla, TAN ve O-PO<sub>4</sub> giderim hızı başlangıç mikro alg miktarına göre normalize edilmiştir. Kontrol 2A reaktörlerinde izlenen TAN ve O-PO<sub>4</sub> giderimi Kontrol 2B'ye göre daha hızlı gerçekleşmiştir. Sonuçlar mikro alglerin baca gazında bulunan CO<sub>2</sub>'i inorganik C kaynağı olarak kullanabildiklerini, ancak baca gazında bulunan diğer gazların (CO, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) mikro alglerin aktivitesini negatif yönde etkilediklerini göstermiştir. Kontrol 2A reaktörlerinde chl-a konsantrasyonunda zamanla gözlenen hızlı artışa karşılık Kontrol 2B'de chl-a konsantrasyonu yüksek olduğu halde zamanla artış ilk gün dışında görülmemiştir. Bu durum baca gazının mikro alglerin aktivitesini inhibe edici özelliğe sahip olduğunu göstermekte ve bu konuda daha detaylı çalışmanın yapılması gerektiğini işaret etmektedir. Bu çalışmalar baca gazına mikro alglerin aklime edilmesi veya gaz fazında bulunan CO<sub>2</sub>'nin mikro alglerin aktivitesine etkisinin araştırılması yönünde yapılabilir.

Evsel atık suyun doğrudan kullanıldığı koşullarda, mikro algler atık su ile birlikte ortama taşınan bakterilerle birlikte aktivitelerini gerçekleştirmişlerdir. Bu kısımda inorganik C, saf CO<sub>2</sub> ve havanın karışımı ve baca gazı ile reaktörlere eklenmiştir. Saf CO<sub>2</sub> kullanılarak çalıştırılan reaktörlerden (Reaktör A) elde edilen sonuçlar verilen Şekil 60 ve 61'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar CO<sub>2</sub>'in periyodik olarak ortama verilmesini gerektirecek hızda tüketildiğini ve buna paralel olarak O<sub>2</sub> miktarında da benzer değişimlerin olduğunu ortaya koymaktadır. Bir diğer deyişle, CO<sub>2</sub> tüketimine paralel olarak ortamda O<sub>2</sub> miktarı artmıştır. TAN ve O-PO<sub>4</sub> giderimi başarılı bir şekilde 5. gün sonunda tamamlanmıştır (Şekil 60). Deneysel çalışma

süresince TAN giderimi 5,77, O-PO<sub>4</sub> giderimi 0,33 mg/L.gün olarak hesaplanmıştır. Reaktör A'da elde edilen besin maddeleri giderme hızları Kontrol 2A'dan yüksek olup, bu durum ortamda mikro alglere ek olarak bakterilerin de aktif olması sonucu gözlenmiştir. Reaktör A'da biyokütlenin miktarı zamanla artmış, ancak bu artış bakteriyel büyümeden dolayı chl-a konsantrasyonu ile benzerlik göstermemiştir (Şekil 61). Reaktör A için biyokütlenin iki katına çıkma süresi TUKM bazında 11,44 gün olarak hesaplanmıştır; burada ilk 3 gündeki büyüme hızı esas alınmıştır.



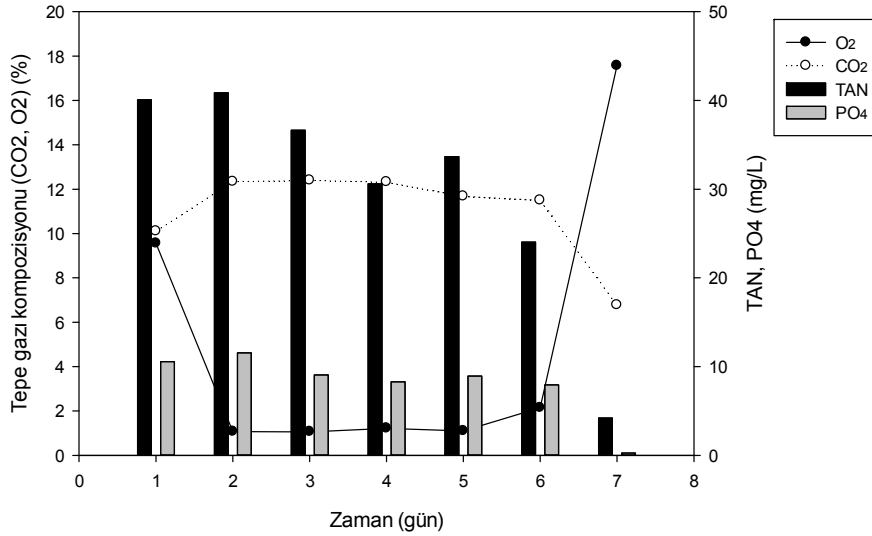
Şekil 60. Reaktör A'da CO<sub>2</sub> kullanımı ve besin maddelerinin giderimi



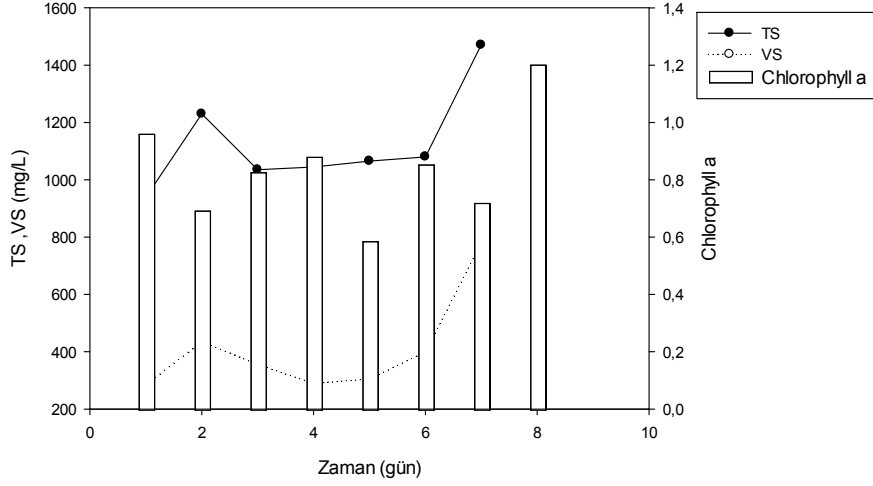
Şekil 61. Reaktör A'da biyokütle artışı ve chl-a konsantrasyonu

Reaktör B evsel atık su ortamında mikro alglerin baca gazı eklenerek büyütülmesinin test edildiği reaktör olup, elde edilen sonuçlar Şekil 62 ve 63'de verilmiştir. Sonuçlar, saf CO<sub>2</sub> eklenen Reaktör A'dan farklı olarak, TAN ve O-PO<sub>4</sub> gideriminin bu koşullar altında sırasıyla

4,45 ve 1,05 mg/L.gün hızda gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 62). Bu değerler Kontrol 2B'de gözlenen besin maddeleri giderimi hızlarından yüksek bulunmuş ve bakterilerin aktivitesinin TAN ve O-PO<sub>4</sub> gideriminde aktif olduklarını göstermiştir. Reaktör A ve Reaktör B'den elde edilen sonuçları başlangıç mikro alg miktarına (TUKM bazında) normalize ederek karşılaştırdığımızda, TAN ve O-PO<sub>4</sub> gideriminin baca gazının mikro algler (veya bakteriler) üzerindeki etkisiyle Reaktör B'de daha yavaş olduğu saptanmıştır. Baca gazından gelen CO<sub>2</sub>'in mikro algler tarafından kullanılarak biyokütleyle dönüştürülebildiği gözlenmiştir (Kontrol 2B). Ancak baca gazı ve içeriğinde bulunan gazlar, evsel atık suda bulunan bakteriler (heterotroflar) için inhibe edici özelliğe sahip olabilir ve bu durumda mikro alglerin aktivitesini durduran koşullar baskın hale gelebilir (pH'ın yükselmesi, O<sub>2</sub>'nin birikmesi). Bu konunun daha detaylı araştırılması ve deneysel olarak test edilmesi gereklidir. Reaktör B'de zamana bağlı olarak biyokütle miktarında artış izlenmiş, ancak chl-a konsantrasyonu ile paralellik gözlenmemiştir. Bu durum bakterilerin aktif olduğu bir ortamda beklenen bir sonuçtur. Reaktör B'de biyokütlenin iki katına çıkma süresi TUKM bazında 1,81 gün olarak belirlenmiştir; burada ilk 3 gündeki büyüme hızı esas alınmıştır.



Şekil 62. Reaktör B'de CO<sub>2</sub> kullanımı ve besin maddelerinin giderimi



Şekil 63. Reaktör B'de biyokütle artışı ve chl-a konsantrasyonu

#### 4.9.2 Sürekli Reaktör Deneyleri

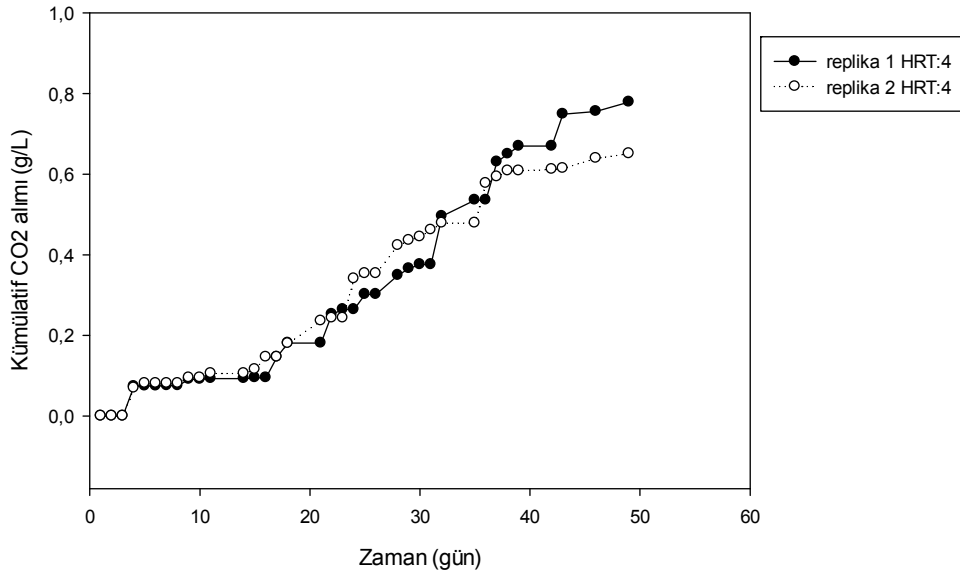
Baca gazında bulunan CO<sub>2</sub>'in endüstriyel atık su ortamında büyütülen mikro algler tarafından kullanımına ilişkin deneyler sürekli FBR'lerde 50 gün boyunca sürmüştür. Bu dönemde mikro algler tarafından biyolojik olarak tutulan CO<sub>2</sub> miktarı ve buna paralel olarak endüstriyel atık suda bulunan besin maddelerinin giderimi (TAN ve orto-PO<sub>4</sub>) izlenmiştir.

İki farklı hidrolik bekleme süresi (4 ve 8 gün) ile çalışılmış ve mikro alglerin maruz bırakıldıkları bu ortamda performansları gözlenmiştir. Endüstriyel atık su demir-çelik endüstrisi koklaştırma ünitesi çıkışından alınmıştır. Kompozisyonu besiyer maddeler bazında çok yüksek olan endüstriyel atık su mikro alglerin büyütülmesi için ideal bir alternatif olsa da, aşırı yüksek TAN konsantrasyonu ve ağır metal kirliliği nedeniyle endüstriyel atık suyun doğrudan kullanımının mümkün olmadığı yapılan testler sonucu bulunmuştur. Bu nedenle, endüstriyel atık su çalışmalarımızda seyreltilerek (1/50) reaktörlere eklenmiştir. Aynı uygulama daha önce endüstriyel atık su ile yapılan deneysel çalışmalarda da yapılmıştır (bakınız Bölüm 4.8).

Aynı demir-çelik endüstrisine ait koklaştırma ünitesinden çıkan baca gazı doğrudan (herhangi bir seyreltme veya filtreleme yapılmadan) reaktörlere eklenmiş, laboratuvarında gaz kromatografi cihazı kullanılarak yapılan ölçümler sonucu CO<sub>2</sub> kompozisyonu %5-6 (hacimce) bulunmuştur. Baca gazında bulunan diğer gazların, özellikle ortamın pH değerini hızla düşürerek mikro alg aktivitesini inhibe edebilecek NO<sub>x</sub> ve SO<sub>2</sub>'in seviyeleri düşük olduğundan reaktöre verilmeden önce giderilmelerine gerek duyulmamıştır.

Sürekli şekilde çalıştırılan FBR'lere paralel olarak kurulan kontrol reaktörler (C1 ve C2) sadece 8 günlük HBS ile çalıştırılmış ve bu reaktörlerde önemli seviyede TAN, orto-PO<sub>4</sub> ve KOİ giderimi gözlenmemiştir. Bu reaktörlerde mikro algal bir aktivite gözlenmemiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, FBR'lerde gözlenen TAN ve orto-PO<sub>4</sub> gideriminin önemli ölçüde mikro algler tarafından sağlandığı sonucuna ulaşılmıştır. Benzer şekilde, 8 günlük HBS ile çalıştırılan negatif reaktörde (N) mikro alg biyokütlesinde artış olmamış, eklenen alglerin reaktörden zamanla yıkandığı saptanmıştır.

Sürekli FBR'ler iki farklı HBS ile çalıştırılarak mikro alglerin kararlı koşullarda CO<sub>2</sub> tutma seviyesi, besin maddelerini giderme oranları saptanmıştır. Bu reaktörlerden HBS 4 gün olan reaktörlerde CO<sub>2</sub> giderimi (Şekil 64), reaktörler çalıştırılmaya başladıktan kısa bir süre sonra durma noktasına gelmiş ve mikro alglerin ortama alıştırılması için 8.inci günden itibaren FBR kesikli modda çalıştırılmıştır.

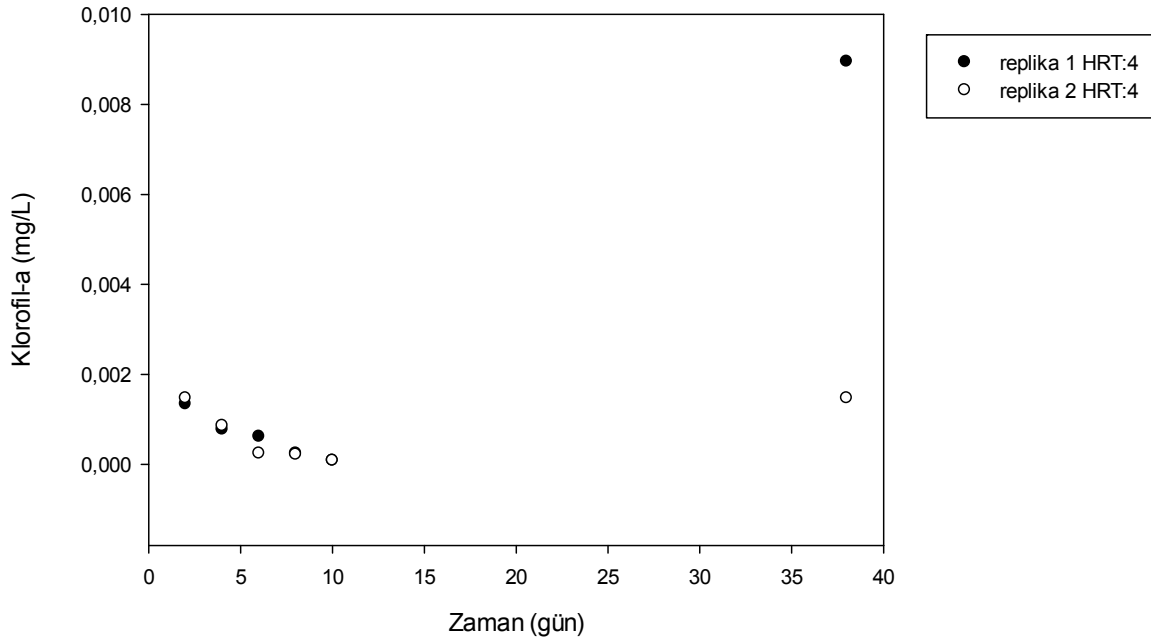


Şekil 64. Baca gazı ve endüstriyel atık su ile büyütülen mikro alglerin HBS 4 gün olan FBR'lerde kümülatif CO<sub>2</sub> alımı

Hidrolik bekletme süresi 4 gün olan FBR'lerde CO<sub>2</sub>'in mikro algler tarafından alınması (tutulması) reaktörlerin çalıştırıldığı ilk 20 gün boyunca 0,0084 g/L.gün hızıyla gerçekleşmiştir. Bu hız zamanla artarak 0,015 g/L.gün seviyesine ulaşmış ve mikro alglerin CO<sub>2</sub> alımı 1,8-2,0 kat artmıştır. Sürekli modda çalıştırılan ve biyolojik aktivitelerin gerçekleştiği reaktörlerde iki farklı hıza ait dönemlerin bulunması genellikle organizmaların



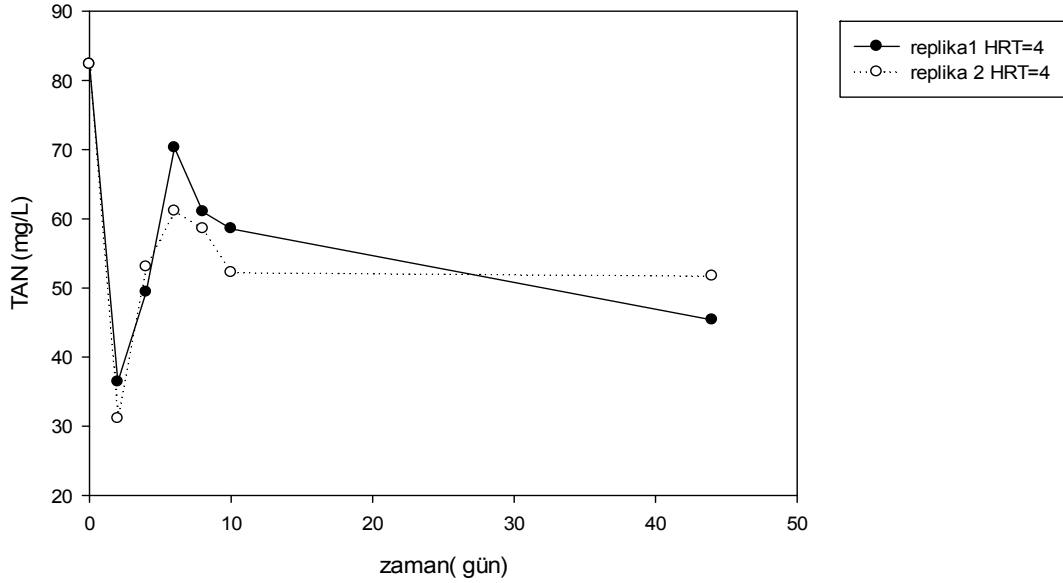
aklimasyonu olarak değerlendirilmektedir. Burada gözlenen aklimasyon reaktörün hidrolik özelliği olan bekletme süresinin mikro alg kültüründe bulunan türlerin büyüme hızının endüstriyel atık su ve baca gazının bulunduğu koşullarda daha uzun olmasından (aklimasyon ihtiyacı) gerekmede ve bu durum belli numunelerde yapılan klorofil-a konsantrasyon ölçümlerinden de gözlenmektedir (Şekil 65). Daha önce belirtildiği gibi, bu reaktörde CO<sub>2</sub> alımı durma noktasına geldiğinde atık su beslemesine ara verilmiş ve bu dönemde tepe gazının CO<sub>2</sub> kompozisyonu sürekli takip edilerek mikro alglerin aktif hale gelip gelmedikleri kontrol edilmiştir. Atık suyun reaktöre verildiği dönemlerde yapılan klorofil ölçümleri ilk 20 gün boyunca klorofil miktarında bir azalmanın olduğunu göstermektedir. Deneysel çalışmanın sonunda reaktörlerin su fazından alınan örnekte yapılan klorofil-a konsantrasyonu yükselmiş ve mikro alglerin aktivitelerinin arttığına ve biyokütle oluşumunun başladığını göstermiştir (Şekil 65).



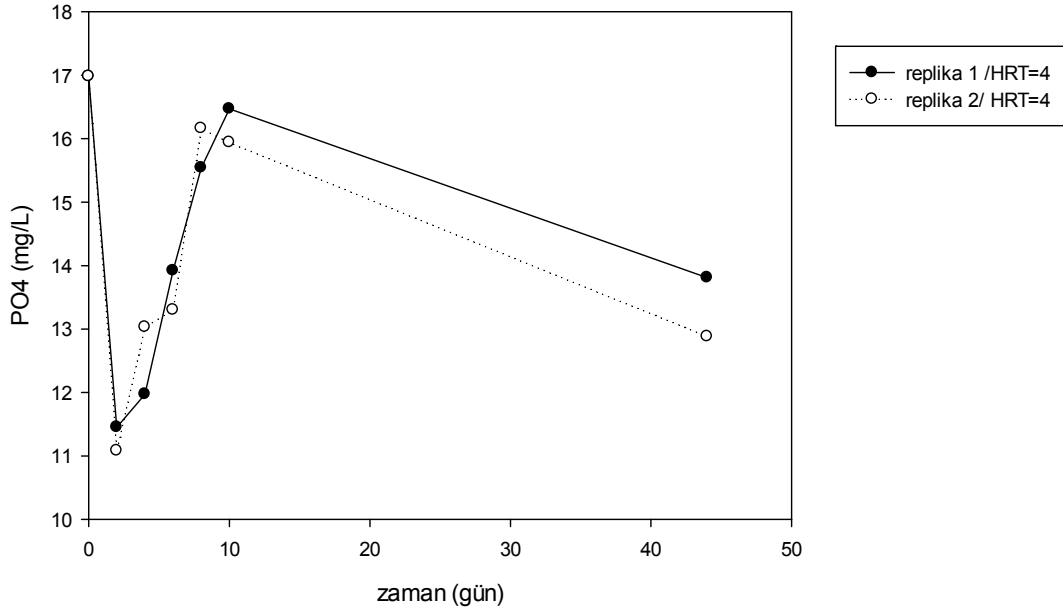
Şekil 65. HBS 4 gün olan FBR'lerde Klorofil-a konsantrasyonunun zamanla değişimi (Bu reaktörler 10 günden sonra kesikli modda çalıştırılmıştır.)

HBS 4 gün olan FBR'lerde, ilk 8 günlük dönemde, reaktör çıkış suyundan alınan örneklerde yapılan TAN ve orto-PO<sub>4</sub> ölçümleri (Şekil 66 ve 67) mikro alglerin ilk 2 gün içinde %57 TAN, %34 PO<sub>4</sub> giderimi yapabildiğini ve bu aşamadan sonra performanslarının zamanla düştüğünü göstermiştir. Bu aşamada mikro alglerin endüstriyel atık su ortamında baca gazında bulunan CO<sub>2</sub>'i kullanabildikleri, ancak çoğalma hızını (biyokütle artışı) yavaşlatan veya inhibe eden bir ortamda bulduklarını gözlemlemek mümkün olmuştur. Ortamdan atılma hızları çoğalma hızlarından daha fazla olduğu için sistem durma noktasına gelmiştir.

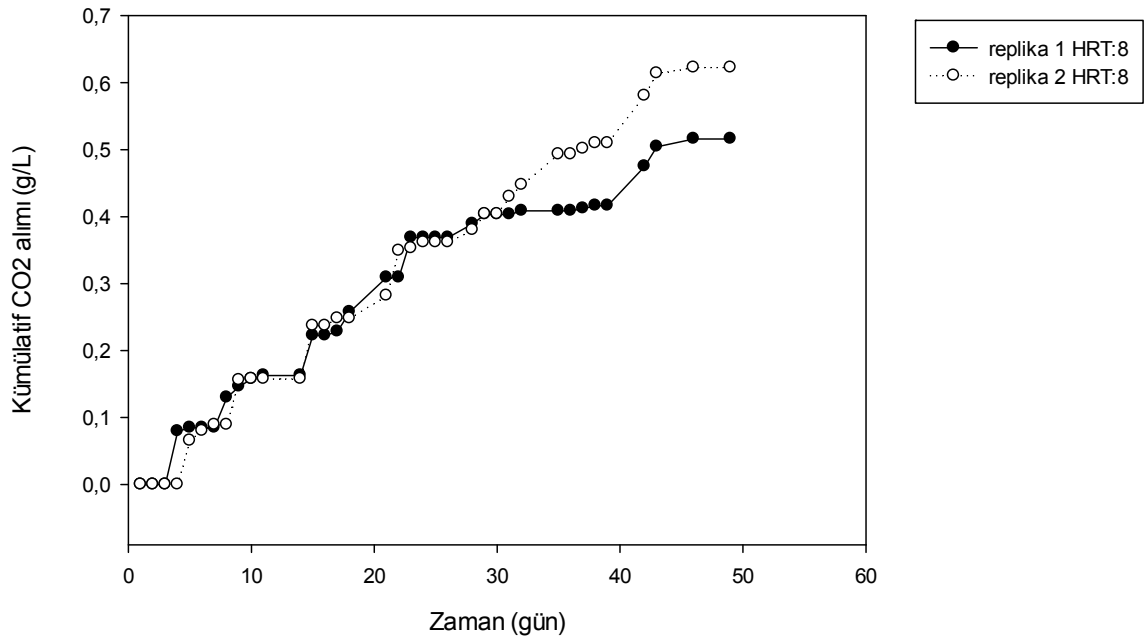
Bir diğer FBR, HBS 8 gün olacak şekilde sürekli modda çalıştırılmış ve bu reaktörlerde mikro algler baca gazında bulunan CO<sub>2</sub>'i kullanarak kararlı koşullarda büyümeye kısa sürede başlamış ve CO<sub>2</sub> gideriminin sağlandığı gözlenmiştir (Şekil 68). Elde edilen sonuçlar yardımıyla mikro algler tarafından baca gazında bulunan CO<sub>2</sub>'in 0,014 g/L.gün hızla alındığı hesaplanmıştır. Bu FBR'lerde mikro alglerin herhangi bir aklimasyon sürecine ihtiyaç duymadan kararlı bir şekilde deneysel çalışma süresince (50 gün) aktivitelerini sürdürdükleri saptanmış ve bunun mikro algler ve atık su kontak süresinin uzun olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Deneysel çalışma sırasında klorofil-a konsantrasyonu ölçülen numunelerden elde edilen sonuçlar Şekil 69'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar klorofil-a konsantrasyonunun reaktörlerin çalıştırılma süresince benzer seviyede kaldığını göstermektedir. Bir diğer deyişle, bu reaktörlerde önemli bir mikro alg biyokütle artışı olmadan başlangıçta reaktöre eklenen mikro alg miktarı aktif bir şekilde CO<sub>2</sub> ve besin maddelerinin gideriminde rol almıştır.



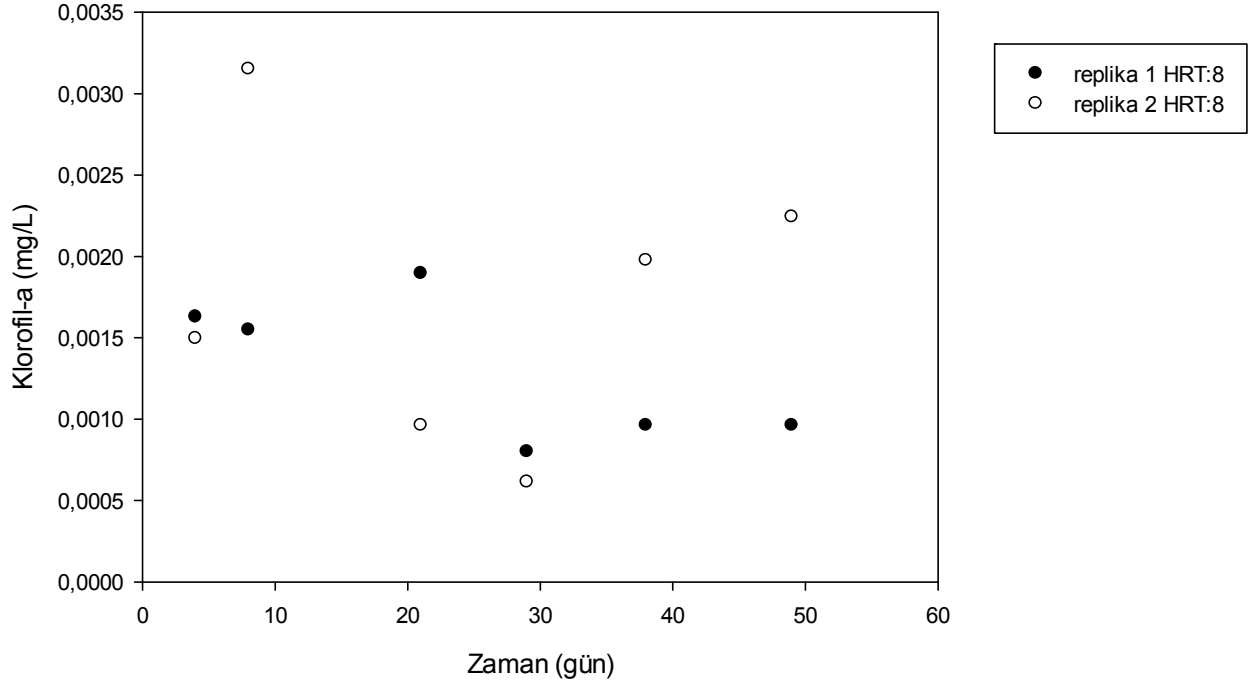
Şekil 66. HBS 4 gün olan FBR'de mikro algler tarafından TAN giderimi



Şekil 67. HBS 4 gün olan FBR'de mikro algler tarafından PO<sub>4</sub> giderimi

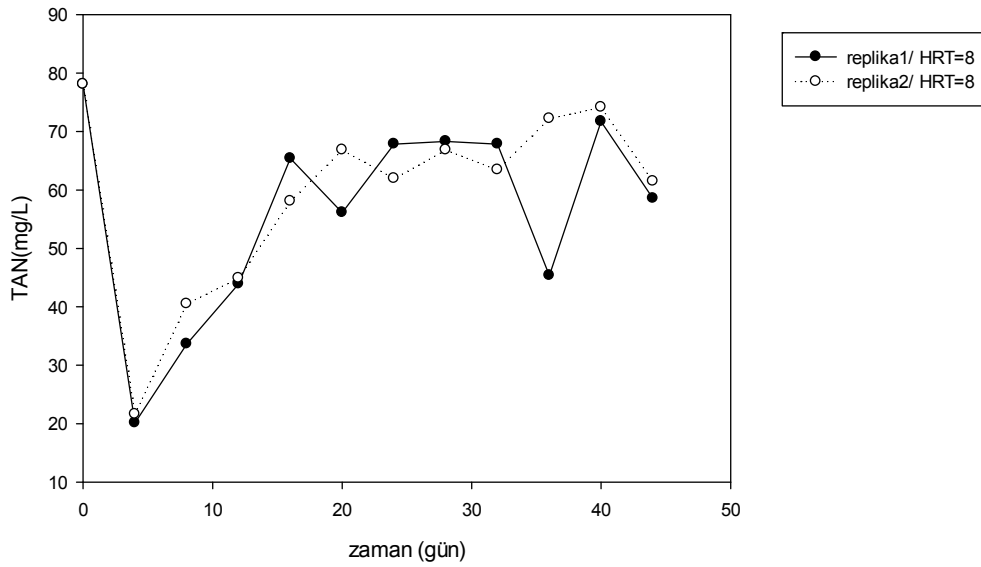


Şekil 68. Baca gazı ve endüstriyel atık su ile büyütülen mikro alglerin HBS 8 gün olan FBR'lerde kümülatif CO<sub>2</sub> alımı

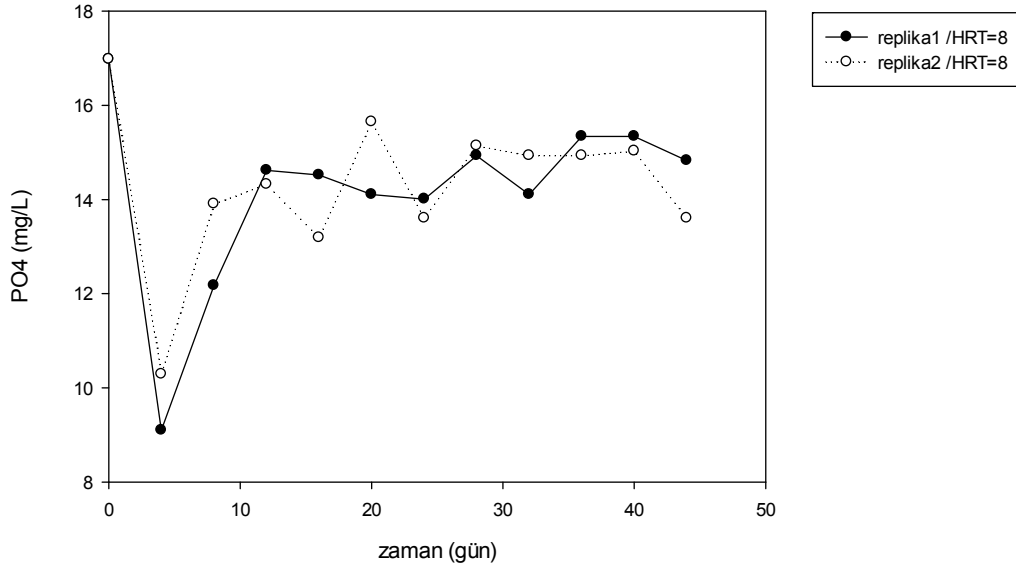


Şekil 69. HBS 8 gün olan FBR'lerde Klorofil-a konsantrasyonunun zamanla değişimi

Endüstriyel atık suda bulunan TAN ve  $PO_4$  giderimi reaktörlerin çalıştırılmasından hemen sonra sırasıyla %75 ve %47 seviyelerinde gözlenmiş (Şekil 70 ve 71), çalışma koşulları kararlı durumda iken TAN giderimi %25,  $PO_4$  giderimi ise %20 seviyelerine gerilemiştir.



Şekil 70. HBS 8 gün olan FBR'de mikro algler tarafından TAN giderimi



Şekil 71. HBS 8 gün olan FBR'de mikro algler tarafından PO<sub>4</sub> giderimi

Mikro alg biyokütle artışına yönelik herhangi bir parametre (TAKM ve UAKM) ölçümü bu aşamada gerçekleştirilmemiştir. Bunun nedeni, baca gazı ve endüstriyel atık su kullanılarak büyütülmeye çalışılan mikro alglerin CO<sub>2</sub> giderim hızındaki durma (HBS 4 gün) veya yavaşlama (HBS 8 gün) gözlenmeye başladıktan sonra topaklanarak granüller oluşturması ve granülleşmenin örnekleme aşamasında hataya yol açmasıdır. Mikro alglerin granülleşmesi Şekil 72'de gösterilmiştir. Mikro alglerin granülleşmesi ile hem CO<sub>2</sub> hem de besin maddelerinin gideriminde düşüş mikro alglerin endüstriyel atık su ve CO<sub>2</sub> ile temas alanının azalması sonucu olabilir.

Bakteriyel kontaminasyonun olduğu ortamlarda mikro alglerin büyümesi besin maddelerinin yeterli olmaması nedeniyle baskılanabilir (Zhang vd., 2012) veya bakteriler tarafından üretilen çözünebilir enzimler mikro alg hücrelerine parçalayabilir (Fergola vd., 2007; Chen vd., 2014). Öte yandan, mikro algler ve bakteriler arasında karşılıklı faydacı ilişki sonucu, mikro alglerin bakterilerle birlikte aktivitelerini etkilenmeden sürdürdükleri de gözlenmiştir (Ma vd., 2014). Bakteriler kompleks yapıları parçalayarak mikro alglerin kullandıkları besinlerin (TAN ve PO<sub>4</sub>) ve CO<sub>2</sub>'in bulunmasını sağlayabilir; mikro algler ise bakteriler için gereken organik molekülleri sentezleyebilirler (Croft vd., 2005). Ayrıca, mikro alg ve bakterilerin birlikte buldukları ve özellikle C/N/P oranı yüksek olan ortamlarda granülleşmenin olduğu daha önce yapılan çalışmalarda gözlenmiştir (Zhou vd., 2015). Granülleşmenin en önemli sonuçlarından birisi mikro alglerin sudan çöktürülerek uzaklaştırılmasında kimyasal yumaklaşmaya alternatif oluşturmasıdır (Castrillio vd., 2013).

Ancak mikro alg ve bakteri granülleşmesinin N ve P giderimini olumsuz olarak etkilediği ve bunun mikro alglerin atık su arıtımında kullanımına yönelik önemli bir sonuç olduğu saptanmıştır (Huang vd., 2015).



Şekil 72. FBR'lerde mikro alg granülleri

Bu çalışmada kullanılan endüstriyel atık suda bulunan yüksek KOİ ve bakterilerin varlığı sonucu mikro alglerin granüleştigi gözlenmiştir (Şekil 72). Granülleşme sonucu başlangıçta reaktörde askıda bulunan mikro algler, karıştırma işlemi durdurulduğunda çökerek sudan ayrılmıştır. Mikro alg granülleri oluştuktan sonra atık sudan TAN ve PO<sub>4</sub> giderimi azalmış ve simbiyotik büyüme yapan mikro alglere besin maddelerinin transferinin besin maddelerinin gideriminde etkili olduğu gözlenmiştir.

Mikro alglerin büyütülmesinde kullanılan endüstriyel atık suyun kompozisyonunda 116 mg/L seviyesinde fenol ölçülmüştür. Fenol içeren atık sularda mikro alglerin büyüebildiği ve fenol

gideriminde rol oynadıklarına yönelik çalışmalar mevcuttur (Pinto vd., 2002). Ayrıca, mikro algler ve bakterilerin bir arada buldukları ortamda fenol dâhil olmak üzere pek çok farklı tehlikeli kirletici maddenin giderilmesinde etkili oldukları gösterilmiştir (Munoz ve Guieysse, 2006). Bu nedenle FBR'lerden, CO<sub>2</sub> gideriminin yüksek olduğu bir dönemde alınan çıkış sularında fenol analizi yapılarak herhangi bir giderimin olup olmadığı belirlenmeye çalışılmıştır. Daha önce belirtildiği üzere, endüstriyel atık su 1/50 oranında seyreltilerek reaktörlerin beslenmesinde kullanılmış ve başlangıç fenol konsantrasyonu 2,32 mg/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Hidrolik bekleme süresi 4 ve 8 gün olan FBR'lerden 38.inci günde alınan çıkış suyunda yapılan fenol analizi sırasıyla 2,4 ve 2,2 mg/L olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar FBR'lerde herhangi bir fenol giderilmesinin olmadığını göstermiştir. Bunun nedenleri arasında reaktörde bulunan mikro alg miktarının yeterli olmayışı ve granülleşme sayılabilir; ancak, konuyla ilgili detaylı çalışma yaparak daha kesin sonuçların elde edilmesi gereklidir.

Endüstriyel atık suda yapılan metal analiz sonuçlarına göre suda çözülmüş toplam Cd<0,05 µg/L, Cr 3,34 µg/L, Fe 6,91 mg/L, Cu 32 g/L, As 180 g/L seviyesinde bulunmaktadır. FBR'ler 1/50 seyreltilmiş endüstriyel atık su kullanılarak beslenmiştir. HBS 4 gün FBR'lerden alınan çıkış suyu örneklerinde yapılan analizler metal konsantrasyonlarının değişmediğini göstermektedir. HBS 8 gün olarak çalıştırılan FBR'ler de ise suda çözülmüş toplam Cr, Fe, Cu ve As konsantrasyonlarında azalma elde edilen sonuçlar yardımıyla saptanmıştır. Toplam Cd konsantrasyonu ise tayin sınırının altında ölçülmüştür. Bu reaktörlerde %72 Cr, %63 Fe ve %22 Cu giderimi gözlenmiş, As konsantrasyonunda değişiklik olmamıştır. Mikro alglerin biyosorpsiyon yaparak metal gideriminde etkili rol aldıkları bilinmektedir (Mehta ve Gaur, 2005). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ortamda bulunan ve granül halde aktivitelerine devam eden mikro alglerin ortamda bulunan Cr, Fe ve Cu gideriminde aktif oldukları düşünülmüştür.

#### **4.10 Mikro algal Biyokütlenin Biyogaz Üretimi Potansiyeli (BMP deneyleri) (İP 9)**

Bu bölümde BMP reaktörleri biyogaz üretim potansiyeli, biyogaz ve metan miktarları ve arıtım verimleri yönüyle değerlendirilmiştir.

##### **4.10.1 Biyogaz Üretimi**

Kümülatif gaz üretimleri farklı KOİ konsantrasyonları ve bazal çözelti nedeniyle her bir reaktör için farklılık göstermiştir (Şekil 73). Bunun yanı sıra gazın büyük bir kısmı tüm

reaktörlerde ilk 25 günde üretilmiş, artan KOİ değerleri artan gaz üretimiyle paralellik göstermiştir. Bu tür bir artış anaerobik bozundurma'nın ilk günlerinden itibaren açıkça görülmekte ve literatürdeki çalışmalarla uyumluluk göstermektedir. Sung ve Dague (1995) 'in çalışmasında da belirtildiği gibi yüksek S/X oranı yüksek biyogaz üretimiyle sonuçlanmıştır. Başlangıç KOİ konsantrasyonu 34000 mg/L olan ve bazal çözelti içermeyen A4a reaktöründe maksimum gaz üretimi 519 mL iken, reaktörde lag fazı görülmeyip, gaz üretimi artan eğilimde 30. güne kadar gözlemlenmiştir. Şekil 73'de de görüldüğü gibi bazal çözeltinin gaz üretimi üzerine negatif etkisi, tüm KOİ değerleri için görülmüştür.

Biyogaz üretiminin aksine, bazal çözelti içermeyen reaktörlerde başlangıç KOİ konsantrasyonu ile gaz verimi (mL/mg TUKM) arasında ters orantı mevcuttur. Bunun nedeni reaktörlerde yüksek UKM eklenmesinden doğan besin inhibisyonu olabilir. A1a ve A2a reaktörlerinde ölçülen başlangıç UYA konsantrasyonlarının 3000 mg/L den fazla olması da bu inhibisyonu göstermektedir (Speece, 2008). Besin ve biyogaz verimi arasında benzer bir korelasyon Alzate vd. (2012) tarafından da rapor edilmiş, mikro algal biyokütlenin anaerobik bozundurmasında besin ile aşı oranı artıka, biyogaz üretim verimi azalmıştır. Aynı KOİ değerine sahip reaktörlerde bazal çözeltinin biyogaz verimine olumsuz etkisi de görülmüştür. Maksimum biyogaz üretim verimi 9000 mg/L KOİ değerine sahip, bazal çözelti içermeyen A4a reaktöründe 442 mL/g UKM olarak saptanmıştır (Tablo 46).

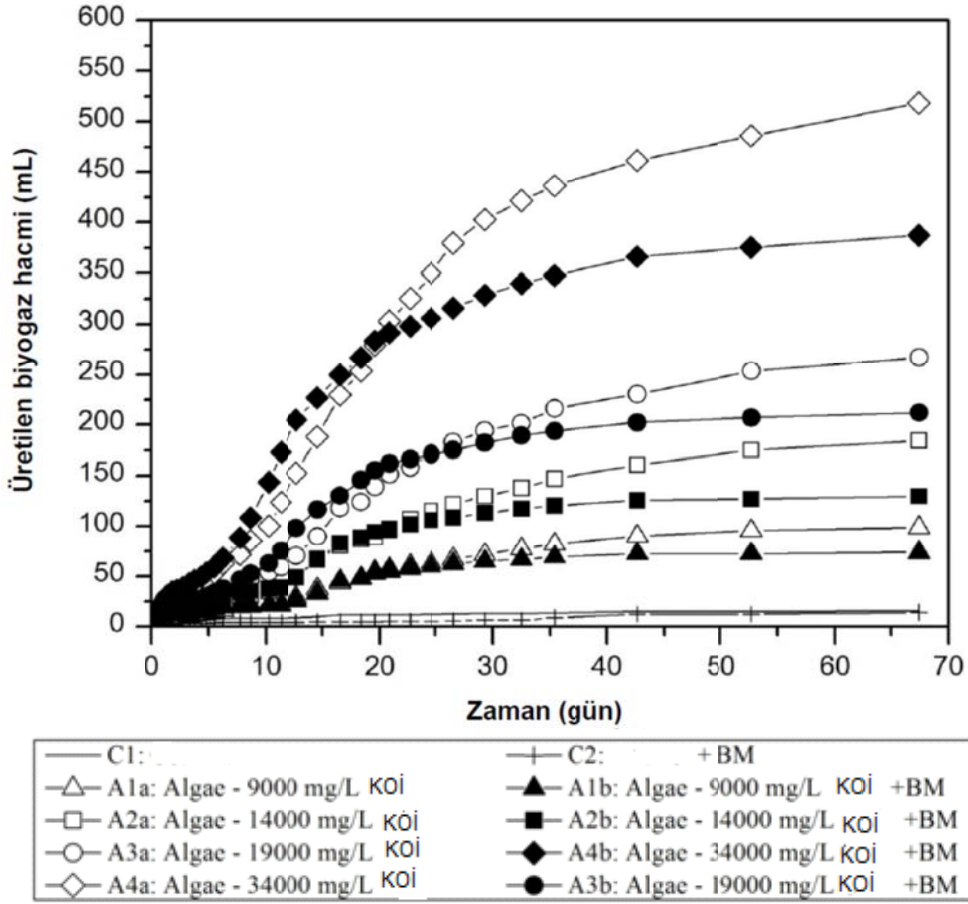
Tablo 46. Mikro alg ile beslenen reaktörlerde ölçülen biyogaz üretim verimi

	A1a	A1b	A2a	A2b	A3a	A3b	A4a	A4b
Biyogaz Verimi (mL/g UKM eklenen)	442	331	412	290	390	310	379	283

#### 4.10.2 Biyogazın Metan İçeriği

Metan ölçümleri üretilen biyogaz hacminin reaktörde tepe gaz hacminin üç katına çıkmasından sonra (gaz fazının yıkanması) başlamış ve 14, 21, 28, 35 ve 56. günlerde ölçümler yapılmıştır. Üretim farklı reaktörler arasında %46 ve %64 aralığında değişmiş ve hesaplanan metan üretim verimleri Tablo 47'de verilmiştir.





Şekil 73. BMP reaktörlerinde ölçülen kümülatif biyogaz üretimi

Tablo 47. BMP reaktörlerinde Ölçülen/Teorik metan üretim ve metan verim değerleri

	A1a	A1b	A2a	A2b	A3a	A3b	A4a	A4b
Ölçülen/Teorik CH <sub>4</sub> üretimi (v/v * 100)*	30.9	18.2	39.4	22.6	36.8	32.6	41	29.6
Metan verimi (ml CH <sub>4</sub> / g TUKM)	188	110	239	137	223	198	249	180

\* Teorik CH<sub>4</sub> hacmi g KOİ başına üretilen maksimum metan 0.395 L alınarak hesaplanmıştır (Speece, 2008).

En yüksek KOİ konsantrasyonuna sahip, bazal çözelti içermeyen A4a reaktöründe ölçülen metan üretiminin teorik değere oranı % 41,0 olarak saptanmış ve bu değer teorik değere en yakın olduğu gözlemlenmiştir. Literatür ile karşılaştırıldığında A4a reaktöründe elde edilen bu üretim, Williams (2012)'in *Chlorella vulgaris*'in besin olarak kullandığı anaerobik bozundurma deneyinde elde ettiği %15 lik üretimden fazladır. A4a reaktöründe elde edilen 249 mL/g TUKM lik gaz verimi de Williams (2012)'in çalışmasında saptadığı 193 mL CH<sub>4</sub>/ g TUKM'lik

değerden yüksektir. Başka bir çalışmada, Ras vd. (2011) atık su ile büyüttüğü *Chlorella vulgaris* biyokütlesini anaerobik olarak bozundurmuş ve maksimum 240 mL CH<sub>4</sub>/g UKM metan üretim verimi elde etmiştir. Çalışmamızda elde edilen sonuçlar benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlarla uyumlu ve mikro algal biyokütlenin CH<sub>4</sub> gazına dönüştürülmesi için kullanılan anaerobik reaktör performansı ise yüksektir.

#### 4.10.3 tKOİ, TKN, sKOİ, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, pH Değişimleri ve UYA Konsantrasyonları

Deney boyunca reaktörlerdeki tKOİ, TKN değerleri ile giderim verimleri saptanmış ve değerler Tablo 48'de sunulmuştur. A1a, A1b, A2a, A2b, A3a, A3b, A4a and A4b reaktörlerindeki toplam KOİ giderim verimleri %32-%48,7 aralığında değişmiştir. Ras vd. (2011)'nin gerçekleştirdiği çalışmada mikro alg biyokütlesinin %50'si anaerobik olarak bozundurulabilirken, bir başka çalışmada Vergarafernandez vd. (2008) marin makroalg türü olan *M. Pyrifera*'nın anaerobik bozundurması sırasında %17 KOİ giderimi elde edilmiştir. Öte yandan, Jegede (2012) 'nin çalışmasında otoklavlanmış mikro alg ve siyanobakter karışımından oluşan besini kullanarak %75-85 oranında KOİ giderimi elde etmiştir.

Reaktörlerdeki amonifikasyon oranları %8,9 ile %27,7 aralığında bulunmuştur (Tablo 48). Elde edilen sonuçlar Ras vd. (2011)'in çalışmasında elde edilen %19-%68 aralığı ile benzeşmektedir. Ancak, mikro algin besin olarak kullanıldığı anaerobik bozundurmalarında elde edilen yüzdelerin, tavuk gübresi gibi azotça zengin besinlerin kullanıldığı, %63 ile % 89 amonifikasyon değerine sahip çalışmalardan daha düşük olduğu görülmüştür (Field vd., 1985).

TKN ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N giderimlerinde elde edilen negatif değerler proteinlerin amino asit ve amonyuma dönüştürülmesine bağlanabilirken (Demirer ve Chen, 2005), Tablo 48'de de görüldüğü gibi reaktörlerdeki final amonyum konsantrasyonları potansiyel bir inhibisyon düzeyi olan 200 mg/L'nin üzerindedir. Ölçülen bu yüksek amonyum değerleri bazal çözelti içeren reaktörlerde görülen düşük biyogaz üretimine bir açıklama olabilir. Çünkü bu reaktörlerde oluşan yüksek pH'lı ortam serbest amonyum konsantrasyonlarının yükselmesine neden olabilir. Reaktörlerdeki bu fazla amonyum üretimi organik madde parçalanmasını ve metanogenesis işlemini UYA birikimine neden olarak inhibe etmiş olabilir (Krylova vd., 1997).

Tablo 48. BMP deney reaktörlerinde başlangıç ve son tKOİ ve TKN değerleri ile giderim verimleri

	tKOİ (mg/L)			TKN (mg/L)			
	Başlangıç	Son	Giderim(%)	Başlangıç	Son	Giderim (%)	Amonifikasyon (%)
A1a	9292	6316 ± 357	32	617	609 ± 0	1,3	14,6
A1b	9292	7571 ± 57	18,5	617	585 ± 25	5,3	15,5
A2a	14131	7247 ± 294	48,7	993	854 ± 20	14	27,7
A2b	14131	8785 ± 174	37,8	993	1036 ± 0	-4,4	13,2
A3a	19272	12196 ± 72	36,7	1391	1316 ± 40	5,4	16,2
A3b	19272	13259 ± 144	31,2	1391	1225 ± 10	12	10,2
A4a	34091	21457 ± 0	37,1	2541	2450 ± 20	3,6	12,3
A4b	34091	24899 ± 880	27	2541	2380 ± 119	6,3	8,9

A4a ve A4b reaktörlerindeki çözülmüş KOİ giderimlerinin negatif oluşu hidrolize olmuş besinlerin yeterli şekilde kullanılmadığı göstermekte ve bunun özellikle reaktör A4a'da besin ve amonyumun inhibisyonu nedeniyle oluştuğu TAN ve UYA konsantrasyonlarının yüksekliği ile de kanıtlanmaktadır (Tablo 49). Öte yandan, reaktör A1b'de gözlemlenen inhibisyon ile amonyum toksisitesi arasında beklenen ilişki gözlenmemiştir, çünkü bu reaktörde UYA üretimi diğer reaktörlere oranla çok düşüktür. Tablo 49'da görüldüğü gibi çKOİ ile UYA arasında tüm reaktörlerde bir korelasyon mevcuttur.

Düşük tKOİ giderimleri göz önüne alındığında bazal çözeltinin mikro alg anaerobik bozundurmasında sadece metanojenler üzerine değil, aynı zamanda hidroliz ve asidifikasyon üzerinde negatif etkisi olduğu söylenebilir. Başka bir deyişle, bazal çözelti içeren reaktörlerde gözlemlenen düşük UYA ve çKOİ değerleri artan metanojenik aktiviteden değil, toplam KOİ'nin düşük oranda solubilize olmasından kaynaklanmıştır.

#### 4.11 Yarı-Sürekli ve Sürekli Anaerobik Reaktörlerde Mikro algal Biyokütleden Biyogaz ve Gübre Eldesi Potansiyeli (İP 9 ve 12)

Projenin bu bölümünde Açık Havuz Fotobiyoreaktörlerde büyütülen ve hasat edilen mikro algal biyokütle (alg çamuru) ve ticari olarak satılan toz halinde kuru alg eklenen yarı sürekli reaktörler mezofilik ve termofilik koşullarda işletilmiş, biyogaz ve gübre eldesi potansiyeli değerlendirilmiştir. Üretilen biyogaz ve metan miktarları Şekil 74'de verilmiştir. Sonuçlara göre ilk besleme sonrasında reaktörlerin kararlı duruma geçmesi yaklaşık 50 gün sürmüştür,

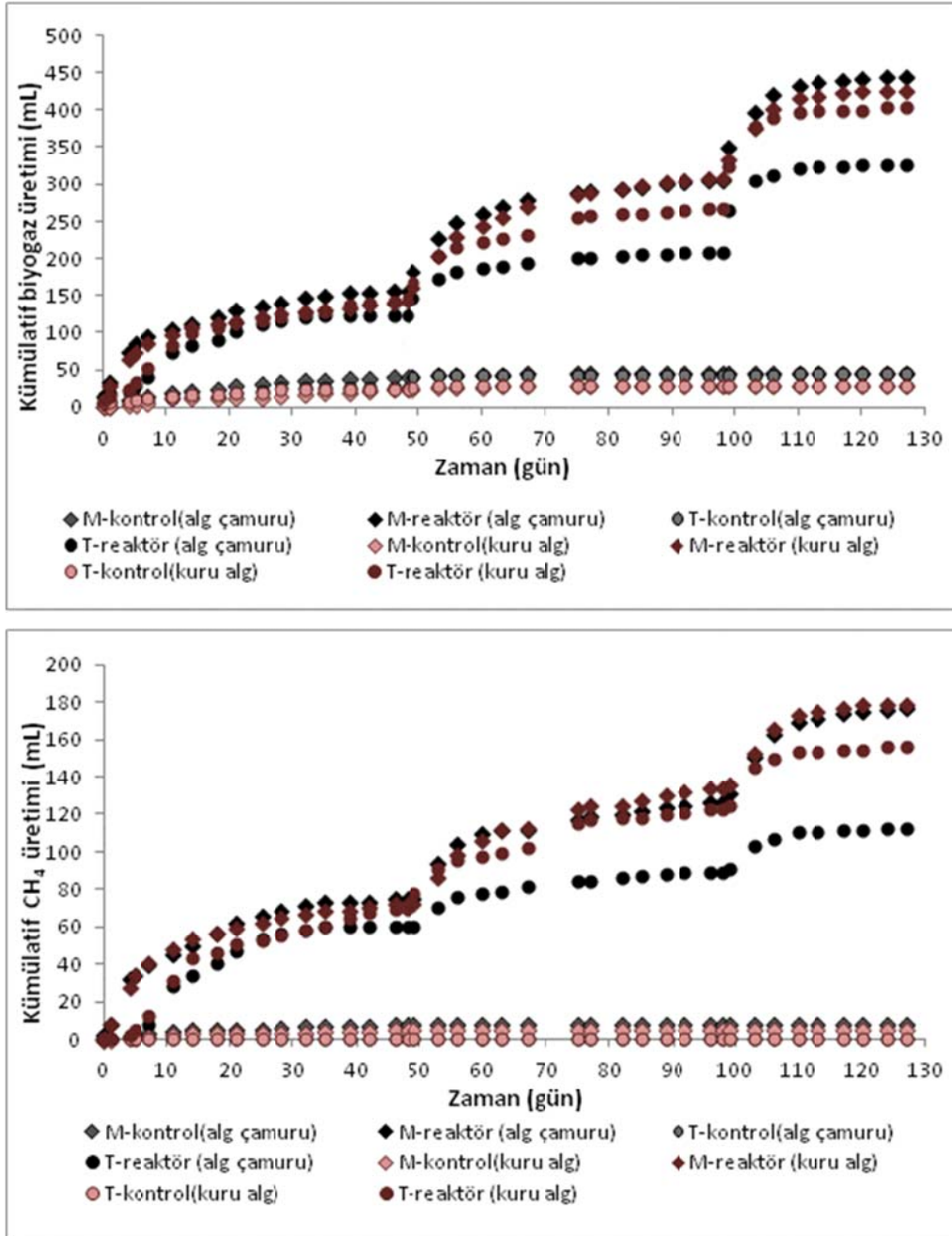
mezofilik ve termofilik koşullar altında aynı miktarlarda biyogaz üretilmiştir. Reaktörlerde kümülatif biyogaz üretimi ilk besleme dönemi sonunda 150 mL'ye, ölçülen bu biyogazın içerdiği metan hacmi de 60 mL ye ulaşmıştır. Bunun yanı sıra, mikro algal biyokütke ve kuru alg ile beslenen reaktörlerin performansları karşılaştırılmıştır. Şekil 74'den görüldüğü gibi aynı koşullarda, farklı alg biyokütleri ile beslenen reaktörlerdeki gaz üretimi ve metan içerikleri aynı olmuştur. Bu durum fotobiyoreaktörlerde üretilen biyokütlenin, ticari olarak üretilen kuru alg ile aynı değerde olduğunu ortaya koymuştur. Her besleme periyodunun sonunda üretilen biyogaz ve biyometan hacmi sırasıyla ortalama 150 mL ve 60 mL olarak saptanmış, üretilen biyogazdaki metan yüzdesi %40 olmuştur. Bununla birlikte 2. beslemeden sonra alg çamuru ile beslenen termofilik reaktörlerde biyogaz ve biyometan üretiminde diğer reaktörlere kıyasla bir azalma gözlemlenmiştir. Kontrol reaktörlerinde önemli bir biyogaz ve metan üretimi gözlemlenmemiştir.

Tablo 49. BMP reaktörlerinde başlangıç ve son pH, çKOİ ve TAN ile son UYA değerleri

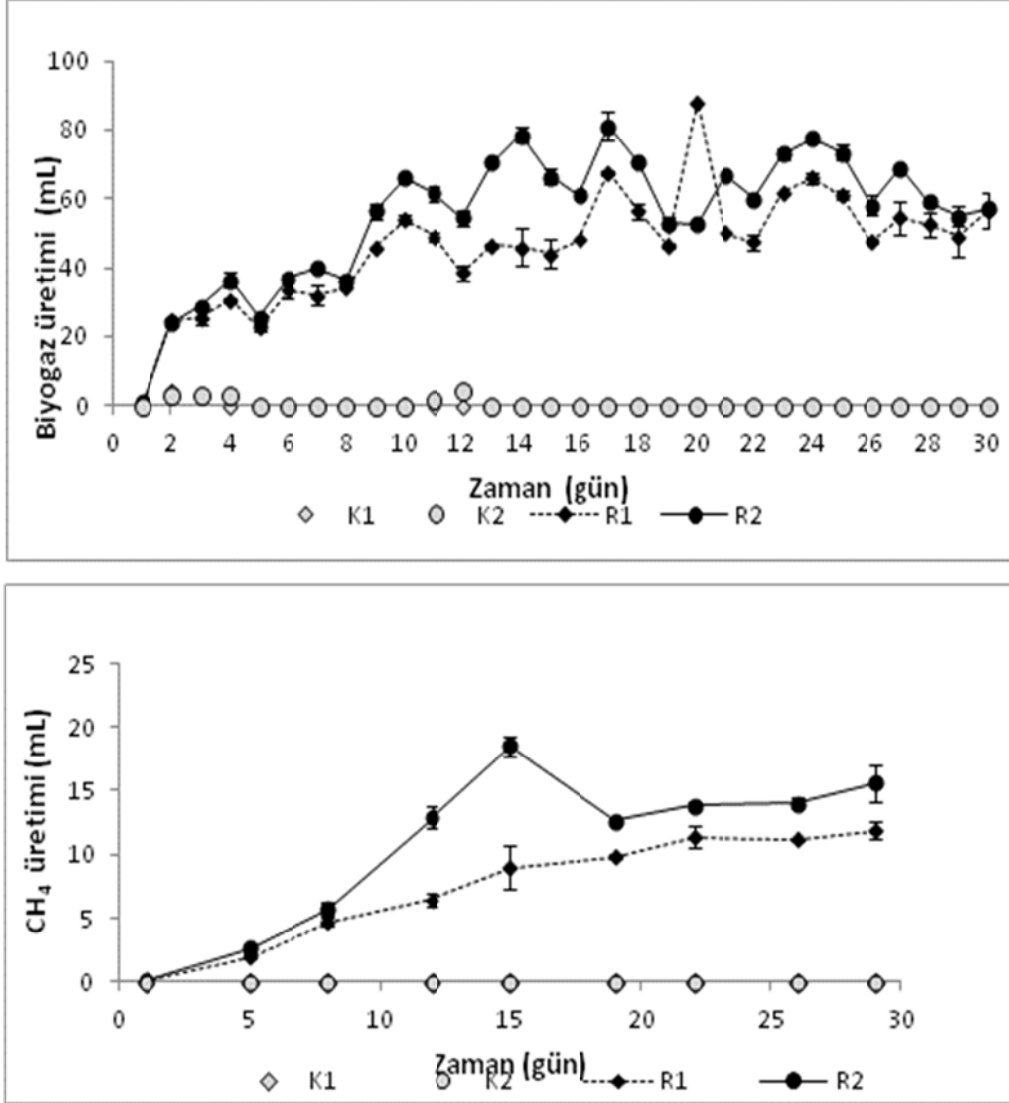
	pH		çKOİ (mg/L)			TAN (mg/L)			Final UYA (mg HAc/L)
	Başlangıç	Son	Başlangıç	Son	Giderim (%)	Başlangıç	Son	Giderim (%)	
A1a	6,89	6,89	78,7	19 ± 1,4	75,9	65	146 ± 2	-123,8	96
A1b	7,32	7,76	78,7	10,5 ± 0,7	86,7	65	151 ± 0	-131,5	11,6
A2a	7,04	7,00	102,3	74 ± 4,2	27,7	97	345 ± 49	-255,2	194,4
A2b	7,22	7,71	102,3	13,5 ± 0,7	86,8	97	215 ± 7	-121,6	37,4
A3a	6,95	7,22	127,4	105 ± 7,1	17,6	131	335 ± 9	-155,3	402,4
A3b	7,31	7,67	127,4	11,5 ± 0,7	91	131	260 ± 28	-98,1	79,5
A4a	7,21	7,49	199,6	970 ± 14	-386	230	515 ± 49	-124,3	623,8
A4b	7,13	7,67	199,6	245 ± 7	-22,7	230	435 ± 21	-89,5	91,9

Deneyler sürekli reaktörlerde bozundurulmuş kuru alg biyokütlesinden de biyogaz ve biyometan üretilebileceğini göstermiştir (Şekil 75). Reaktörlerde biyogaz üretimi 4. günden itibaren artmış, hidrolik bekletme süresi 10 gün olan R1 reaktöründe 17. günde maksimum 68 mL üretim olurken; hidrolik bekletme süresi 20 gün olan R2 reaktöründe bu değer 81 mL olarak kaydedilmiştir. On yedinci günden itibaren her iki reaktörde biyogaz üretimi düşmeye başlamış, bu günden sonra ufak sapmalarla üretim devam etmiştir. Aynı eğilim metan üretimi sırasında da gözlemlenmiştir. Biyometan miktarı işletim süresinin ilk yarısında artmış, daha sonra düşmüş ve sabitlenmiştir. R1'de ölçülen maksimum biyometan hacmi 11 mL iken, R2'de bu değer 18 mL olmuştur. Her iki reaktörde üretilen biyometanın toplam biyogaz içinde

oranı ortalama %30 olarak hesaplanmıştır. İşletim süresi boyunca HBS = 20 gün olan R2 reaktörlerinde biyogaz ve biyometan üretimi daha yüksek olmuştur. Literatürde yüksek HBS'de işletilen anaerobik reaktörlerde yüksek biyogaz ve biyometan üretildiği görülmüş ve nedeni uzun bekleme sürelerinde mikroorganizmaların daha etkili çalışmasına bağlanmıştır (Yadvika vd., 2007).



Şekil 74. Mezofilik ve termofilik koşullarda işletilen yarı sürekli reaktörlerde (a) biyogaz ve (b) metan üretim değerleri (M: Mezofilik, T: Termofilik)



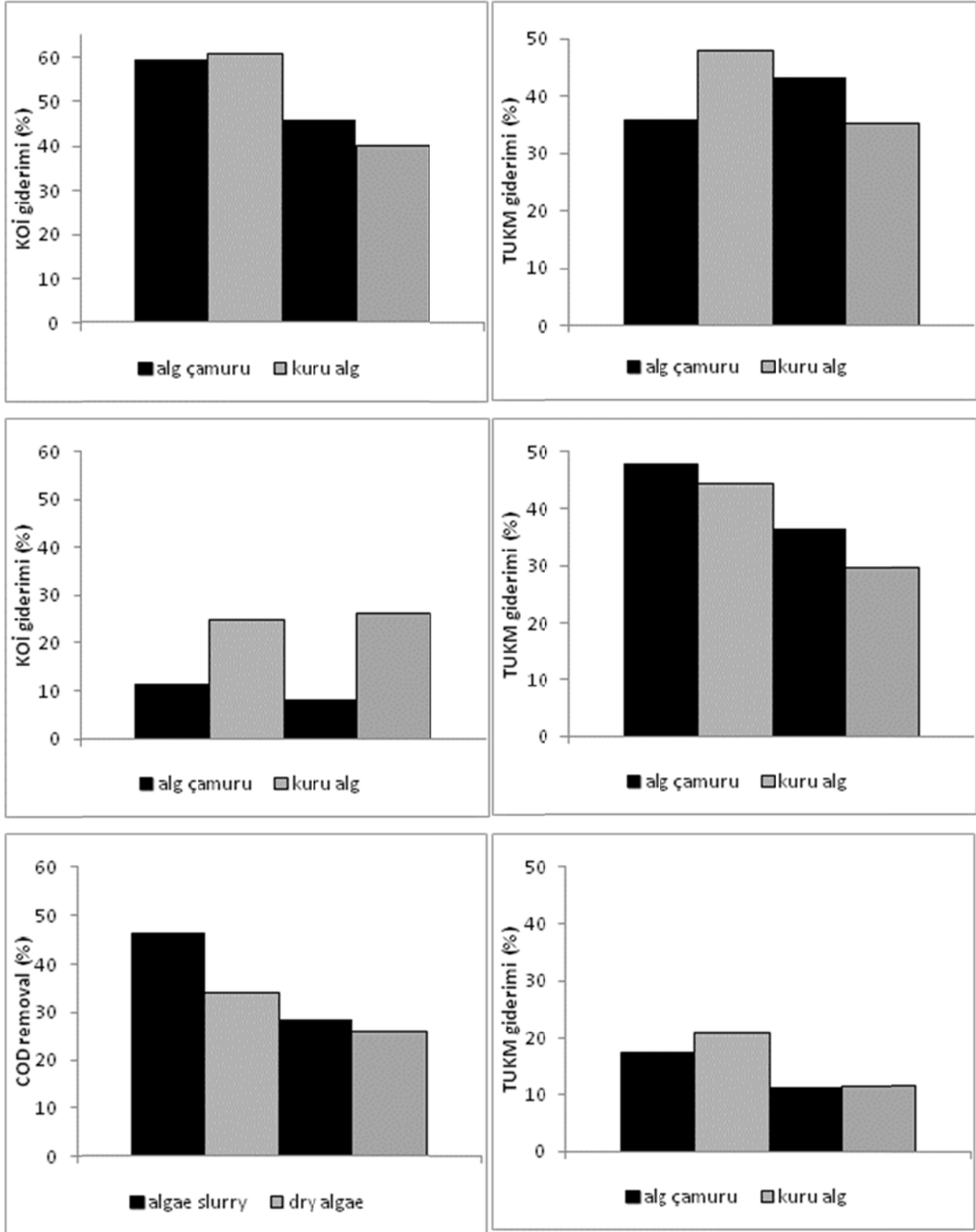
Şekil 75. Sürekli reaktörlerde üretilen biyogaz ve biyometan miktarları

Deneyler sonunda yarı sürekli reaktörlerde elde edilen 238 mL/g UKM lik biyogaz ve 99 mL/g UKM biyometan verimi literatürdeki değerlerle karşılaştırılmıştır. Williams (2012)'ın çalışmasında saptadığı 193 mL/g UKM'lik değerden çalışmamızda elde edilen değerden yüksektir. Başka bir çalışmada ise, Ras vd. (2011) atık su ile büyüttüğü *Chlorella vulgaris* biyokütlesini anaerobik olarak bozundurmuş ve maksimum 240 mL/g UKM metan üretim verimi elde etmiştir. Bunun yanında Lakaniemi vd. (2011) 'nın araştırmasında bu değer 286 mL/g UKM; Yen ve Brune (2007)'un *Scenedesmus* mikro alg türünü kullandığı çalışmasında ise 143 mL/g UKM olarak rapor edilmiştir. Yarı sürekli ve sürekli reaktörlerde gerçekleştirilen deneyler alg biyokütlesinin biyogaz üretimi için uygun olduğu ancak verimin ön arıtma, vd. yöntemlerle artırılması gerektiğini göstermiştir.

#### 4.11.1 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Uçucu Katı Madde (TUKM) Giderimleri

Yarı sürekli reaktörlerin işletildiği deneyler sırasında besleme işlemi üç kez gerçekleştirilmiş ve her döngünün sonunda numuneler alınarak KOİ ve TUKM analizleri yapılmıştır (Şekil 76). Sonuçlar 1. besleme periyodu sonunda mezofilik ve termofilik koşullarda işletilen tüm reaktörlerde KOİ gideriminin ortalama %50'lik bir değerle birbirine yakın olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 76-1a). Bu sonuç bu periyotta üretilen biyogaz miktarının da tüm reaktörle aynı olması ile desteklenmektedir. Öte yandan 2. periyodun sonunda KOİ giderimlerinde bir düşüş gözlemlenmiş, kuru alg ile beslenen reaktörlerde giderim %25 seviyesinde kalırken; alg çamuru ile beslenmiş mezofilik ve termofilik reaktörlerde giderim değeri %10 olarak hesaplanmıştır. Reaktörlerin KOİ giderim performansları 3. besleme sonrasında tekrar yükselmiş; değerler ortalama %30 olarak hesaplanmıştır. Her ne kadar farklı periyotlarda, farklı giderim değerleri saptansa da, genel olarak KOİ giderimleri tüm reaktörler için aynı seviyelerde seyretmiştir.

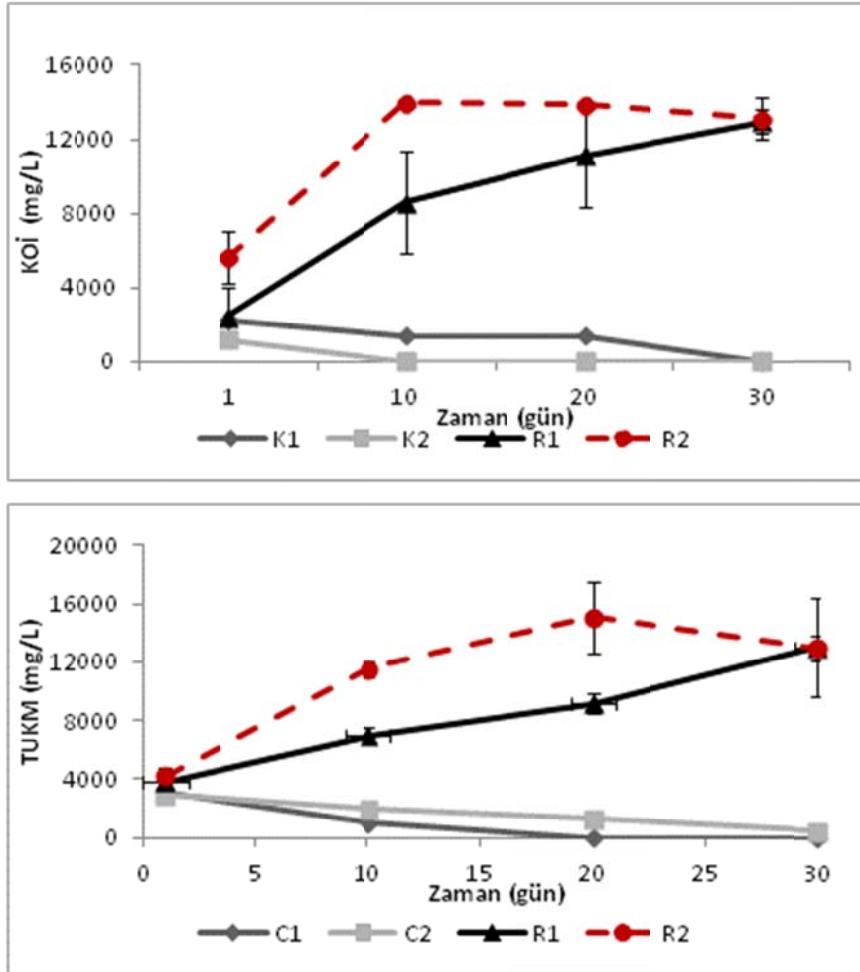
Reaktörlerdeki TUKM giderimleri ise 1. ve 2. besleme süreçlerinin sonunda ortalama %40'lık bir değerle aynı seviyelerde kalmıştır. Bununla beraber, 3. periyodun sonunda mezofilik koşullarda işletilen reaktörlerde TUKM giderimi %20 iken, termofilik koşullarda işletilen reaktörlerde değerler %10'lara düştüğü gözlemlenmektedir (Şekil 76-2a,b,c). Literatürde farklı mikro alg türleri ile farklı organik yükler ve hidrolik bekletme süreleri altında işletilen reaktörlerin yer aldığı çalışmalarda çeşitli KOİ ve TUKM giderimleri kaydedilmiştir. Örneğin, Lakaniemi vd. (2011) hidrolik bekletme süresi 28 gün ve organik yükü 1 g KOİ olan reaktörlerde %51 KOİ giderimi gözlemlenmiştir. Bir başka çalışmada ise Vergarafernandez vd. (2008) marin makro alg türü olan *M. Pyrifera*'nın anaerobik bozundurma sırasında %17 KOİ giderimi elde etmiştir. Öte yandan, Jegede (2012) 'nin çalışmasında mikro alg ve *Cyanobakter* besin olarak kullanılarak %75-85 oranında giderim sağlanmıştır, ancak anaerobik bozundurmada önce besinler otoklavlanarak ön işlemden geçirilmiştir. Bu çalışmalar anaerobik bozundurma sırasında farklı etkenler nedeniyle KOİ ve TUKM giderimlerinin değişebileceğini ve çalışmamızda elde edilen değerlerin de literatürde verilen aralık içinde kaldığını göstermektedir.



Şekil 76. Mezofilik ve termofilik koşullarda işletilen yarı sürekli reaktörlerde KOİ ve TUKM giderim yüzdeleri (a) 1. besleme sonu, (b) 2. besleme sonu, (c) 3. besleme sonu



Yarı sürekli reaktörlerin yanı sıra kuru alg ile beslenmiş sürekli reaktörlerde KOİ ve TUKM konsantrasyonları 1., 10., 20. ve 30. gün alınan numuneler ile ölçülmüştür. Şekil 77'de görüldüğü gibi kontrol reaktörlerinde besleme sırasında saf su kullanılması nedeniyle KOİ ve TUKM konsantrasyonlarında azalma gözlemlenmiştir. Öte yandan işletim süresince, HBS'si 20 gün olan R2 reaktörlerindeki KOİ değeri göz önüne alındığında, 10. günün sonunda değerlerin 14 g/L çıktığı ve deney sonuna kadar bu seviyelerde kaldığı görülmüştür. Aynı şekilde, R1 reaktörlerinde de KOİ konsantrasyonunda artış kaydedilmiştir. Bu artışın nedeni reaktör içindeki organik maddenin tümünün bir gün içerisinde bozundurulmamasına bağlanabilir. Buna ek olarak, yapılan günlük beslemeler ile yüksek düzeyde organik madde yüklemesi yapılması reaktörlerde KOİ'nin aynı hızda giderilememesine ve birikmesine sebep olmuştur.



Şekil 77. Kuru alg ile beslenen sürekli reaktörlerde (a)KOİ ve (b) TUKM konsantrasyonları

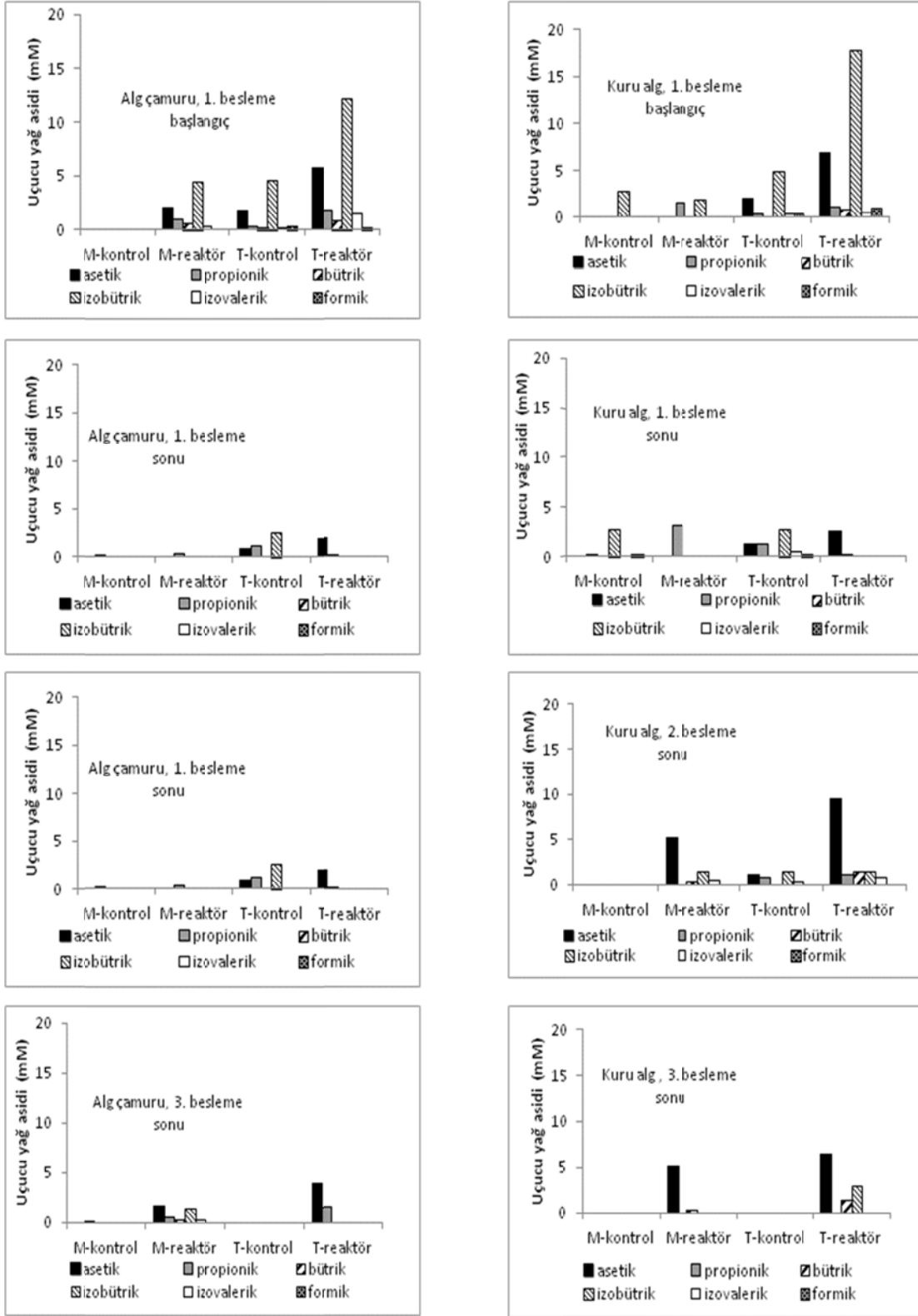
Benzer bir artış toplam uçucu katı madde konsantrasyonlarında da görülmüştür. Birinci gün ortalama 4000 mg/L seviyelerinde ölçülen TUKM değerleri, reaktörlerin işletimi süresince artmış ve 14 g/L değerinde sabitlenmiştir.

#### 4.11.2 Uçucu Yağ Asidi (UYA) Üretimi ve İçeriği

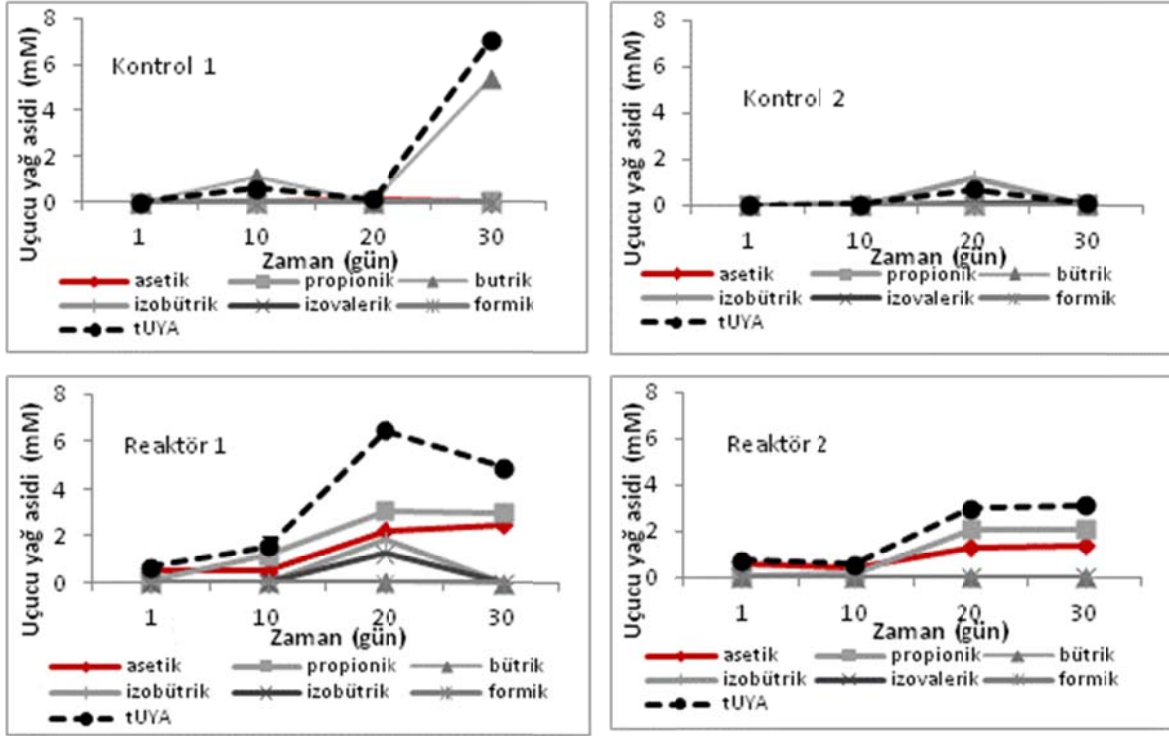
Yarı sürekli reaktörlerin işletildiği deneyler sırasında 1. beslemenin hemen ardından ve sırasıyla 1. 2. ve 3. besleme periyotlarının sonunda numuneler alınarak reaktörlerdeki uçucu yağ asidi içerik ve değerleri saptanmıştır. İlk beslemenin hemen ardından reaktörlerde 2,5-5,0 mM aralığında asetik ve 5-15 mM aralığında izobütrik asit üretilmiştir. Bunun dışında, bu iki yağ asidine oranla daha az konsantrasyonlarda propionik, bütrik, izovalerik ve formik asit saptanmıştır (Şekil 78). Her periyot sonunda reaktörlerde bulunan bu asitlerin konsantrasyonlarında düşme görülmüş ve bu durum anaerobik bozundurma sırasında aktif olan mikroorganizmaların biyogaz üretimi için bu asitleri kullanmasına bağlanmıştır. Deney sırasında asit konsantrasyonlarında azalmanın yanı sıra, asit çeşitliliğinde de bir düşme gözlemlenmiştir.

Sürekli reaktörlerde ise üretilen toplam uçucu yağ asitlerinin miktarı işletim süresince R1 reaktörlerinde 0,67 mM dan 4,92 mM yükselirken, değerler R2 reaktörlerinde 1. günde 0,72 mM, 30. gün ise 3,11 mM olarak ölçülmüştür (Şekil 79). Her iki reaktörde de (R1 ve R2) en fazla miktarlarda görülen asit propionik asit olurken, bu asidi ortalama 2 mM 'lık değerle asetik asit izlemiştir. Anaerobik bozundurma işlemlerinde asetik asitin biyogaza dönüştürüldüğü düşünülürse, bu asitin az oluşu mikroorganizmalar tarafında kullanmış olmasına bağlanabilir. Reaktörlerde bahsi geçen iki asidin yanında az miktarda da olsa bütrik, izovalerik ve formik asit üretilmiştir.

Literatürde mikro alg biyokütellerinin anaerobik bozundurulmasını araştırmak için yapılan BMP çalışmalarının hiçbirinde uçucu yağ asidi verilerine rastlanmamıştır. Ancak, bir çalışmada pH 4,6,8 ve 10 değerlerinde, yağ içermeyen *Chlorella* alg biyokütlesi ile işletilen asidojenik yarı sürekli reaktörlerdeki UYA dağılımı ve miktarı detaylı olarak incelenmiştir (Li vd., 2013). Bu çalışmada pH 6 değeri hariç, diğer tüm pH değerlerinde en fazla üretilen asit asetik asit olarak kaydedilmiş, pH 6'da ise bütrik asit daha fazla üretilmiştir. Maksimum uçucu yağ asiti 0,6 g/g UKM değer ile pH 8' de üretilmiştir. Deney sırasında *Chlorella* alg biyokütlesinden asetik, propionik, bütrik, valerik, izobütrik ve izovalerik üretilmiştir. Bu deney tamamen farklı bir sistemle işletilmiş olsa da, aynı mikro alg türünden, benzer uçucu yağ asitlerinin üretilmesi noktasında çalışmamızla benzerlik göstermektedir.



Şekil 78. Mezofilik ve termofilik koşullarda işletilen yarı sürekli reaktörlerde uçucu yağ asidi miktarları



Şekil 79. Kuru alg ile beslenen sürekli reaktörlerde uçucu yağ asidi konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi

#### 4.11.3 Gübre Potansiyeli

Fotobiyoreaktörlerden elde edilen mikro alg biyokütlesi (alg çamuru) anaerobik bozundurma ile stabilize edilerek biyogaza dönüştürülmüş, reaktör çıktıları gübre değerinin araştırılması için analiz edilmiştir (Tablo 50). Bu değerlendirmede Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral Gübreler Ve Toprak Düzenleyiciler ile Mikrobiyal, Enzim İçerikli ve Diğer Ürünlerin Üretimi, İthalatı ve Piyasaya Arzına Dair Yönetmelik” baz alınmıştır.

Reaktör çıktılarında organik madde, toplam azot, toplam (hümik+fulvik) asit, suda çözünür potasyum oksit ( $K_2O$ ), toplam fosfor pentaoksit ( $P_2O_5$ ), ve ağır metaller (Zn, Cu, Sn, Cd, Ni, Pb, Hg, Cr) ölçümleri yapıp, konsantrasyonlar belirlenmiştir. Gübre potansiyelini değerlendirmek için bu değerler Yönetmelikte yer alan her türlü gübre ve toprak düzenleyicisi için belirtilen ilgili değerler ile karşılaştırılmıştır (Tablo 50).

Tablo 50’de verilen değerlere göz önüne alındığında reaktörlerde ölçülen değerlerin, Yönetmelikte belirtilen ağır metal limitlerini aşmadığı görülmektedir. Ölçülen diğer parametreler (organik madde, toplam azot, toplam (hümik+fulvik) asit, suda çözünür potasyum oksit ve toplam fosfor pentaoksit) değerlendirildiğinde, anaerobik reaktör çıktısının dikkate değer bir gübre ya da toprak iyileştirici niteliğine sahip olmadığı görülmektedir. Ancak, BMP deney sonuçları (Tablo 48 ve 49) incelendiğinde, yüksek giriş KOİ konsantrasyonları kullanıldığında, anaerobik reaktör çıktılarındaki organik madde ve azot konsantrasyonlarının Tablo 50’deki değerlerin çok üzerine (4-6 kat) çıkabildiği gözlenmiştir.

Tablo 50. Fotobiyoreaktörlerden elde edilen alg biyokütlesi ile beslenen yarı sürekli reaktör çıkış numunelerinde ölçülen gübre parametreleri

Parametre	M-Kontrol	M-Reaktör	T-Kontrol	T-Reaktör	Yönetmelik*
Organik madde (%)	0,5	1,3	0,5	1	5-40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	<0,1 <sup>(1)</sup>	<0,1 <sup>(1)</sup>	<0,1 <sup>(1)</sup>	0,17	3-25
K <sub>2</sub> O (%)	0,001	0,01	0,001	0,01	1,1-25
Toplam azot (%)	<0,1 <sup>(1)</sup>	0,23	<0,1 <sup>(1)</sup>	0,24	1-20
Toplam humik+fulvik asit (%)	<0,5 <sup>(1)</sup>	<0,5 <sup>(1)</sup>	<0,5 <sup>(1)</sup>	<0,5 <sup>(1)</sup>	5-65
Çinko (Zn) (mg/kg)	8,5	10,2	10,1	13,5	<1100
Bakır (Cu) (mg/kg)	1,1	1,8	1,2	2,8	<450
Kalay (Sn) (mg/kg)	<0,3 <sup>(1)</sup>	<0,3 <sup>(1)</sup>	<0,3 <sup>(1)</sup>	<0,3 <sup>(1)</sup>	<10
Kadmiyum (Cd) (mg/kg)	<0,3 <sup>(1)</sup>	<0,3 <sup>(1)</sup>	<0,3	<0,3 <sup>(1)</sup>	<3
Nikel (Ni) (mg/kg)	0,5	0,6	0,5	0,7	<120
Kurşun (Pb) (mg/kg)	0,5	0,6	0,5	0,5	<150
Civa (Hg) (mg/kg)	<0,02 <sup>(1)</sup>	<0,02 <sup>(1)</sup>	<0,02 <sup>(1)</sup>	0,02	<5
Krom (Cr) (mg/kg)	1,1	1,5	1,1	1,9	<350

(1) MDL, Metot Deteksiyon Limiti

\* Bu değerler Yönetmelikte yer alan her türlü gübre ve toprak düzenleyicisine karşılık gelmektedir.

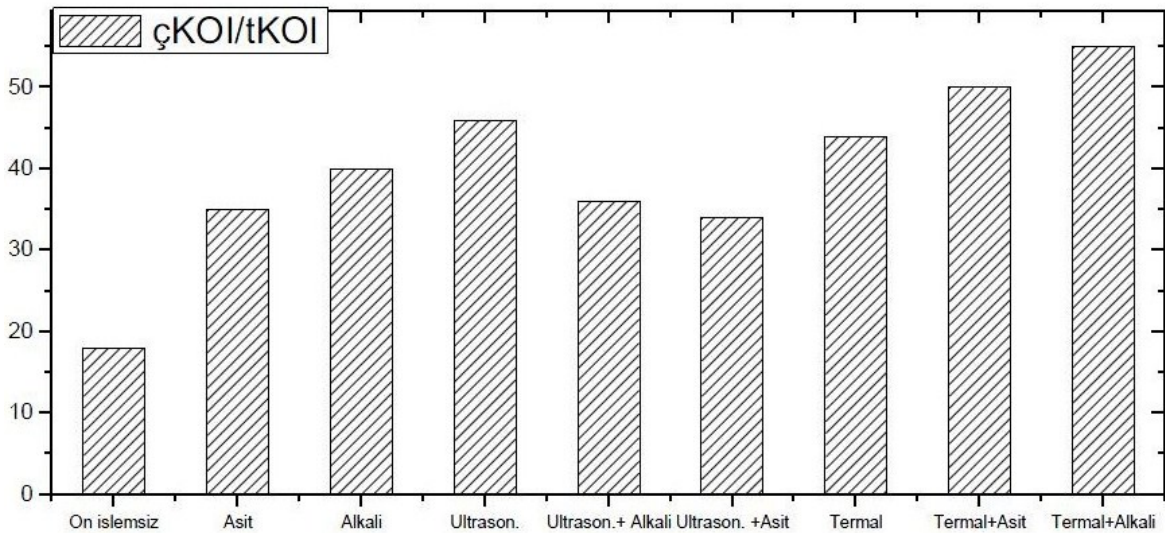
Bu deneyde kullanılan başlangıç KOİ konsantrasyonunun 9000 mg/L, konsantre mikro alg çözeltisi KOİ konsantrasyonunun ise 42943 mg/L (Tablo 24) olduğu hatırlanırsa, daha yüksek

KOI giriş değerleri ile çalışmanın mümkün olduğu ve bunun gübre değerini artıracadı düşünülmektedir.

#### 4.12 Biyohidrojen retiminde Substrat Olarak Kullanılacak Mikro algal Biyokütlenin n İşlemlerden Geçirilmesi (İP 10)

Yarı kesikli modda çalıştırılan fotobiyoreaktörün çıkış suyundan çöktürme ve santrifüjleme metotlarıyla yoğunlaştırılan mikro algal biyokütlenin n işlemlerden geçirilerek biyohidrojen üretimi için kullanımı substratın hidrolize olması aşamasını hızlandırabilmek amacıyla gereklidir.

n işlemlere tabii tutulan mikro algal biyokütlenin tKOİ ve ÇKOİ konsantrasyonları sırasıyla 3864,24±247 ve 724,14±41 mg/L olarak ölçülmüştür. n işlemler mikro algal biyokütlenin parçalanması ve ÇKOİ değerlerinde artışın gözlenmesi beklenmiş ve bu nedenle uygulanan ön işlemlerin performansı ÇKOİ miktarının tKOİ'ye oranı (%) hesaplanarak değerlendirilmiştir. Bu nedenle, n işlemden geçirilen biyokütlenin ÇKOİ ve tKOİ konsantrasyonları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar olarak Şekil 80'de verilmiştir.



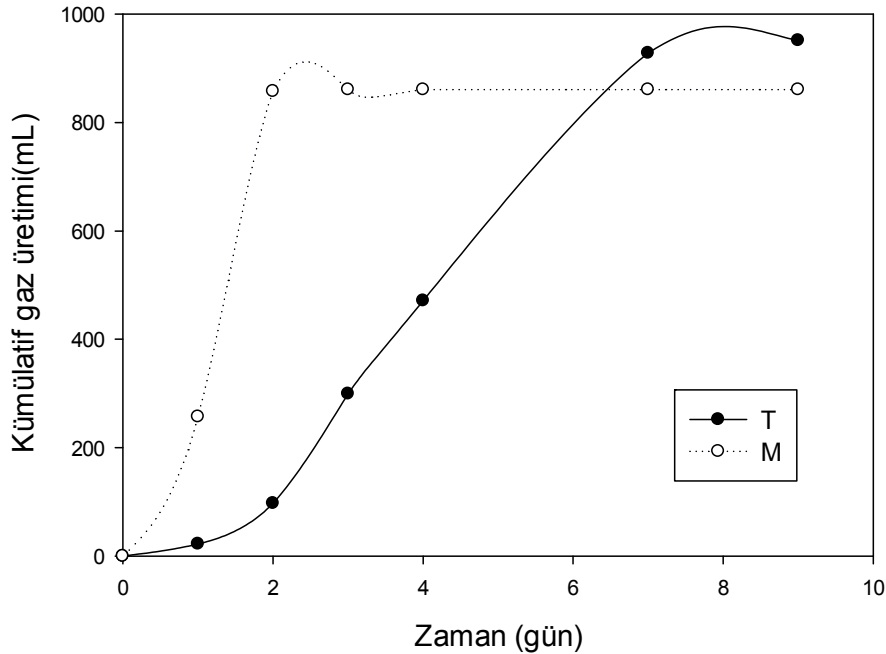
Şekil 80. n işlemlerden geçen mikro algal biyokütlenin ÇKOİ konsantrasyonlarının tKOİ'ye oranı (%)

Şekil 80'den görüleceği üzere, çalışma kapsamında uygulanan ön işlem metotlarının hepsi mikro algal biyokütle çözeltisinde bulunan  $\text{çKOİ}$  miktarını artırmıştır. Ön işlemler arasında performansı en yüksek ilk üç metot termal-alkali, termal-asit ve ultrasonikasyon olarak belirlenmiş ve ortamdaki  $\text{çKOİ}$  konsantrasyonunu sırasıyla  $1737,66\pm40,56$ ,  $1605,71\pm59,61$  ve  $1425,67\pm99,39$  mg/L'ye yükseltmiştir. Bu nedenle biyohidrojen üretimi için kullanılacak substratın termal ve ultrasonik ön işlemlerden geçirilerek kullanılması planlanmaktadır.

#### 4.13 Biyohidrojen Üretimi (İP 11)

##### 4.13.1 SET-1 Sonuçları

SET-1, kullanılan mezofilik anaerobik aşı çamurundan hem mezofilik hem de termofilik koşullarda hidrojen üretimi olasılığını araştırmak, her iki koşulda da hidrojen üretebilen kültürü geliştirmek amacıyla kurulmuştur. Bu maksatla, karbon kaynağı olarak hidrojen üretimi çalışmalarında sıklıkla tercih edilen sukroz kullanılmıştır (Kapdan ve Kargı, 2006). SET-1 sonuçları Şekil 81, 82 ve 83'de ve Tablo 51'de gösterilmiştir.



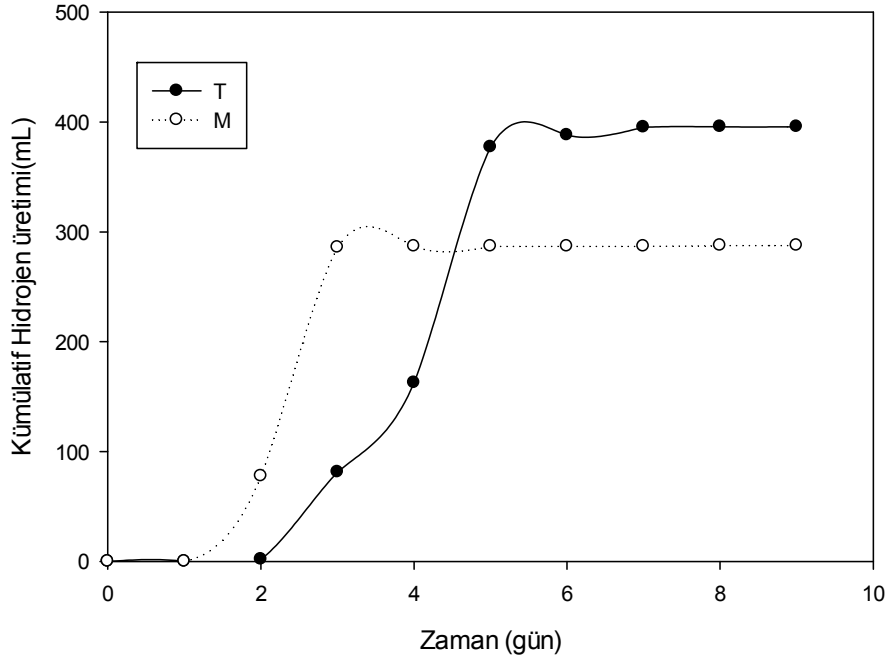
Şekil 81. SET-1'de üretilen kümülatif gaz miktarı

Şekil 82 ve 83'de görüldüğü üzere, kullanılan aşı çamuru ile hem mezofilik hem de termofilik koşullarda karanlık fermantasyon yoluyla hidrojen üretilebilmektedir. Ön işlem uygulanmış bu aşı çamuru, mikro algden hidrojen üretimi çalışmalarında kullanılabilir; hem mezofilik hem de termofilik koşullar için hidrojen üreticileri içermektedir.

SET-1 sonuçları, aynı zamanda, sıcaklığın hidrojen üretimine etkisinin belirlenmesi açısından da önem taşımaktadır. Bu çalışma ile termofilik koşullardaki hidrojen üretimi veriminin ve hidrojen yüzdesinin mezofilik eşleniğine kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Termofilik koşullarda, yaklaşık 99 mL H<sub>2</sub>/g tKOİ hidrojen verimi elde edilirken, bu değer mezofilik koşulda yaklaşık 72 mL H<sub>2</sub>/g tKOİ'dir. Termofilik üretimde, metabolik aktivitenin daha fazla olması ve hidrojen tüketen türlerin az büyümesi sebebiyle hidrojen üretiminin verimi daha yüksektir (Argun ve Kargı, 2011).

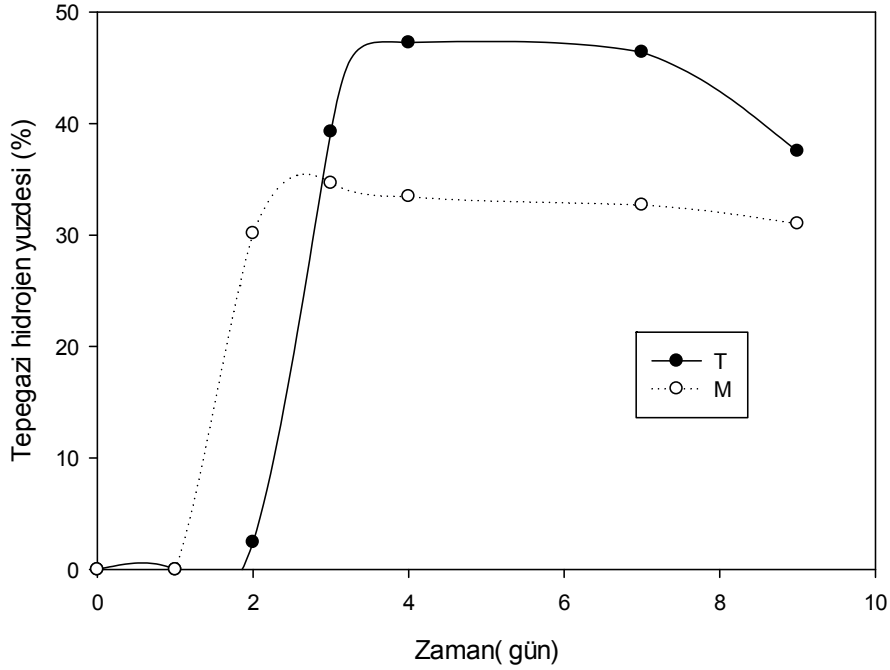
Bir mol glikozun (veya heksozun) karanlık fermantasyonla asetik asit ve bütirik aside dönüşmesi sonucu teorik olarak sırasıyla 4 mol ve 2 mol H<sub>2</sub> üretilir. Fakat mikrobiyel büyüme ve oksidasyon sırasında oluşan elektronların metabolik enerji için kullanılması sonucu, oluşan H<sub>2</sub> ürünü genelde teorik değerden daha azdır. Genellikle karanlık fermantasyon çalışmalarında hidrojen verimi 1,5-2,5 mol hidrojen/mol glikoz<sub>tüketilen</sub> aralığındadır. Sukroz kullanılan kesikli fermantasyon deneylerinde 1,3-2,5 mol H<sub>2</sub>/mol heksoz<sub>eklenen</sub> verimi elde edilmiştir (Van Ginkel vd., 2001; Tunçay vd., 2014). Literatür çalışmalarında kesikli reaktörlerde elde edilen verim değerleri (1,3-2,5 mol H<sub>2</sub>/mol heksoz<sub>eklenen</sub>), heksozun KOİ eşleniği (1,067 g KOİ/g heksoz) bazında hesaplandığında, genelde gözlenen verimin 152-292 mL H<sub>2</sub>/g KOİ (0°C) veya 171-329 mL H<sub>2</sub>/g KOİ (35°C) olduğu hesaplanmıştır. Bu çalışmada elde edilen değerler, pratikte elde edilen minimum değerlerin %22-42'si (mezofilik) ve %30-58'ini (termofilik) oluşturmuştur. Optimizasyon çalışmaları ile hidrojen üretim verimleri artırılabilir. Yine de, hiçbir ön çalışma yapmadan kurulan bu hidrojen çalışmasında pratikteki minimum değerlerin %50'sine varan verimler elde edilmiştir.





Şekil 82. SET-1’de üretilen kümülatif hidrojen gazı miktarı

Şekil 82, 10 g/L KOİ derişimine sahip sukrozun kullanıldığı ve başlangıç pH değerinin 7 olduğu koşullarda, termofilik hidrojen üreticilerin sadece 2 günlük aklamasyona ihtiyaç duyduğunu göstermiştir. Mezofilik koşullarda ise aklamasyon süresi 1 güne düşmektedir; fakat üretim süreci göreceli daha kısadır. Sonuç olarak, her iki reaktör tipinde de hidrojen üretiminin 4-5 günlük üretimin ardından sonlandığı gözlenmiştir (Şekil 82). Bu durum, yüksek H<sub>2</sub> tepe gazı yüzdeleri (%35 ve %45%, Şekil 83) sebebiyle karanlık fermentatif hidrojen üretiminin inhibe olması ile ilişkilendirilebilir. Karanlık fermantasyon sırasında üretilen yan ürün hidrojenin kısmi basıncı kısıtlayıcı bir faktördür (Guo vd., 2010). Ortamdaki hidrojen derişiminin artması sadece hidrojen üretimini etkilemez; aynı zamanda metabolik yollarda değişikliğe sebep olarak laktat, etanol, aseton ve bütanol birikimine sebep olmaktadır. Bu durum, olası inhibisyonun yanı sıra, karbonun hidrojen üretimi yerine solvent üretimine (solventojenesis) aktarılması sebebiyle, hidrojen üretimini olumsuz etkiler. Gözlenen az verimin veya kısa hidrojen üretim süreçlerinin bir diğer sebebi, üretilen UYA derişimi kaynaklı inhibisyon veya reaktör içi pH değerindeki düşme de olabilir. Serbest asetik asit ve bütirik asit derişimleri sırasıyla 50 ve 63 mM iken H<sub>2</sub> üretiminin tamamıyla inhibe olduğu belirtilmiştir (Van Ginkel ve Logan, 2005). Ayrıca, düşük pH değerlerinin (pH=4,5) etanol, bütanol ve aseton oluşumuna neden olarak hidrojen üretimini azalttığı belirtilmiştir (Argun ve Kargı, 2011).



Şekil 83. SET-1’de işletilen reaktörlerdeki tepe gazı hidrojen yüzdeleri

Tablo 51. SET-1’de elde edilen toplam H<sub>2</sub> miktarı ve üretim verimi

Reaktörler	Toplam H <sub>2</sub> üretimi (mL)	H <sub>2</sub> üretim verimi <sup>a</sup> (mL H <sub>2</sub> /g tKOİ)
M	287,5	71,9
T	395,7	98,9

<sup>a</sup> reaktör içi başlangıç tKOİ veya çKOİ derişimi 10 g/L (4 g)

#### 4.13.2 SET-2 Sonuçları

SET-2, mikro algal biyokütleden karanlık fermentatif biyohidrojen üretimini araştırmak amacıyla kurulmuştur. Bu çalışmada, mikro algal biyokütleye uygulanan ön işlemlerin (termal-asit, termal-alkali ve ultrasonikasyon) ve sıcaklık koşullarının (mezofilik ve termofilik) hidrojen üretimine etkisi de araştırılmıştır. Sonuçlar, Tablo 52, Tablo 53, Şekil 84 ve Şekil 85’de gösterilmiştir.

Tablo 52’de görüldüğü üzere, test reaktörlerinin tümünde hedeflenen 10 g/L’lik başlangıç tKOİ derişimi sağlanamamıştır. Bu durum, özellikle ön işlem uygulanan M2-M4 ve T2-T4

reaktörlerinde saptanmıştır. Dolayısıyla, ön işlem uygulansa dahi, eklenen tKOİ miktarı az olduğu için başlangıç çKOİ derişimleri de az miktarda seyretmiştir (1,53-1,83 g/L). Bu reaktör içi başlangıç çKOİ derişimleri, ön işlem uygulanmamış mikro alg içeren M1 ve T1 reaktörlerindeki çKOİ derişimden (2,16 g/L) dahi daha düşüktür. Dolayısıyla, SET-2'de ön işlemin hidrojen üretimine etkisi ve hangi ön arıtımın daha etkin olacağı mevcut verilerle net olarak anlaşılamamaktadır.

Öte yandan, SET-2 sonuçları tüm reaktörlerde çok az da olsa hidrojen gazı üretilebildiğini göstermiştir (Tablo 52). Karanlık fermantatif hidrojen üretimi için, kesikli reaktörlerde, en uygun giriş çKOİ derişiminin 10-35 g/L arasında değiştiği belirtilmektedir (Van Ginkel ve Logan, 2005; Tunçay vd., 2014). Kim vd. (2006) sürekli reaktörlerde yüksek KOİ derişiminin H<sub>2</sub> üretimine etkisini araştırmış; 20 g/L KOİ'nin altında üretimin düştüğünü belirtmiştir. Literatürde belirtilen bu verilere kıyasla, bu çalışmadaki tüketilebilir çözünmüş KOİ derişimleri oldukça düşüktür. Dolayısıyla, bu kadar düşük hidrojen üretim ve verim değerleri düşük başlangıç çKOİ derişimleri kaynaklıdır (Tablo 7). Hidrojen üretim verim değerleri (mL H<sub>2</sub>/g çKOİ), mL H<sub>2</sub>/g UKM bazında hesaplandığında, mezofilik koşullarda 0,27-0,35 mL H<sub>2</sub>/g UKM, termofilik koşullarda ise 1,90-2,47 mL H<sub>2</sub>/g UKM verim elde edildiği belirlenmiştir (Tablo 31, Tablo 52). Bu değerler, Wieczorek vd. (2014)'nin en az miktarda (5 g) mikro algal biyokütle ekleyerek elde ettiği karanlık fermantatif hidrojen üretim verimi (1,75 mL H<sub>2</sub>/g UKM) ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Giriş mikro algal biyokütle miktarı dolayısıyla çKOİ miktarı arttıkça, verim 19 mL H<sub>2</sub>/g UKM'ye; ön işlem uygulandığında ise 19-133 mL H<sub>2</sub>/g UKM'ye ulaşabilmektedir (Wieczorek vd., 2014). Dolayısıyla, bu çalışmada, başlangıç mikro algal biyokütle (veya çKOİ) miktarının az olması, düşük hidrojen verimleri için ana etmendir.

Tablo 53 incelendiğinde, düşük başlangıç çKOİ derişimlerinin, özellikle ön işlem uygulanan T2-T3 test reaktörlerinde, inkübasyon sonunda az da olsa arttığı gözlenmektedir. Bu artışa rağmen, hidrojen verimleri literatür verilerine kıyasla düşüktür; literatürde, ön işlem uygulanmış mikro algal biyokütleden elde edilen karanlık fermantatif hidrojen üretim verimleri 36-76 mL H<sub>2</sub>/g UKM, 97-133 mL H<sub>2</sub>/g TKM ve 13,1-97,2 mL H<sub>2</sub>/g kuru alg olarak verilmiştir (Sambusiti vd., 2015). Bu çalışmadaki gözlemin sebebi, propiyonik asit üretimi olabilir. UYA analizlerinden gözlemlendiği üzere (Tablo 31 ve 53), test reaktörlerindeki propiyonik asit derişimi fermantasyon sırasında ciddi şekilde artmıştır. Örneğin, inkübasyon öncesi termal-alkali ön işleme tabi tutulmuş algdeki 1,20 mM olan propiyonik asit derişimi (Tablo 31), karanlık fermantasyon sonrasında mezofilik koşulda 29,5 mM, termofilik koşulda ise 73,2 mM'a ulaşmıştır (Tablo 53). Propiyonik asit fermantasyonu hidrojen tüketen bir reaksiyondur. Dolayısıyla, özellikle ön işlem uygulanan test reaktörlerindeki düşük verimlere bir diğer sebep

olarak, karanlık fermantasyon sırasında hidrojen üretici reaksiyonlardan ziyade HPr fermantasyonu gibi hidrojen tüketen reaksiyonların baskın olması gösterilebilir.

Tablo 52. SET-2’de elde edilen toplam H<sub>2</sub> miktarı ve üretim verimleri <sup>a</sup>

Reaktör No	Toplam			Başlangıç				
	H <sub>2</sub> üretimi (mL)	Başlangıç çKOİ (g/L)	çKOİ (g)	H <sub>2</sub> verimi (mL H <sub>2</sub> /g çKOİ)	tKOİ (g/L)	(g)	H <sub>2</sub> verimi (mL H <sub>2</sub> /g tKOİ)	çKOİ / tKOİ
B1	0,18	2,16	0,13	1,41	9,90	0,59	0,31	0,22
M1	0,09	2,16	0,13	0,73	9,90	0,59	0,16	0,22
M2	0,10	1,53	0,09	1,06	5,11	0,31	0,32	0,30
M3	0,07	1,83	0,11	0,61	4,84	0,29	0,23	0,38
M4	0,09	1,73	0,10	0,89	8,53	0,51	0,18	0,20
B2	1,35	2,16	0,13	10,41	9,90	0,59	2,27	0,22
T1	0,49	2,16	0,13	3,80	9,90	0,59	0,83	0,22
T2	0,63	1,53	0,09	6,82	5,11	0,31	2,04	0,30
T3	0,62	1,83	0,11	5,59	4,84	0,29	2,12	0,38
T4	0,49	1,73	0,10	4,78	8,53	0,51	0,97	0,20

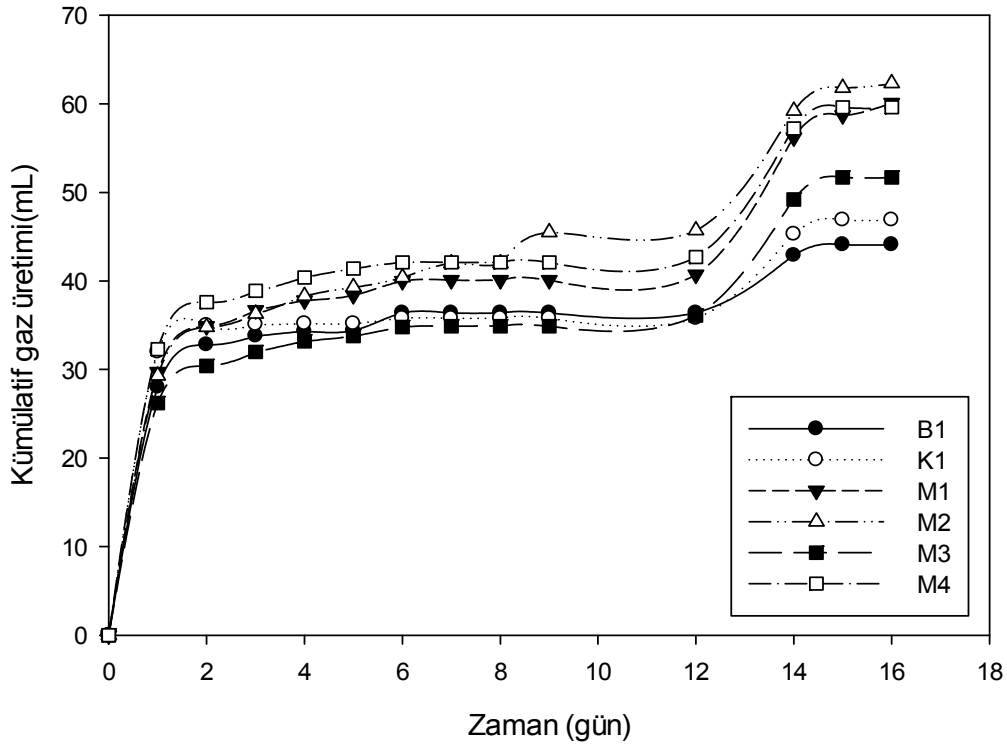
<sup>a</sup> K1’de 0,01 mL; K2’de 0,03 mL H<sub>2</sub> üretilmiştir., M: Mezofilik test reaktörleri, T: Termofilik test reaktörleri

Şekil 84 ve 85’de görüldüğü üzere, hem mezofilik hem de termofilik reaktörlerde birinci günün sonunda sırasıyla 28-32 mL ve 34-42 mL arasında gaz üretilmiştir. Gaz üretimi sonraki 1-2 gün içinde çok az miktarda devam etmiş daha sonra neredeyse sonlanmıştır. Tepe gazı kompozisyonu analizleri, test reaktörlerindeki H<sub>2</sub> yüzdesinin mezofilik ve termofilik sistemler için %2’nin altında olduğunu göstermiştir (veriler sunulmamıştır). Öte yandan, hem mezofilik hem de termofilik test ve şahit reaktörlerinde sırasıyla %11-15 ve %13-18 arasında CO<sub>2</sub> yüzdesi tespit edilmiştir (veriler sunulmamıştır); dolayısıyla gaz üretimi baskın olarak CO<sub>2</sub> kaynaklıdır. Şahit (B1 ve B2) ve Kontrol (K1 ve K2) reaktörleri değerlendirildiğinde, test reaktörlerine benzer miktarda gaz üretildiği gözlemlenmiştir. Bu durum, ortamdaki bikarbonat-karbonat ve pH dengesi kaynaklı CO<sub>2</sub> üretimi olabilir. Nitekim kontrol reaktörlerine de alkalinite içeren besiyer çözeltisi eklenmiştir.

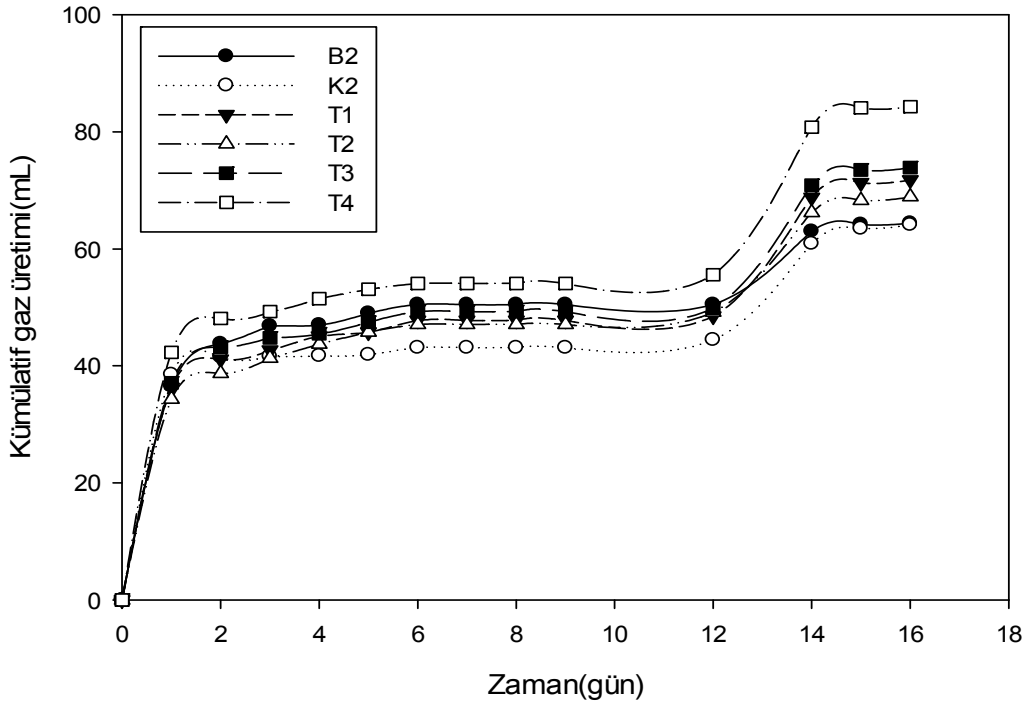
Tablo 53. SET-2 reaktörlerin inkübasyon sonrası özellikleri <sup>a</sup>

Reaktör No	pH	Derişim (mM)				Derişim (g/L)								
		tUYA	HAc	HPr	HBu	TKN	TAN	TP	TKM	UKM	AKM	UAKM	tKOİ	çKOİ
B1	4,14	18,5	8,2	11,5	1,3	1,0	0,30	0,21	6,3	4,4	4,2	3,6	8,17	0,42
M1	5,43	13,1	9,6	2,5	2,1	1,5	0,52	0,26	14,4	9,4	10,9	6,5	12,81	1,02
M2	5,62	22,0	10,0	13,5	1,5	1,2	0,53	0,24	13,2	7,6	11,5	6,8	15,03	1,45
M3	6,24	24,6	0,2	29,5	0,7	8,1	0,46	0,19	11,7	6,2	9,9	5,3	13,24	0,88
M4	5,64	31,3	9,9	24,9	1,7	1,0	0,53	0,26	13,0	7,3	11,4	6,4	13,04	2,45
B2	5,23	22,6	6,0	18,6	2,2	0,9	0,28	0,21	6,1	4,1	4,9	3,4	9,08	1,10
T1	6,05	12,8	9,4	1,8	2,8	20,2	0,54	0,23	13,5	8,0	12,2	7,1	13,59	1,98
T2	5,70	64,5	11,0	63,8	2,4	0,8	0,43	0,25	13,2	7,7	11,4	6,1	11,87	2,36
T3	5,84	68,4	7,9	73,2	1,6	0,9	0,35	0,22	12,7	6,1	10,8	5,6	11,73	2,53
T4	5,65	49,7	8,1	50,2	1,3	15,1	0,35	0,25	13,3	7,7	11,5	6,4	10,50	1,41

<sup>a</sup> tKOİ derişimi, reaktörün tüm içeriğini dolayısıyla aşı çamurunun tKOİ miktarını da içermektedir.



Şekil 84. SET-2'de mezofilik reaktörlerde üretilen kümülatif gaz miktarı



Şekil 85. SET-2'de termofilik reaktörlerde üretilen kümülatif gaz miktarı

Bu çalışmada uygulanan başlangıç pH 7 değeri, kesikli karanlık fermentasyon çalışmaları için optimum değer olarak verilmektedir (Tunçay vd., 2014). Özellikle, lignoselülozik biyokütle olan ekin kalıntılarında (tarımsal artıklardan) karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi için optimum pH değeri 7,0 olarak belirtilmektedir (Guo vd., 2010). Bu sebeple, hem SET-1 hem de SET-2 ve SET-3'de pH 7 değeri kullanılmıştır. Nitekim SET-1'de pH 7'de etkin bir hidrojen üretimi gözlemlenmiştir. Fakat farklı karbon kaynakları için en yüksek hidrojen veriminin / üretimin gözlemlendiği başlangıç pH değerleri farklı olabilir. Nitekim yemek atıkları için optimum pH aralığı 5,0-6,0 olarak belirtilmiştir (Guo vd., 2010). Bu doğrultuda, 12.güne kadar etkin bir hidrojen gözlenmeyen reaktörler, solubilizasyonu artırabilir ve hidrojen üreticilerini de tetikleyebilir gerekçesi ile 13.günde açılmış ve 7 değerinde olan reaktör pH değerleri HCl ile 5'e düşürülmüştür. pH 5 ayarı yapıldıktan sonra, reaktörler yeniden kapatılarak tepe gazı azot gazı ile yıkanmış ve deneylere/inkübasyona eski işletim koşullarında devam edilmiştir. Şekil 84 ve 85'de görüldüğü üzere, 14.gün sonunda en fazla 20-25 mL'lik bir gaz üretiminden sonra, ek bir üretim olmamıştır. Gaz kromatografi analizleri gaz yüzdelerinde de bir değişiklik olmadığını göstermiştir. Dolayısıyla, pH'nın 5'e düşürülmesi, reaktörlerdeki mevcut koşulu etkilememiştir. Buradaki gaz artışı da, tüm reaktör tiplerinde (benzer miktarda) gaz üretildiği için, etanol üretimi sonunda oluşan CO<sub>2</sub>'den ziyade, bikarbonat-karbonat ve pH dengesi kaynaklı CO<sub>2</sub> üretimi ile ilişkilendirilmiştir.

Tablo 52'deki hidrojen üretimleri değerlendirildiğinde, şahit reaktörlerinin (B1, B2) test reaktörlerinden daha fazla miktarda hidrojen ürettiği gözlenmektedir. Bu durum, alg solüsyonu içerisinde, hidrojen üretici mikroorganizmaların olası varlığı ile ilişkilendirilebilir.

Tablo 52'de gözlenen bir diğer sonuç, termofilik koşullarda elde edilen hidrojen üretim verimlerinin, mezofilik eşleniklerinin 5,2-9,2 katı olduğudur. Sıcaklığın hidrojen verimine etkisi en belirgin olarak termal-alkali ön işlemede gözlenmiştir.

#### 4.13.3 SET-3 Sonuçları

Bu çalışma, SET-2'de düşük başlangıç  $\text{çKOİ}$  derişimi kaynaklı etkin hidrojen üretilmemesi sebebiyle, önceki setlerde en uygun koşulların uygulanarak mikro algden hidrojen üretimini araştırmak amaçlı kurulmuştur. Bu bağlamda, sadece termofilik koşullar ve ön işlem olarak da en yüksek solubilizasyonun gerçekleştiği termal-alkali ön işlemleri esas alınmıştır. Başlangıç  $\text{tKOİ}$  derişimi olarak (mikro alg bazında) 20 g/L uygulanmıştır (Tablo 54). Bu değer, mikro alg içeren tüm reaktörlerde (Reaktör B, C ve D) aynı miktardadır. Başlangıç  $\text{çKOİ}$  derişimleri ise, ön işlem sebebiyle, termal-alkali uygulanan Reaktör C'de 7,03 g/L iken, ön işlem uygulanmamış alg içeren Reaktör D'de 3,12 g/L'dir. Bu iki reaktör arasındaki tek fark, ön işlem sebebiyle Reaktör C'nin daha fazla miktarda  $\text{çKOİ}$  içermesidir.

Tablo 54. SET-3'de elde edilen toplam  $\text{H}_2$  miktarı ve üretim verimleri

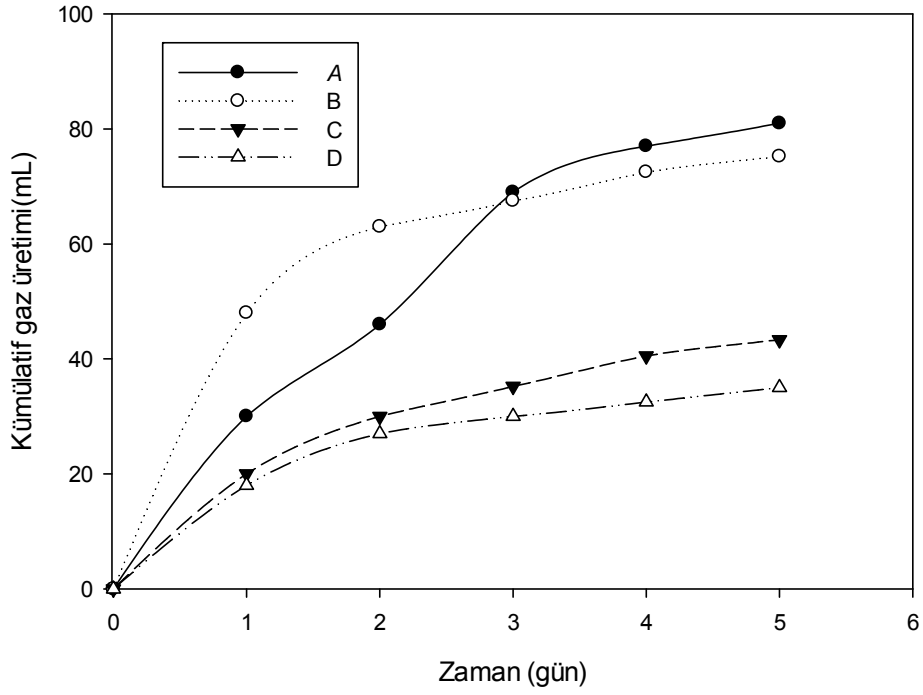
Reaktör No	Toplam $\text{H}_2$ üretimi (mL)	Başlangıç $\text{çKOİ}$		$\text{H}_2$ verimi (mL $\text{H}_2/\text{g}$ $\text{çKOİ}$ )	Başlangıç $\text{tKOİ}$		$\text{H}_2$ verimi (mL $\text{H}_2/\text{g}$ $\text{tKOİ}$ )	$\text{çKOİ} / \text{tKOİ}$
		(g/L)	(g)		(g/L)	(g)		
A	6,82	5,00	0,30	22,73	5,00	0,30	22,73	1,00
B	13,55	12,03	0,72	18,82	25,00	1,50	9,03	0,48
C	1,08	7,03	0,42	2,57	20,00	1,20	0,90	0,35
D	0,68	3,12	0,19	3,58	20,00	1,20	0,57	0,16

Üretilen kümülatif gaz ve hidrojen gazı miktarları sırasıyla Şekil 86 ve 87'de, hidrojen üretim verimleri mL  $\text{H}_2/\text{g}$   $\text{çKOİ}$  ve mL  $\text{H}_2/\text{g}$   $\text{tKOİ}$  bazında Tablo 54'de, inkübasyon sonunda reaktörlerdeki içeriğin özellikleri ise Tablo 55'de verilmiştir. Şekil 87'de ve Tablo 54'de görüldüğü üzere, en fazla hidrojen gazı üretimi sukroz + termal-alkali ön işlemine tabi

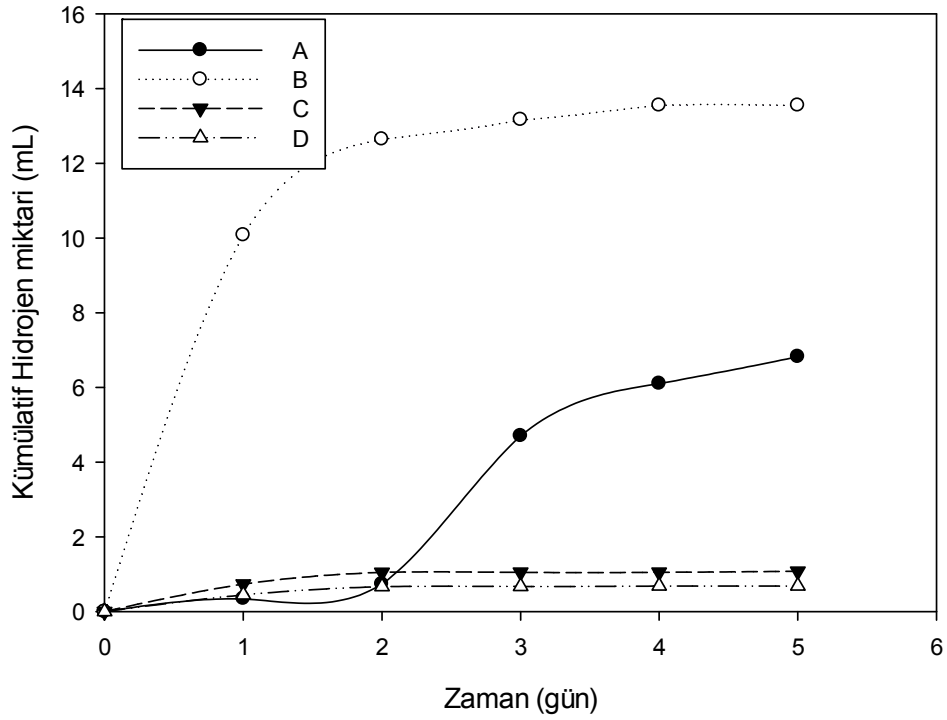
tutulmuş alg içeren Reaktör B'de gözlenmiştir. Fakat, bu reaktörde, ko-substrat varlığının algden hidrojen üretimine etkisini araştırmak amacıyla sukroz (5 g/L çKOİ) kullanıldığı için, reaktör içi başlangıç çKOİ derişimi 12,03 g/L'dir (Tablo 54). Dolayısıyla, daha yüksek ve etkin çKOİ derişimlerinde (10-35 g/L), daha yüksek hidrojen üretilmesi beklenir bir durumdur. Bu sebeple, zamana karşı hidrojen üretimi ve toplam gaz miktarı yerine, hidrojen üretim verimlerinin karşılaştırılması uygun olacaktır. Tablo 54'deki hidrojen üretim verimleri değerlendirildiğinde, en yüksek verimin yaklaşık 23 mL H<sub>2</sub>/g çKOİ ile sukroz içeren Reaktör A'da gözlendiği belirlenmiştir. Bu beklenen bir durumdur; çünkü Reaktör A'da mevcut çKOİ'nin tümü sukrozdur. İkinci en büyük hidrojen verimi, yaklaşık 19 mL H<sub>2</sub>/g çKOİ veya 9 mL H<sub>2</sub>/g tKOİ ile sukroz + termal-alkali alg içeren Reaktör B'de gözlenmiştir.

Tablo 54 incelendiğinde, sukrozun, algden hidrojen üretimine sinerjik bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Alg, karanlık fermentasyon sırasında üretilen UYA etkisi ile daha fazla solubilizasyona uğramıyor olabilir. Ya da, toplam UYA (tUYA) derişimi, sukroz + termal-alkali alg içeren Reaktör B'de 42 mM'a yükseldiği için inhibisyon etkisi yaparak hidrojen üretiminin Reaktör A'ya kıyasla daha az olmasına yol açmış olabilir. Nitekim, serbest asetik asit ve bütirik asit derişimleri sırasıyla 50 ve 63 mM iken H<sub>2</sub> üretiminin tamamıyla inhibe olduğu belirtilmiştir (Van Ginkel ve Logan, 2005). Dolayısıyla, elde edilen verim, sadece termal-alkali ön işlem uygulanan algden ve sadece sukroz içeren reaktörden elde edilen verimlerin toplamından daha azdır. Fakat, alg içeren reaktörlere sukroz eklendiğinde, hidrojen üretimi hızı ve yüzdesi, sadece sukroz veya sadece ön işlem uygulanmış alg içeren reaktörlere kıyasla belirgin bir farkla artmaktadır (Şekil 87 ve 88). Bu durum propiyonik asit (HPr) üretimi ile açıklanabilir. Tablo 55'de UYA derişimlerine bakıldığında, sukroz + termal-alkali ön işlem uygulanan alg içeren Reaktör B'de HPr derişimi sadece 4 mM iken, sukroz içermeyen fakat aynı miktarda termal-alkali alg içeren Reaktör C'de yaklaşık 132 mM'dır. Aynı şekilde, ön işlem uygulanmamış alg içeren Reaktör D'de de HPr derişimi yaklaşık 134 mM'dır. Dolayısıyla, sadece alg veya ön işlem (termal-alkali) uygulanan alg içeren sistemlerde, fermentasyon HPr üretimine kayarak, hidrojenin tüketilmesine; dolayısıyla hidrojen gazı üretiminin oldukça düşük olmasına yol açmaktadır. Sukrozun ko-sübstrat olarak kullanımı, fermentasyon yolunun HPr'dan asetik ve bütirik aside sapmasını sağlamıştır. Öte yandan, algal biyokütlenin varlığı, özellikle, sadece sukroz uygulandığında gözlenen 2 günlük aklimasyon periyodu ihtiyacını sona erdirmektedir (Şekil 87).





Şekil 86. SET-3'de termofilik reaktörlerde üretilen kümülatif gaz miktarı



Şekil 87. SET-3'de termofilik reaktörlerde üretilen kümülatif hidrojen gazı miktarı

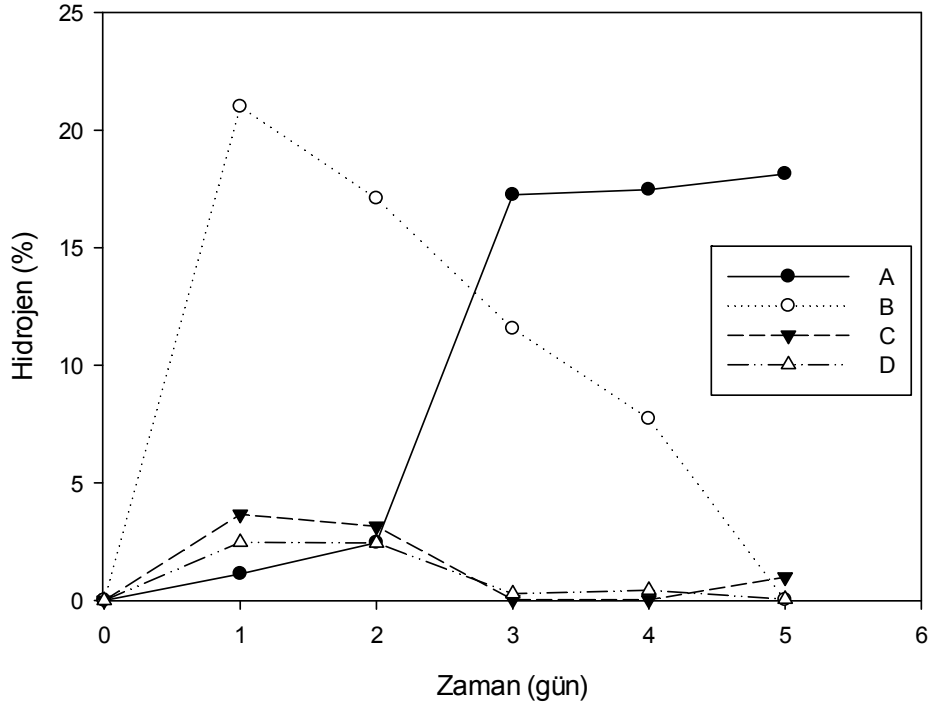
Tablo 55. SET-3 reaktörlerin inkübasyon sonrası özellikleri <sup>a</sup>

Reaktör No	Derişim (mM)					Derişim (g/L)									
	pH	tUYA	HAc	HPr	HBu	TKN	TAN	TP	TKM	UKM	AKM	UAKM	tKOİ	çKOİ	
A	5,95	26,9	7,5	3,6	6,9	1,4	0,69	0,16	20,3	9,6	18,4	8,8	23,20	4,28	
B	6,28	42,0	17,9	4,0	30,6	2,8	0,82	0,22	32,6	16,5	22,5	12,2	30,20	7,54	
C	6,68	135,0	23,5	131,9	6,6	2,2	0,95	0,31	33,5	16,2	32,2	16,6	33,90	5,49	
D	6,97	136,6	22,5	133,7	6,8	4,3	0,91	0,16	31,0	17,8	31,6	17,6	32,25	3,79	

<sup>a</sup> tKOİ derişimi, reaktörün tüm içeriğini dolayısıyla aş çamurunun tKOİ miktarını da içermektedir.

Reaktör C ve D'nin tKOİ bazındaki verim değerleri karşılaştırmasına göre, termal-alkali ön işlemi uygulandığında, hidrojen üretim verimi 0,57'den 0,90 mL H<sub>2</sub>/g tKOİ'e çıkmaktadır. çKOİ bazında bir değerlendirme yapıldığında ise, ön işlem uygulanmamış algden daha yüksek verim (3,58 mL H<sub>2</sub>/g çKOİ) elde edildiği gözlenmiştir. Bu durum, ön işlem uygulanmamış algdeki çKOİ kaynağı organiklerin, termal-alkali işlemi sebebiyle yapısının bozunması sonucu olabilir. Dolayısıyla, daha düşük enerjili karbon kaynaklarına dönüşen çKOİ kaynakları hidrojen üretiminin azalmasına ve daha düşük hidrojen verimine yol açmış olabilir.

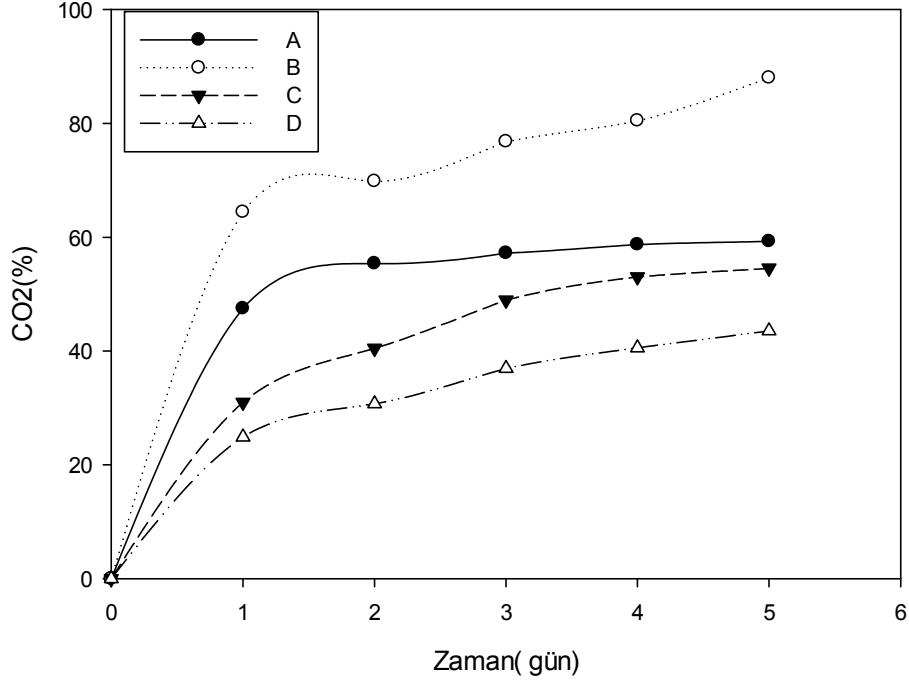
Reaktörlerdeki tepe gazı yüzdeleri incelendiğinde (Şekil 88 ve 89), sadece ön işlem uygulanmış alg ve ön işlem uygulanmamış alg içeren sırasıyla Reaktör C ve D'de, ilk günün sonunda %4 ve 2,5 H<sub>2</sub> tespit edilmiştir. Hidrojen yüzdesi ileriki günlerde azalmıştır. Benzer durum, ön işlemden geçmiş alg ve sukroz içeren Reaktör B'de de saptanmıştır. İlk günün sonunda %21'e varan H<sub>2</sub> yüzdesi, inkübasyon sona erene kadar kademeli olarak azalmıştır. Bu durum, yukarıda da bahsedildiği üzere, propiyonik asit üretimi gibi hidrojen tüketen reaksiyonların baskın olması ile ilişkilendirilmiştir. Bu reaktörlerde propiyonik asit üretimi veya hidrojenetrofik metan üretimi gerçekleşmiş olabilir (Saady, 2013). Hidrojen yüzdesinin azalması, H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>'nin paralel bir eğilimi takip ederek azalmasını gerektiren homoasetojenesis ile ilişkilendirilmemiştir (Saady, 2013). Sadece sukroz içeren Reaktör A'da, benzeri bir hidrojen yüzdesi kaybının olmaması, Reaktör B, C ve D'de gözlenen durumun, algin içerisindeki olası yerel mikroorganizmalar veya çKOİ kaynağı ürünlerin bahsi geçen reaksiyonları tetiklemesi sonucu olabilir.



Şekil 88. SET-3'de termofilik reaktörlerde tepe gazı H<sub>2</sub> yüzdesi

Daha önce belirtildiği gibi, kesikli reaktörlerde elde edilen hidrojen üretim verimleri literatürde KOİ<sub>heksoz</sub> bazında 152-292 mL H<sub>2</sub>/g KOİ (0°C) veya 171-329 mL H<sub>2</sub>/g KOİ (35°C) (1,3-2,5 mol H<sub>2</sub>/mol heksoz<sub>eklenen</sub>) aralığında değişmektedir. Tablo 54 değerlendirildiğinde, tüm reaktörlerde elde edilen verimlerin oldukça düşük olduğu anlaşılmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken konu, literatür verilerindeki değerlerin %100 heksoz içeren çKOİ kaynağı olmasıdır. Oysa bu çalışmada, KOİ kaynağının alg olduğu dikkate alınır, tüm KOİnin heksoz (veya sukroz) türünde olmayacağı belirgindir. Ayrıca, sadece sukroz içeren Reaktör A'da da benzer şekilde oldukça düşük bir hidrojen verimi saptanmıştır. Dolayısıyla, algden hidrojen üretilemeyeceği yorumu, henüz optimizasyonu yapılmayan bu karbon kaynağı için erkendir. Nitekim bu alanda çalışmalar yapılmaktadır; ön işlem uygulanmamış mikro algal biyokütleden karanlık fermantatif hidrojen üretim verimi için 1,75-19 mL H<sub>2</sub>/g UKM değer aralığı sunulmuştur (Wieczorek vd., 2014). Ön işlem uygulanmış mikro algal biyokütleden elde edilen karanlık fermantatif hidrojen üretim verimleri ise 36-76 mL H<sub>2</sub>/g UKM, 97-133 mL H<sub>2</sub>/g TKM ve 13,1-97,2 mL H<sub>2</sub>/g kuru alg olarak verilmiştir (Sambusiti vd., 2015). SET 3'deki değerler (Reaktör D ve C için sırasıyla, 1,04 ve 1,90 mL H<sub>2</sub>/g UKM), literatür değerlerine kıyasla düşük olsa da uygun işletme koşulları henüz belirlenmemiştir. Dolayısıyla, optimum işletme koşulları (başlangıç pH, vb.) araştırılmalıdır. Özellikle, algdeki çKOİ kaynağı karbon

tipi,  $\text{çKOİ}$  derişimi ve propiyonik asit fermantasyonunun önlenmesi algden hidrojen üretiminde dikkat edilmesi ve araştırılması gereken konulardır.



Şekil 89. SET-3'de termofilik reaktörlerde tepe gazı  $\text{CO}_2$  yüzdesi

## 5. SONUÇ

Proje kapsamında evsel ve endüstriyel atıksıda bulunan besin maddelerinin ( $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{PO}_4^{3-}$ ) mikro alglerin hücre sentezi ile giderimi ve fotosentez esnasında  $\text{CO}_2$ 'in tutulması (ya da giderimi) farklı inorganik karbon (C) kaynakları kullanılarak izlenmiştir. Kesikli ve sürekli fotobiyoreaktörler (FBR) *Chlorella vulgaris* (*C. vulgaris*) ve tatlı su kaynağından çoğaltılan doğal kültür (Araç Çayı) kullanılarak aşılanmıştır. Doğal kültürün mikroskop yardımıyla incelenmesi sonucunda *C. vulgaris* popülasyonunun yüksek olduğu ve saf ve doğal kültürlerin birbirlerine oldukça benzediği saptanmıştır.

Bilindiği üzere geleneksel atık su (evsel ve endüstriyel) arıtımı karbon, azot ve fosfor içeren kirleticilerin giderilmesini kapsar ve atık suyun karbon emisyon kaynağı olmasını önlerken sucul ortamlarda ötrifikasyon riskini azaltır (Munoz ve Guieysse, 2006). Azot ve fosfor arıtımında mikro alglerin kullanımına yönelik çalışmalar mevcuttur. Ancak, bunların geleneksel arıtma sistemi ile bütünleştirilmiş uygulamaları henüz bulunmamaktadır. Mikro algler atmosfere açık arıtma havuzlarında, uygun koşullar altında, büyümekte ve besin maddelerin gideriminde rol oynamaktadır (Tchobanoglous, 2003). Besin maddelerinin kontrolü için mikro alglerin kullanımında ışık ve  $\text{CO}_2$  kaynağının tank tipi reaktörlerde homojen olarak yayılması oldukça önemlidir. Bunun için özel fotobiyoreaktörlerin tasarlanması gereklidir. Ayrıca, seçilen mikro alg türlerinin atık suda bulunan bakterilerin varlığında büyüebilmesi (Ma vd. 2014) ve atık suyun kimyasal ve biyolojik özelliklerinin inhibisyona neden olmaması diğer önemli noktalar. Baca gazının  $\text{CO}_2$  kaynağı olarak kullanımında gazda sıkça bulunan sülfür ve azot oksitlerin varlığı toksik etki yaratabilir ve mikro alglerin aktivitesini durdurabilir (Chiu vd. 2011; Pires vd. 2012).

Mikro alglerin atık suda bulunan besin maddelerinin giderilmesinde kullanımı sonucu bakteriyel kontaminasyonun oluşumu kaçınılmazdır. Bu durum mikro alglerin büyümesini olumsuz etkileyebilir; örneğin, substrat ve besin maddeleri bakteriler tarafından hızla tüketilebilir, bakteriler mikro alglerin hücre bütünlüğünü bozan enzimler üretebilir (Fergola vd. 2007). Bakteriyel kirliliği önleyebilmenin bir yolu atık suyun sterilizasyonu olabilir, ancak bu büyük ölçekli uygulamaların maliyetini artıracak bir prosestir. Öte yandan, bakteri ve mikro alglerin birlikte yaşaması büyümelerini destekleyen koşulların oluşmasına da yardım edebilir. Örneğin, bakteriler karmaşık organikleri parçalayarak  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_2$  oluşumunu sağlar ve bu maddeler mikro algler tarafında kullanılır (Croft vd. 2005). Ayrıca, mikro alglerin bakterilerin bulunduğu ortamda, özellikle organik karbon konsantrasyonu yüksek ise, granüller halinde büyüdüğü gözlenmiş ve bu oluşum mikro alglerin sudan ayrılarak

yoğunlaştırılmasına ilişkin problemleri çözmek açısından önemli bulunmuştur (Zhou vd. 2015).

Atık su ortamında büyütülen mikro alglerin bakteriler ile birlikte oluşturduğu biyokütlenin biyoyakıt üretiminde hammadde olarak kullanımı konusunda çalışmalar mevcuttur. Sentetik olarak laboratuvar koşullarında hazırlanmış olan atık suda büyütülen *Chlorella regularis*'in lipid kompozisyonunun, besin maddelerinin büyümeyi sınırlayıcı olduğu koşullarda, yüksek olduğu saptanmıştır (Zhou vd. 2015). Bu konuda bir diğer yaklaşım ise mikro alg-bakteri biyokütlesinin anaerobik çürütücülerde biyogaza (metan ve hidrojen) dönüştürülmesidir. Bu çalışmada mikro alglerin çevre arıtım biyoteknolojilerine entegrasyonu hedeflenmiştir. Bu nedenle deneysel çalışmalarda elde edilen biyokütlenin anaerobik reaktörlerde bozundurulması test edilmiştir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar atık su arıtma teknolojilerinde mikro alglerin kullanımının mümkün olduğunu ve evsel/endüstriyel atık suda bulunan besin maddelerinin gideriminde kullanılırken baca gazında bulunan CO<sub>2</sub> mitigasyonunu destekleyen bir yaklaşım olacağını göstermiştir. Ayrıca proses sonucunda ortaya çıkan biyokütlenin enerji değeri yüksek metan, hidrojene ve gübreye dönüşümüne dair olumlu bulgular elde edilmiştir. Çalışmada yapılan deneyler sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

### **Sentetik Besiyer Madde ve Hava ile Beslenen Kültivasyon Fotobiyoreaktörleri**

- Culture Collection Algae and Protozoa (CCAP) *C. vulgaris* aşısı kültürünün Toplam Amonyum Azotu (TAN) ve fosfat giderim hızları sırasıyla 4-4,5 mg/L.gün ve 1,2-1,65 mg/L.gün arasında değişmektedir; büyüme hızı ise 0,49-0,52 abs/gün'dür.
- Doğal (karışık) algal aşısı kültürünün TAN ve fosfat giderim hızları sırasıyla 5,10-5,35 mg/L.gün ve 1,34-1,57 mg/L.gün arasında değişmektedir; büyüme hızı ise 0,53-0,56 abs/gün'dür.
- Doğal (karışık) algal aşısı kültürü, CCAP *C. vulgaris* aşısı kültürüne benzer fosfor giderim hızı ve büyüme hızına sahipken; TAN giderim hızında daha etkindir.
- Fotobiyoreaktörlerin kurulumu sırasında %10 (hacimsel) aşısı seyreltme oranı uygun bir başlangıç oranıdır.

## Evsel Atık Su ve Hava ile Beslenen Fotobiyoreaktörler

- Kesikli ve yarı kesikli reaktörlerde elde edilen en yüksek amonyak azotu ve orto fosfat giderimleri, sırasıyla %100 ve %96 olarak gerçekleşmiştir.
- TAN/orto-fosfat fosforu oranı 6,22 ile çalıştırılan sürekli fotobiyoreaktörlerde en yüksek arıtım veriminin, sağlıklı alg gelişiminin ve büyüme hızının sağlandığı en uygun hidrolik (veya katı) bekletme süresinin, hem doğal kültür hem de *C.vulgaris* için 2 gün olduğu belirlenmiştir.
- 2 günlük hidrolik bekletme süresi ile çalışılan doğal kültür reaktöründe, %97 ve %98 gibi yüksek toplam azot ve orto-fosfat giderim oranlarına ulaşılabilmektedir. 4 ve 8 günlük bekletme sürelerinde ise biyokütle belirli bir süre sonra yıkanmaktadır.
- *C. vulgaris* kültürü için 4 günlük bekletme süresinin de besiyer giderimi açısından uygun olduğu belirlenmiştir. Fakat *C.vulgaris* ile evsel atık su arıtımında 8 günlük bekletme süresinin yüksek kaldığı ve biyokütlenin reaktörden yıkanmasına yol açtığı anlaşılmıştır.
- Evsel atık suda doğal alg kültürü ile besiyer madde gideriminin *C.vulgaris*'e kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir.
- Evsel atık su içeriğindeki mikroorganizmalar aerobik aktivitelerine devam ederken, alglerin besiyer madde giderimindeki performanslarını olumsuz etkilememektedir.
- Reaktörler sürekli ışık kaynağı ile işletildiği için, algal aerobik solunum minimal düzeyde gerçekleşmektedir.

## Endüstriyel Atık su ve %4'lük Sentetik CO<sub>2</sub> ile Beslenen ve Kesikli Olarak İşletilen Fotobiyoreaktörler

- *C. vulgaris* kültürü ile %4'lük CO<sub>2</sub> uygulamasında N/P oranının 6 olduğu koşullar en uygun oran olarak belirlenmiştir. Bu oran ve CO<sub>2</sub> yüzdesinde, (10.gün sonunda) %99,9 amonyak-azotu ve %95,8 fosfor arıtmaları elde edilmekte; sağlıklı alg üretimi gözlenmektedir.
  - N/P oranı olarak 8 uygulandığında, fosforun tükendiği, sınırlayıcı parametre olduğu ve TAN giderimini kontrol ettiği belirlenmiştir.
  - N/P oranı olarak 10 uygulandığında ise, fosforun değil amonyak azotunun büyümeyi sınırlayan parametre olduğu ve fosfor arıtımını kontrol ettiği anlaşılmıştır.
- Doğal alg kültürü ile %4'lük CO<sub>2</sub> uygulamasında da N/P oranının 6 olduğu koşullar en uygun oran olarak belirlenmiştir. Bu oran ve CO<sub>2</sub> yüzdesinde, (10.gün sonunda)

amonyak-azotunun tamamı ve %96 fosfor arıtmı elde edilmekte; sağlıklı alg üretimi gözlenmektedir.

- Doğal alg kültürü, evsel atık su ve CO<sub>2</sub> kaynağı (yüzdesi) olarak ortam havasının (yaklaşık %0,035) kullanıldığı koşullarda *C. vulgaris* kültürüne kıyasla göreceli daha yüksek verim sergilerken; endüstriyel atık su karışımı ve %4 CO<sub>2</sub> gaz beslemesinde, benzer arıtım verimleri sergilemiştir.
  - Her iki atık suyun (evsel atık su ve endüstriyel atık su karışımı) benzer N/P değerleri dikkate alındığında (sırasıyla 6,22 ve 6), *C. vulgaris* kültürü yüksek derişim ve giriş CO<sub>2</sub> yüzdelerinde daha etkin çalışmaktadır. Ayrıca, yüksek giriş CO<sub>2</sub> yüzdesi, uygun işletim pH'sının sağlanmasına da yol açmıştır.
  - Doğal alg kültürünün pH salınımlarına-yüksek pH değerlerine (pH 5,6-11) karşı daha toleranslı olduğu anlaşılmıştır.
- Endüstriyel atık su uygulamasında, her iki mikro algal kültürün de atık sudaki toksik maddelere uyum sağladığı gözlenmiştir. Buna ek olarak, sürekli havalandırmaya tabi tutulan fotobiyoreaktörlerdeki olası toksisiteye toleransın bir diğer sebebi fenol gibi olası toksik maddelerin konsantrasyonlarının havalandırma ile azalmış olabileceğidir.
- Atık sudaki yüksek besiyer madde konsantrasyonları ve reaktöre verilen yüksek CO<sub>2</sub> değeri (%4) sayesinde, reaktör işletim pH değeri 5,6-7,0 arasında seyretmektedir. Bu durum, uygun alkalinite veya giriş %CO<sub>2</sub> değerlerinde, pH kontrolü yapılmasına gerek kalmayabileceği, dolayısıyla, endüstriyel atık su arıtımında kimyasal eklenmesine ihtiyaç duyulmadan, mikro algal giderimin sağlanabileceğini göstermektedir.
- Her iki kültür tipi de, %4'lük CO<sub>2</sub> beslendiği koşullarda, sadece ortam havasının kullanıldığı deneylere göre, çok daha yüksek algal biyokütle konsantrasyonlarına ulaşmıştır. Etkin büyüme ve dolayısıyla arıtım için, inorganik karbon kaynağının varlığı ve miktarı oldukça önemlidir. Ortam pH'sı, çözünmüş inorganik karbon kaynağı miktarını belirleyen bir faktör olduğu için, önemli bir işletim parametresidir.
- Endüstriyel atık su karışımındaki N/P oranı arttıkça, mikro alglerin adaptasyon süreci artmaktadır. Bunda artan N ve P derişimlerinin yanı sıra, kok fabrikası çıkış suyu ve beraberindeki olası toksik maddelerin varlığı da neden olmuş olabilir.

### **Endüstriyel ve Evsel Atık su Karışımı ve %4'lük Sentetik CO<sub>2</sub> ile Beslenen ve Sürekli Olarak İşletilen Fotobiyoreaktörler**

- *Chlorella vulgaris* kültürü ile aşılana ve %4 CO<sub>2</sub> içeren hava ve endüstriyel/evsel atık su karışımı ile beslenen 5, 8 ve 12 gün HBS ile çalışan fotobiyoreaktörlerde elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir:



- 5 gün hidrolik bekletme süresi (HBS) ile çalışan fotobiyoreaktörde toplam amonyum azot (TAN) giderimi %71, orto- $PO_4^{3-}$  giderimi %49 ve çözünmüş KOİ giderimi %39 seviyelerinde gözlenmiştir. Projemizde işletilen fotobiyoreaktörler KOİ giderimini hedefleyerek tasarlanmamış olmasına karşın, gözlemlerimiz çıkış suyu KOİ değerinin 310 mg/L'ye (başlangıç KOİ= 508 mg/L) kadar düştüğünü göstermektedir. KOİ gideriminin, P kaynağı olarak kullanılan çamur yoğunlaştırma tankı çıkış suyu ile birlikte reaktöre giren bakterilerin aktivitesinin ve mikсотrofik mikro alglerin sistemde bulunmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.
- 8 gün HBS ile çalışan fotobiyoreaktörde ortalama toplam amonyum-azotu, toplam azot, orto-fosfat azotu ve KOİ arıtmaları sırasıyla %89,7, %89,8, %95,1, ve %58,8 olarak gözlenmiştir. Ortalama toplam amonyum-azotu konsantrasyonu çıkış suyunda 12,3 mg/L olarak bulunmuş ve reaktörün arıtım performansı 5 gün HBS ile çalışan fotobiyoreaktöre göre %19 artmıştır. KOİ çıkış değerleri Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinin belirlediği değer olan 200 mg/L'ye yaklaşmış, ortalama 210 mg/L olmuştur.
- 12 gün HBS ile çalışan fotobiyoreaktörde ortalama TAN, TN, orto- $PO_4^{3-}$  ve KOİ giderimi sırasıyla %97,5, %96,5, %97,2 ve %61,8 olarak belirlenmiştir. Bu reaktörün çıkış suyu kalitesi besiyer maddeler (TAN=2,9 mg/L; orto-  $PO_4^{3-}$ =0,5 mg/L) açısından değerlendirildiğinde deşarj limitlerinin oldukça altında bulunmuştur. Ayrıca, çıkış suyunda ortalama 195 mg çKOİ/L ölçülmüş ve yönetmeliklerde belirtilen deşarj limitin altında bir arıtmanın elde edildiği gözlenmiştir.
- *Chlorella vulgaris* kültürü ile aşılana ve %4  $CO_2$  içeren hava ve endüstriyel/evsel atık su karışımı ile beslenen 5, 8 ve 12 gün HBS ile çalışan fotobiyoreaktörlerde denge koşulları sağlandıktan sonra elde edilen  $CO_2$  giderimleri sırasıyla, %4,1, %17,4 ve %17,7 olarak bulunmuştur.
- Bu sonuçlardan görülebileceği gibi 8 ve 12 gün HBS ile işletilen reaktörlerin izlenen parametreler açısından arıtma performansı birbirine yakındır. Ayrıca, 5 günlük HBS'nin besiyer madde giderimi için yeterli olmadığı gözlenmiştir. Bu durum havalandırma hızının azaltılması ve havalandırmada daha fazla  $CO_2$  miktarının kullanılması ile iyileştirilebilir. 8 ve 12 gün HBS ile işletilen reaktörlerin karbondioksit, KOİ ve orto-fosfat giderim verimleri neredeyse aynı seviyede gözlenmiştir. Ancak, sonuçlar 12 gün HBS ile işletilen reaktörde TAN ve orto-  $PO_4^{3-}$  gideriminin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu

reaktörde daha fazla algal biyokütle üretilmiş ve dolayısıyla biyokütlenin sabitlediği toplam CO<sub>2</sub> miktarı daha fazla olmuştur.

- Doğal (karışık) algal kültür ile aşılana ve %4 CO<sub>2</sub> içeren hava ve endüstriyel/evsel atık su karışımı ile beslenen 5, 8 ve 12 gün HBS ile çalışan fotobiyoreaktörlerde elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir:
  - 5 gün hidrolik bekletme süresi (HBS) ile çalışan fotobiyoreaktörde TAN ve orto- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> giderimi sırasıyla %80 ve %93 olarak gözlenmiştir. Endüstriyel atık sudaki fosfor miktarını artırmak için kullanılan çamur yoğunlaştırma tankı çıkış suyu ile taşınan bakterilerin aktivitelerine devam etmesi sonucunda ortalama %49 çKOİ giderimi de gözlenmiştir. Ayrıca, bu reaktörde %9 CO<sub>2</sub> giderimi olduğu da belirlenmiştir.
  - 8 gün HBS ile çalıştırılan reaktörde besiyer madde giderimi TAN için %98,6, O-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> için %97,7 olarak belirlenmiştir. Endüstriyel atık su ile taşınan bakterilerin aktivitelerine devam etmeleri ile bu reaktörde de çKOİ giderimi (%54) gözlenmiştir. Ayrıca, gaz fazında yapılan ölçümler denge koşulları sağlandıktan sonra reaktöre verilen CO<sub>2</sub>'in %19,1'inin tutulduğunu (giderildiğini) göstermiştir.
  - 12 gün HBS ile çalıştırılan reaktörde gözlenen besiyer madde gideriminde 8 gün HBS ile çalıştırılan reaktöre benzer şekilde çok yüksek besiyer madde giderim performansı (%99 TAN ve %98,1 orto- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) gözlenmiştir. "Ek fayda" olarak kabul edilen çKOİ giderimi bu reaktörde %62 seviyesinde gözlenmiştir. %19,5 olarak belirlenen CO<sub>2</sub> giderim verimi de 8 gün HBS ile çalıştırılan reaktördeki değere (%19,1) yakındır.
  - Bu sonuçlardan görülebileceği gibi 5 gün HBS ile çalıştırılan fotobiyoreaktörde elde edilen arıtma performansı daha uzun bekletme sürelerinde çalıştırılan reaktörlerden daha düşük bulunmuştur. Kısa HBS alglerin büyüme hızını ve dolayısıyla N ve P kullanma oranını etkilemiştir. HBS artırıldığında reaktörün arıtma performansı iyileşmiş ve tüm N ve P kullanılarak önemli bir kazanım elde edilmiştir. Çalışmada 8 gün ve 12 gün HBS ile çalışan reaktörler arasında önemli bir performans farkı gözlenmemiştir.
- *Chlorella vulgaris* ve doğal (karışık) alg kültürü kullanılarak aşılana, endüstriyel ve evsel atık su karışımı ve %4'lük sentetik CO<sub>2</sub> ile beslenen sürekli fotobiyoreaktörler karşılaştırıldığında karışık mikro algal kültürün azot ve fosforu biyolojik sabitleme miktarının *Chlorella vulgaris*'den biraz daha yüksek olduğu bulunmuştur.
- Mikro algal biyokütlenin kompozisyonunu belirlemeye yönelik olarak yapılan elementel analiz sonuçlarına dayanılarak bulguların *Chlorella vulgaris* için literatürde

verilen kompozisyon değerleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Kültivasyon reaktörlerinden transfer edilen *Chlorella vulgaris*, endüstriyel atık su ile beslendiği koşullarda biraz daha yüksek oranda C, H ve S içermiş ancak N oranı aynı seviyede kalmıştır. Ancak çalışmamızda kullanılan *Chlorella vulgaris* biyokütlesinde bulunan N miktarının (%8-9 (g/g)) literatür değerlerinden (%2,7 (g/g)) yüksek bir seviyede olduğu da gözlenmiş ve bunun nedeninin N zengin bir ortamda büyütülmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Doğal (karışık) mikro algal kültür kompozisyon değerleri *Chlorella vulgaris* içeren biyokütlenin kompozisyonuna benzer bulunmuş, ancak endüstriyel atık su ortamında büyütülen doğal (karışık) mikro algal biyoküttele N miktarının önemli ölçüde arttığı ve N zengin ortamda mikro algal biyokütle kompozisyonunun değiştiği gözlenmiştir.

- Fotobiyoreaktörler, N ve P konsantrasyonu yüksek endüstriyel atık su ile çalıştırıldıklarından bünyelerinde mikro alglerin kimyasal kompozisyonundan ( $\text{CO}_{0,48}\text{H}_{1,83}\text{N}_{0,11}\text{P}_{0,01}$  (Chisti, 2007)) daha fazla N ve P olduğu elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır.
- Denge koşullarında çalıştırılan fotobiyoreaktörlerde günlük üretilen biyokütle tarafından sabitlenen  $\text{CO}_2$  miktarının 0,16-0,26 g /L.gün arasında olduğunu göstermiş ve bu değerler *Chlorella vulgaris* kullanılarak yapılan diğer çalışmalarda elde edilen değerlere benzer ancak alt sınıra yakın bulunmuştur. Ayrıca doğal (karışık) mikro algal kültür ile *Chlorella vulgaris*'den oluşan kültürün  $\text{CO}_2$  tutma performansı birbirine yakın bulunmuştur.

### **Evsel Atık su ve %10-20 arası $\text{CO}_2$ İçeren Sentetik Gaz ve Baca Gazı ile Beslenen ve Kesikli Olarak İşletilen Fotobiyoreaktörler**

- Saf  $\text{CO}_2$  ve baca gazı kullanılarak reaktörlere eklenen  $\text{CO}_2$  gaz-sıvı fazlarında dengeye 2. günün sonunda gelmiş ve her iki kaynaktan elde edilen  $\text{CO}_2$  benzer seviyelerde suda çözünerek tepe gazında %6-7 seviyelerinde kalmıştır. Bu koşullar altında suda çözülmüş  $\text{CO}_2$  miktarı yaklaşık olarak  $2.4 \times 10^{-3}$  M olarak hesaplanmıştır ( $H=29,41$  atm/M)
- Evsel atık suda bulunan TAN ve O- $\text{PO}_4$  5-6 günde tamamen giderilmiştir.
- Kontrol reaktörlerinde TAN ve O- $\text{PO}_4$  giderimi sırasıyla 2,03-2,75 ve 0,006-0,134 mg/L.gün olarak hesaplanmıştır.
- Doğal (karışık) mikro alg kültürü (Araç Çayı) yüksek  $\text{CO}_2$  (%10-20) içeren gaz karışımlarını (saf  $\text{CO}_2$ +hava ve baca gazı) tolere etmiştir. Elde edilen sonuçlar  $\text{CO}_2$

mitigasyonu ve evsel atık sudan besin maddelerinin gideriminin entegre edilebileceğini göstermektedir.

- Demir-çelik endüstrisinden kaynaklanan baca gazı kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların sonuçları mikro alglerin baca gazında bulunan CO<sub>2</sub>'i inorganik C kaynağı olarak kullanabildiklerini, ancak baca gazında bulunan diğer gazların (CO, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) mikro alglerin aktivitesini negatif yönde etkilediklerini göstermiştir.
- Deneysel çalışma süresince test reaktörlerinde TAN giderimi 4,45-5,77, O-PO<sub>4</sub> giderimi 0,33-1,05 mg/L.gün olarak hesaplanmıştır. Bu besin madde giderim hızları kontrol reaktörlerden yüksek olup, bunun ortamda mikro alglere ek olarak bakterilerin de aktif olması sonucu gözlemlendiği düşünülmektedir.

### **Endüstriyel Atık su ve %11 CO<sub>2</sub> İçeren Baca Gazı ile Beslenen ve Sürekli Olarak İşletilen Fotobiyoreaktörler**

- Endüstriyel atık su ortamında büyütülen mikro alglerin baca gazında bulunan CO<sub>2</sub>'i kullanarak TAN ve PO<sub>4</sub> giderilmesinde kullanılabileceği gözlenmiştir. Böylece bu proje kapsamında bu projede çalışılan demir-çelik endüstrisinin yarattığı çevre kirliliğini azaltılmasında mikro algal bir reaktörün etkili bir alternatif olabileceği düşünülmektedir.
- Farklı HBS'ler ile çalıştırılan sürekli reaktörlerden HBS 8 gün olan FBR, mikro alg ve endüstriyel atık suyun temas süresini 4 günlük HBS'ne göre artırdığı için, özellikle kümülatif CO<sub>2</sub> alımı ve TAN ve PO<sub>4</sub> gideriminde daha yüksek performans göstermiştir.
- HBS'si 4 gün olan FBR'lerde CO<sub>2</sub> alım hızı, aklimasyondan sonraki dönemde, 0,015 g/L.gün, HBS 8 gün olan FBR'lerde ise 0,014 g/L.gün olarak bulunmuştur.
- Endüstriyel atık suda bulunan fenol seviyesi, mikro alg aktivitelerinden etkilenmeyerek, herhangi bir değişikliğe uğramamıştır.
- Endüstriyel atık suda bulunan çözünmüş toplam Cr, Fe ve Cu HBS 4 gün olan reaktörlerde giderilememiş, ancak HBS 8 gün olan reaktörlerde ölçülebilir seviyelerde giderimin olduğu saptanmıştır.

### **Mikro algal Biyokütleinin Biyogaz Üretimi Potansiyeli (BMP deneyleri)**

- Yarı-sürekli Açık Havuz mikro algal kültür fotobiyoreaktörü, BMP deneylerinde substrat olarak kullanılacak biyokütleinin kompozisyonunu kontrol edebilmek için, sabit N/TUKM oranı adapte edilerek çalıştırılmış ve elde edilen biyokütle konsantre

edildikten sonra istenilen seviyelerde tKOİ içeren substrat çözeltisini hazırlamada başarıyla kullanılmıştır.

- Açık Havuz mikro algal kültür fotobiyoreaktörü çıkışından toplanan mikro algal biyokütle tKOİ 40-90 g/L seviyelerine kadar yoğunluk kazandırılmıştır. Bunun için hem çöktürme hem de santrifüj kullanılmıştır.
- Mikro algal biyokütlenin biyolojik metan potansiyeli (BMP) kesikli reaktörlerde test edilmiş ve anaerobik kültür için kullanılan bazal çözeltinin biyogaz üretimine olumlu bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Benzer şekilde bazal çözelti içeren anaerobik reaktörlerde biyogazın CH<sub>4</sub> kompozisyonu daha düşük bulunmuştur.
- Elde edilen biyogazın metan içeriği %46-64 aralığında değişmiştir.
- En fazla tKOİ içeren ve bazal çözeltinin eklenmediği anaerobik reaktörlerde 249 mL CH<sub>4</sub>/g TUKM üremiş ve bu değer ortamda bulunan tKOİ'nin %41'inin giderilebildiğini göstermektedir.
- Mezofilik koşullarda çalıştırılan kesikli anaerobik reaktörlerde tKOİ giderimi %32-48,7 arasında bulunmuştur. Bu değer mikro algal biyokütlenin anaerobik yolla bozundurulmaya tipik evsel atık su çamuruna göre daha dirençli olduğunu göstermektedir.

### **Yarı-Sürekli ve Sürekli Anaerobik Reaktörlerde Mikro algal Biyokütleden Biyogaz ve Gübre Eldesi Potansiyeli**

- Laboratuvarımızda işletilen yarı-sürekli Açık Havuz mikro algal kültür fotobiyoreaktöründen elde edilen mikro alg biyokütlesi ile yurtdışından tedarik edilen ticari kuru alg ile beslenmiş reaktörlerin performansları ve biyogaz üretimleri arasında önemli bir farklılık gözlenmemiştir.
- Yarı-sürekli reaktörlerde elde edilen ortalama biyogaz ve biyometan verimleri, sırasıyla, 238 ve 99 mL/g UKM'dir. Bu değerlerin literatürde verilen değerlerden daha düşük seviyede olduğu bulunmuştur. Bu durumun kullanılan reaktör ve işletim koşullarının optimizasyonu ile kullanılan mikro alg biyokütlesinin ön arıtımı ile geliştirilebileceği düşünülmektedir.
- Termofilik reaktörlerde biyometan üretimi mezofilik reaktörlerden daha düşük olarak gözlenmiş ve bu durumun termofilik mikroorganizmaların alg çamurunu sindirme hızlarının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.
- KOİ giderimi tüm reaktörlerde %30-50 arasında giderim gözlenmiştir.
- Maksimum TUKM giderimi %40 seviyesinde bulunmuştur.

- Anaerobik reaktörlerde uçucu yağ asitleri akümüle olmadan, anaerobik mikroorganizmalar tarafından parçalanmıştır.
- Anaerobik reaktörün stabilize olmuş katı fazından alınan örneklerin karakterizasyonu ve “Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral Gübreler ve Toprak Düzenleyiciler ile Mikrobiyal, Enzim İçerikli ve Diğer Ürünlerin Üretimi, İthalatı ve Piyasaya Arzına Dair Yönetmelik” çerçevesinde değerlendirilmesi sonucu, anaerobik reaktör çıktısının var olduğu biçimiyle dikkate değer bir gübre kalitesine karşılık gelmediği gözlenmiştir. Ancak, bunun giriş KOİ konsantrasyonu ve yükleme hızının yükselmesi ile iyileştirilebileceği ve anaerobik reaktör çıktısının ticari gübre üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir.

### **Mikro algal Biyokütleden Biyohidrojen Üretim Potansiyeli**

- Mikro algal biyokütleden karanlık fermantasyon yoluyla hidrojen üretimi düşük miktarlarda gözlenmiştir.
  - Ön işlem uygulanmış veya uygulanmamış algden elde edilen hidrojen üretim verimleri mezofilik koşullarda 0,61-1,06 mL H<sub>2</sub>/g çKOİ (0,27-0,35 mL H<sub>2</sub>/g TUKM) veya 0,16-0,32 mL H<sub>2</sub>/g tKOİ; termofilik koşullarda ise 3,8-6,82 mL H<sub>2</sub>/g çKOİ (1,90-2,47 mL H<sub>2</sub>/g TUKM) veya 0,83-2,12 mL H<sub>2</sub>/g tKOİ olarak belirlenmiştir.
  - Bu değerler, oldukça düşük olsa da, çKOİ kaynağının %100 sukroz olmadığı dikkate alınmalıdır.
  - Dolayısıyla, algden karanlık fermantasyon yoluyla hidrojen üretilemeyeceği yorumu, henüz optimizasyonu yapılmayan bu karbon kaynağı türü için erkendir.
- Algden karanlık fermantasyon yoluyla hidrojen üretimi için optimum işletme koşulları (başlangıç pH, vb.) araştırılmalıdır. Özellikle, algdeki çKOİ kaynağı karbon tipi, çKOİ derişimi ve hidrojen tüketen propiyonik asit fermantasyonunun engellenmesi, algden hidrojen üretiminde dikkat edilmesi ve araştırılması gereken konulardır.
- Mikro algal biyokütleye uygulanan ön işlemin etkisi, çok düşük çKOİ derişimleri sebebiyle net olarak belirlenmemiştir.
  - En yüksek solubilizasyonun sağlandığı ön işlemler (termal-asit, termal-alkali ve ultrasonikasyon) arasında, en üst sırada termal-alkali ön işleminde gelmektedir.
  - Araştırılan termal-asit, termal-alkali ve ultrasonikasyon ön işlemleri arasında hangisinin hidrojen üretimini artırdığı kesin bir yüzde ile ifade edilememektedir. Yine de, mevcut veriler değerlendirildiğinde, mezofilik ortamda yakın değerler gözlenirse de en yüksek verimin (mL H<sub>2</sub>/g tKOİ bazında) termal-asit ön işleminde, termofilik koşullarda ise termal-alkali ön işleminde gerçekleştiği belirlenmiştir.

- Ön işlem, çKOİ kaynağı olan karbon türlerinin bozunmasına da sebep olabilir. Derişimlerin yanı sıra çKOİ kaynağı organik türü de önemlidir ve araştırılmalıdır.
- Termofilik koşullar, hem sukrozdan hem de algden hidrojen üretim miktarını ve verimini mezofilik eşleniğine kıyasla ciddi şekilde (5,2-9,2 katı olacak şekilde) artırmaktadır.
  - Mezofilikten termofilik koşullara geçildiğinde, hidrojen üretim veriminin en fazla arttığı ön işlem 9,2 katla termal-alkali ön işlemdir.

Bilindiği üzere arıtım tesislerinde besin maddeleri giderimi kimyasal ve biyolojik teknolojiler ile gerçekleştirilmektedir. Kullanılan reaktör tipi ve atık suyun karakteristiğine bağlı olarak nitrifikasyon ve denitrifikasyonun ardışık olarak gerçekleştirildiği biyolojik besin giderimi reaktörlerinde TAN giderimi %80-95 arasında gerçekleşmekte, havalandırma yoluyla  $\text{NH}_4^+$  gideriminde %90'nın üzerinde arıtım elde edilebilmektedir (Fux vd., 2002). Benzer şekilde kimyasal çöktürme yoluyla  $\text{PO}_4^{3-}$  giderimi ve biyolojik yöntemler yüksek seviyelerde orto- $\text{PO}_4^{3-}$  giderilmesini sağlamaktadır.

Mikro alglerin besin maddelerini ( $\text{TAN}$  ve  $\text{PO}_4^{3-}$ ) hücre sentezinde kullanmaları yoluyla ortamdaki uzaklaştırmaları büyüme çözültisi kompozisyonu, ışık şiddeti ve süresi ve reaktör tipi ile değişmektedir. Bu nedenle yapılmış çalışmaların değerlendirilmesinde mikro alglerin buldukları koşulların göz önünde tutulması gereklidir. Projemiz kapsamında gerçekleştirilen deneylerin sonuçları mikro alglerin evsel ve endüstriyel atık suda bulunan TAN ve  $\text{PO}_4^{3-}$  giderimini %90-100 arasında sağlayabildiklerini ve konvansiyonel diğer teknolojilere benzer performansa sahip olduğunu göstermiştir. Ancak, diğer teknolojilerden farklı olarak FBR'ler atmosferdeki ve baca gazındaki  $\text{CO}_2$ 'in hücre sentezinde kullanımı ile giderilmesini sağlamıştır. Literatürde *Chlorella vulgaris*'in saf kültür olarak kullanıldığı FBR'lerde  $\text{CO}_2$  tutma hızının 0,58-6,24 g/L.gün arasında değiştiğine dair bulgular bulunmakta ve ışık şiddeti, ışıklandırma süresi, reaktör tipi, pH, T ve  $\text{CO}_2$  konsantrasyonu  $\text{CO}_2$  kullanımını belirleyen parametreler olarak belirlenmiştir (Pires vd. 2012). Elde edilen deneysel sonuçlar  $\text{CO}_2$ 'in tutulma seviyesinin saf ve doğal kültürlerde literatürdeki değerlerin alt sınırına yakın olduğunu göstermiştir. Daha yüksek seviyelerde  $\text{CO}_2$  tutabilmek amacıyla çalıştırılan FBR'lerde ışık şiddeti ve süresinde iyileştirmelerin yapılması ve reaktör tasarımının geliştirilerek pH ve T kontrolünün sağlanması gereklidir.

Bu çalışmada kullanılan FBR'lerden elde edilen biyokütle (mikro alg+bakteri) anaerobik bozundurma reaktörlerinde biyometan üretim potansiyelini belirlemek amacıyla substrat olarak kullanılmış ve ortalama 249 mL  $\text{CH}_4$ /g TUKM oluşumu gözlenmiştir. Bu değer daha önce yapılan çalışmalarda gözlenen metan üretimi verim düzeyleri (180-390 mL/g TUKM) ile

benzerlik göstermiştir (Mussnug vd. 2010). Mikro alglerin hücre duvarı dayanıklı olup bakteriler tarafından parçalanması oldukça zordur. Bu durum mikro algal biyokütlenin biyo bozunur KOİ'ye dönüşümünü engellemektedir (Sander ve Murthy, 2009). Anaerobik bozundurma reaktörlerinin atığı olarak elde edilen çamurun gübre olarak kullanımı için yeterli kalitede olmadığı analizler sonucu tespit edilmiştir.

Mikro algal biyokütleden karanlık fermantasyon yoluyla hidrojen üretimi son beş yılda çalışılmaya başlanan bir konudur. Bu çalışma ile optimizasyonu yapılmamış olsa da, mikro algden hidrojen üretilebileceği saptanmıştır. Fakat hidrojen üretim verimleri oldukça düşüktür. Termofilik koşullar mezofilik koşullara kıyasla çok daha yüksek verim değerleri sağlamaktadır. Hidrojen verimini artırmak için uygun başlangıç pH ve çKOİ koşullarının belirlenmesi gerekmektedir. Ön işlem uygulansın ya da uygulanmasın, mikro algden karanlık fermantatif hidrojen üretimi sırasında baskın hale gelen hidrojen tüketici propiyonik asit üretiminin engellenmesi dikkat edilmesi ve araştırılması gereken bir konudur. Ayrıca ko-substrat tipinin ve derişimin mikro algden hidrojen üretimine etkisi araştırılmalıdır.

Atıksulardan azot ve fosforun %90-100 arasında değişen verimle giderimi, fotobiyoreaktörlerde sağlanan 0,16-0,26 g/L.gün CO<sub>2</sub> tutma hızı, mikro algal biyokütleden elde edilen metan verimi (249 mL CH<sub>4</sub>/g TUKM), hidrojen verimi (2,47 mL H<sub>2</sub>/g TUKM) ve detayları yukarıdaki bölümlerde sunulan diğer deneysel sonuçlar mikro algal ve anaerobik mikrobiyel kültürlerin entegre besiyer madde giderimi, sera gazı mitigasyonu ve biyoyakıt ve biyoürün eldesinde birlikte kullanımının olası olduğunu göstermektedir. Bu üç farklı amaca aynı anda hizmet edecek olan bir inovatif biyoproses konfigürasyonu sadece atıksu arıtımı ve CO<sub>2</sub> mitigasyonu gibi önemli atık yönetimi sorunlarına bir katkıda bulunmakla kalmayacak, biyoyakıt (biyogaz ve biyohidrojen) ve biyoürün (gübre) eldesi de sağlayabilecektir.

Bu projenin en önemli çıktısı hem evsel hem de endüstriyel atık suların atık CO<sub>2</sub> kaynakları (örneğin endüstriyel baca gazları) ile birlikte arıtılabilmesinin sağlanmasıdır. Bu süreçte paralel olarak sağlanacak olan biyoyakıt (biyogaz ve biyohidrojen) ve biyoürün (gübre katkı maddesi) eldesi, sadece atık valorizasyonuna değil, sürdürülebilir atık yönetimine de önemli bir örnek oluşturmaktadır.

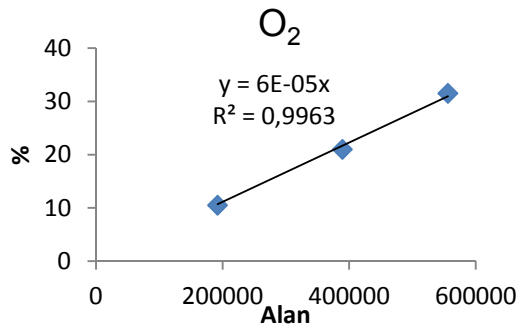
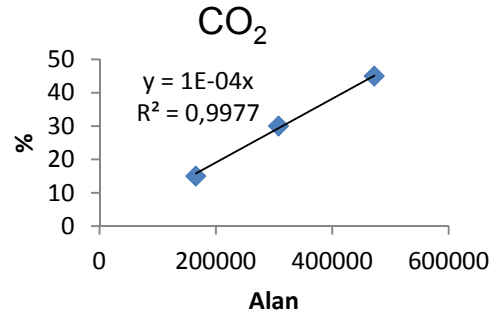
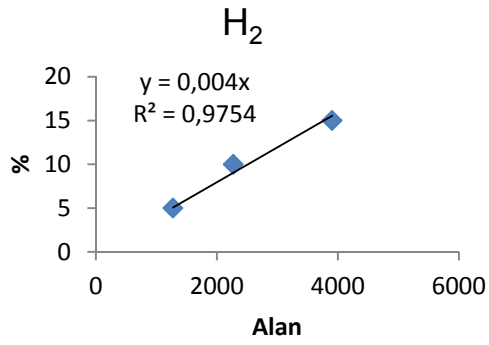
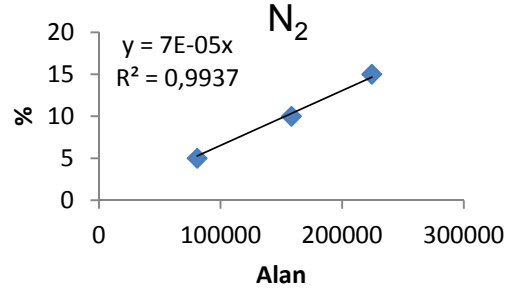
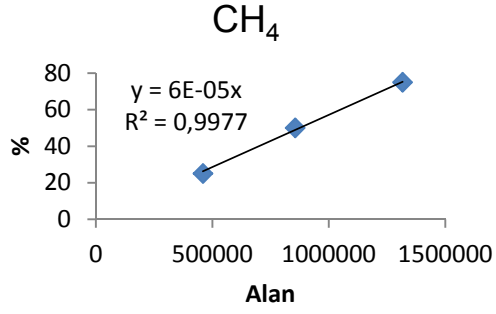




## TEŞEKKÜR

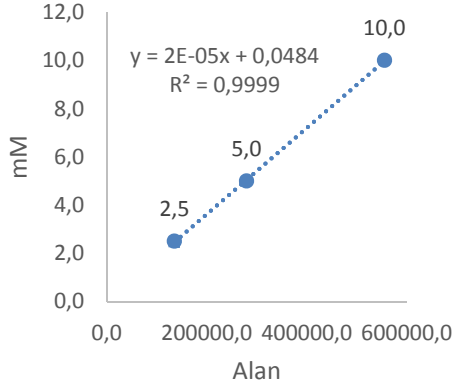
Projemizin çeşitli aşamalarındaki katkıları nedeniyle Orta Doğu Teknik Üniversitesi Biyoloji Bölümü öğretim üyesi Prof.Dr. Meryem Beklioğlu, araştırma görevlisi Şeyda Erdoğan, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri Prof.Dr. İnci Eroğlu ve Y.Doç.Dr. Harun Koku, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü yüksek lisans öğrencisi Engin Koç ve Karabük Demir Çelik Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ye teşekkür ederiz.

## EKLER

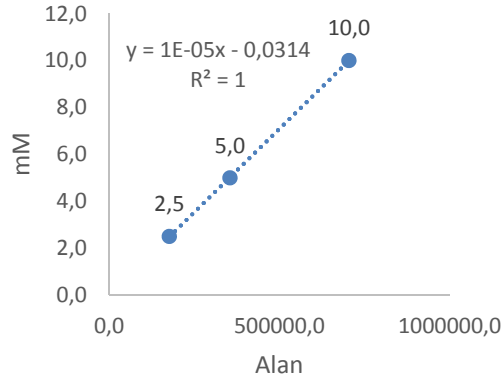


Şekil EK-A. Gaz kompozisyonlarını belirlemek için kullanılan kalibrasyon grafikleri

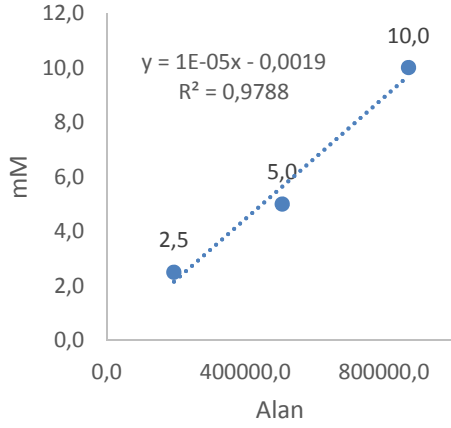
### Asetik Asit



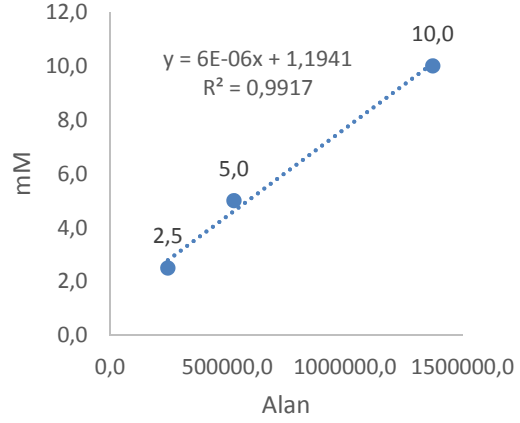
### Propiyonik Asit



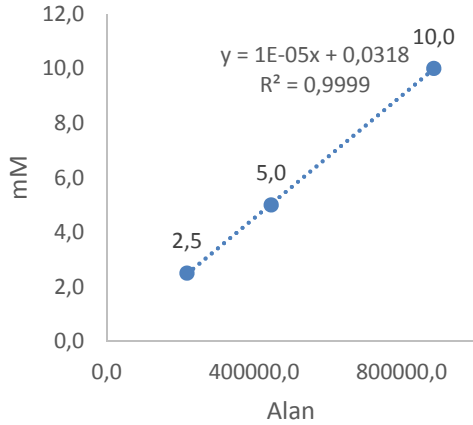
### Bütirik Asit



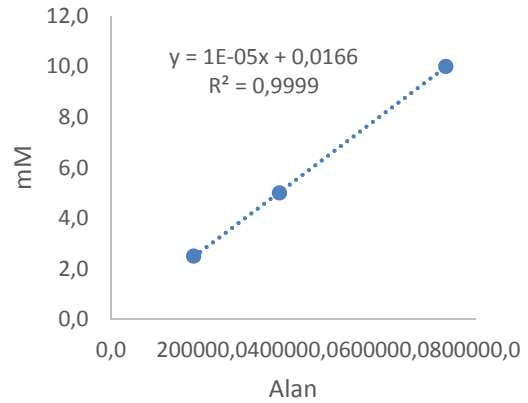
### Isobütirik Asit



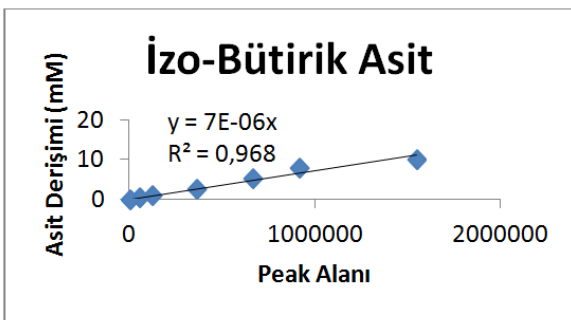
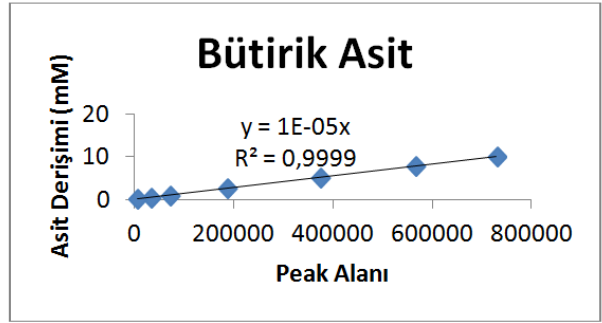
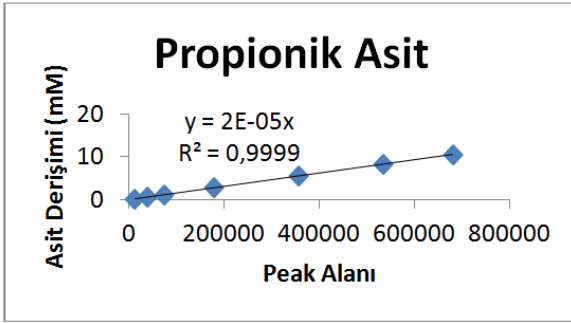
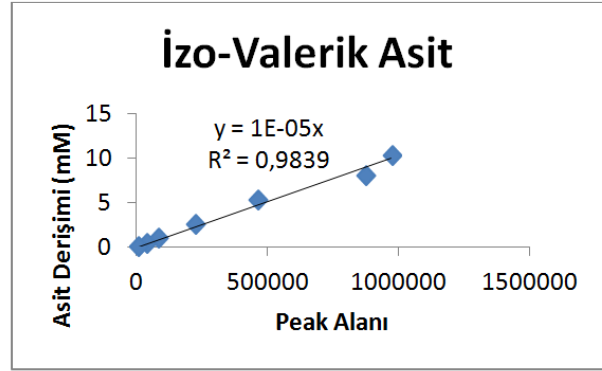
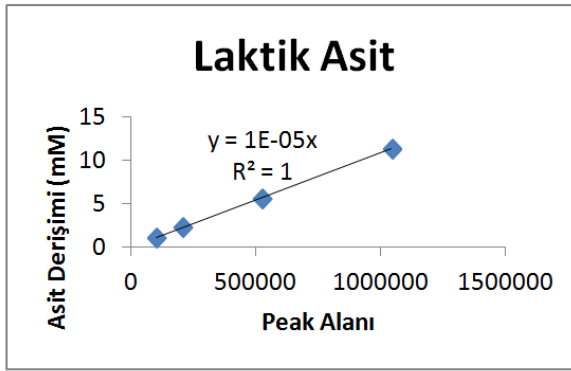
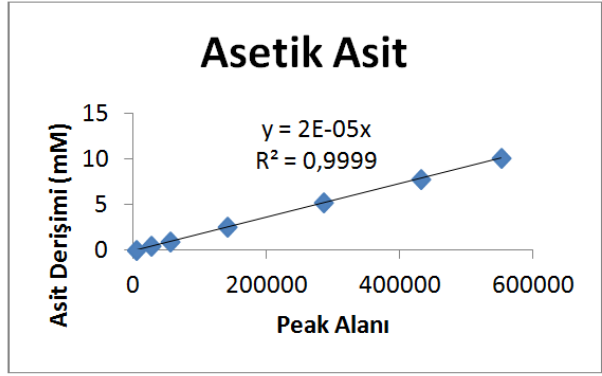
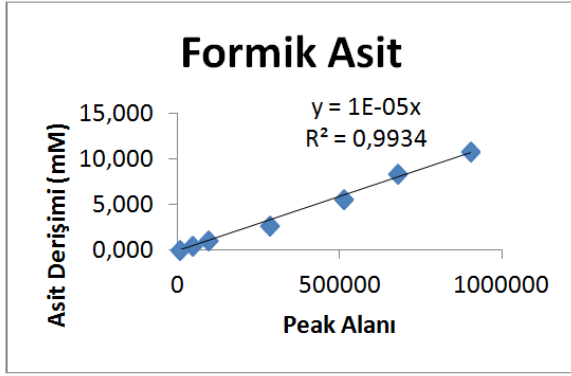
### Isovalerik Asit



### Formik Asit



Şekil EK-B. GC-FID ile UYA derişimlerini belirlemek için kullanılan kalibrasyon grafikleri



Şekil EK-C. HPLC ile UYA derişimlerini belirlemek için kullanılan kalibrasyon grafikleri



## KAYNAKÇA

- Abeliovich, A., Weisman, D. 1978. "Role of heterotrophic nutrition in growth of alga *Scenedesmus-obliquus* in high-rate oxidation ponds", Applied Environmental Microbiology, 35, 32–37.
- Andersen, R. A. 2005. Algal Culturing Techniques. A Book for All Phycologists. Elsevier Science, New York, USA.
- Alzate, M.E., Muñoz, R., Rogalla, F., Fdz-Polanco, F. Pérez-Elvira, S.I. 2012. "Biochemical methane potential of microalgae: influence of substrate to inoculum ratio, biomass concentration and pretreatment", Bioresource Technology, 123, 488–494.
- Anjos, M., Fernandes, B.D., Vicente A.A., Teixeira,JA., Dragone, G. 2013. "Optimization of CO<sub>2</sub> bio-mitigation by *Chlorella vulgaris*", Bioresource Technology, 139, 149-154.
- APHA (American Public Health Association) 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC.
- Argun, H., Kargı, F., 2011. 'Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation: An overview", International Journal of Hydrogen Energy, 36, 7443-7459.
- Arora, A., Saxena, S. 2005. "Cultivation of *Azolla microphylla* biomass on secondary treated Delhi municipal effluents", Biomass Bioenergy, 29, 60–64.
- Becker, E.W., 2008. Microalgae: Biotechnology and Microbiology. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Bitog, J.P., Lee, I. B., Lee, C.G., Kim, K.S., Hwang, H.S., Hong, S.W., Seo, I.H., Kwon, K.S., Mostafa, E. 2011. "Application of computational fluid dynamics for modeling and designing photobioreactors for microalgae production: A review", Computers and Electronics in Agriculture, 76, 131-147.



Boelee, N.C., Temmink H., Janssen M., Buisman C.J.N., Wijffels R.H. 2012. "Scenario analysis of nutrient removal from municipal wastewater by microalgal biofilms", *Water*, 4, 460-473.

Bonenfant, D., Mimeault, M., Hausler, R. 2003. "Determination of the structural features of distinct amines important for the absorption of CO<sub>2</sub> and regeneration in aqueous solution", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, 3179–3184.

Boonchai, R., Seo, G.T., Park, D.R., Seong, Y.C. 2012. "Microalgae photobioreactor for nitrogen and phosphorus removal from wastewater of sewage treatment plant", *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, 2, 407-410.

Briand, X., Morand, P. 1997. "Anaerobic digestion of *Ulva sp.* 1. Relationship between *Ulva* composition and methanisation", *Journal of Applied Phycology*, 9, 511–524.

Briens, C., Piskorz, J., Berruti, F. 2008. "Biomass valorization for fuel and chemicals production – a review", *International Journal of Chemical Reaction Engineering*, 6, 1–49.

Carvalho, A.P., Meireles, L.A., Malcata, F.X. 2006. "Microalgal reactors: a review of enclosed system designs and performances", *Biotechnology Progress*, 22, 1490–1506.

Castrillo, M., Lucas Salas, L., Rodriguez Gil, C., Martinez, D. 2013. "High pH-induced flocculation-sedimentation and effect of supernatant reuse on growth rate and lipid productivity of *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella vulgaris*." *Bioresour Technol*, 128, 324-329.

Chen, Z., Zhang, J, Lei, X., Zhang, B., Cai, G., Zhang, H., Li, Y., Zheng, W., Tian, Y., Xu, H. 2014. "Influence of plaque-forming bacterium , *Rhodobacteraceae sp.* on the growth of *Chlorella vulgaris*" *Bioresour Technol*, 169, 784-788.

Chevalier, P., Proulx, D., Lessard, P., Vincent, W.F., de la Noue J. 2002. "Nitrogen and phosphorus removal by high latitude matforming cyanobacteria for potential use in tertiary wastewater treatment", *Journal of Applied Phycology*, 12, 105–112.



Chinnasamy, S. Balasubramain R., Bhartnagar A., Das K.C. 2012. "Biomass potential of a wastewater alga *Chlorella vulgaris* ARC 1 under elevated levels of CO<sub>2</sub> and temperature", International Journal of Molecular Sciences, 10, 518–32.

Chinnasamy, S., Bhatnagar, A., Hunt, R.W., Das, K.C. 2010. "Microalgae cultivation in a wastewater dominated by carpet mill effluents for biofuel applications", Bioresource Technology, 101, 3097–3105.

Chisti Y. 2007. "Biodiesel from microalgae", Biotechnology Advances, 25, 294–306.

Chisti, Y. 2008. "Biodiesel from microalgae beats bioethanol", Trends in Biotechnology, 26, 126-131.

Chiu, S.Y., Kao, C.Y., Chen, C.H., Kuan, T.C., Ong, S.C., Lin, C.S. 2008. "Reduction of CO<sub>2</sub> by a high-density culture of *Chlorella sp.* in a semicontinuous photobioreactor", Bioresource Technology, 99, 3389–3396.

Chiu, S.Y., Kao, C.Y., Huang, T.T., Lin, C.J., Ong, S.C., Chen, C.D., Chang, J.S., Lin, C.S. 2011. "Microalgal biomass production and on-site bioremediation of carbon dioxide, nitrogen oxide and sulfur dioxide from flue gas using *Chlorella sp.* Cultures", Bioresource Technology, 102, 9135-9142.

Chojnacka, K., Chojnacki, A., Gorecka H. 2005. "Biosorption of Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions by blue–green algae *Spirulina sp.*: Kinetics, equilibrium and the mechanism of the process", Chemosphere, 59, 75–84.

Chynoweth, D.P., Klass, D.L., Ghosh S. 1978. "Biomethanation of giant Brown kelp *Macrocystis pyrifera*" Proceedings of the Energy From Biomass and Wastes Symposium Washington, DC, 14-18 August 1978.

Croft, M.T., Lawrence, A.D., Raux Deery, E., Warren, M.J., Smith, A.G. 2005. "Algae acquire vitamin B12 through a symbiotic relationship with bacteria", Nature, 438, 90-93.

Demirbaş, A. 2004. "Current technologies for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals", Energy Source, 26, 715–730.



Demirer, G.N., Chen, S. 2005. "Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure", *Process Biochemistry*, 40, 3542–3549.

de Morais, M.G., Costa, J.A.V. 2007. "Carbon dioxide fixation by *Chlorella kessleri*, *C. vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* and *Spirulina sp.* cultivated in flasks and vertical tubular photobioreactors", *Biotechnology Letters*, 29, 1349–1352.

Elbeshbishy, E., Hafez, H., Nakhla, G. 2011. "Ultrasonication for biohydrogen production from food waste", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 2896-2903.

Erguder, T.H., Tezel, U., Güven, E., Demirer, G.N. 2001. "Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors", *Waste Management*, 21, 643-650.

Fergola, P., Cerasuolo, M., Pollio, A., Pinto, G., Della Greca, M. 2007. "Allelopathy and competition between *Chlorella vulgaris* and *Pseudokirchneriella subcapitata*: Experiments and mathematical model", *Ecological Modeling*, 208, 205-214.

Field, J.A., Reneau, R.B., Kroontje, W., Caldwell, J.S. 1985. "Nutrient recoveries from plug-flow anaerobic digestion of poultry manure", *Agricultural Wastes*, 13, 207–216.

Filali, R., Tebbani, S., Dumur, D. 2011. "Growth modeling of the green microalga *Chlorella vulgaris* in an air-lift photobioreactor", 18<sup>th</sup> IFAC World Congress, August 28 - September 2, 10603–10608.

Fux, C., Bohler, M., Huber, P., Brunner, I. and Siegrist, H. 2002. "Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitritation and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant", *Journal of Biotechnology*, 99, 295-306.

Gavrilescu, M., Chisti, Y. 2005. "Biotechnology-a sustainable alternative for chemical industry", *Biotechnology Advances*, 23, 471-499.

Golueke, C.G., Oswald, W.J., Gotaas, H.B. 1957. "Anaerobic digestion of algae", *Applied Microbiology*, 5, 47–55.



Granum, E., Myklestad, S.M. 2002. "A photobioreactor with pH control: demonstration by growth of the marine diatom *Skeletonema costatum*", Journal of Plankton Research, 24, 557-563.

Green, F.B., Lundquist, T.J., Oswald, W.J. 1995. "Energetics of advanced integrated wastewater pond systems", Water Science and Technology, 31, 9–20.

Grobbelaar, J.U. 2004. Algal Nutrition. Editör: A. Richmond. Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology, Wiley-Blackwell, New York, USA.

Guo, X.M., Trably, E., Latrille, E., Carrere, H., Steyer, J.P. 2010. "Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review", International Journal of Hydrogen Energy, 35, 10660-10673.

Gutierrez, R., Gutierrez-Sanchez, R., Nafidi, A. 2008. "Trend analysis using nonhomogeneous stochastic diffusion processes. Emission of CO<sub>2</sub>; Kyoto protocol in Spain", Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, 22, 57–66.

Hamelinck, C.N., van Hooijdonk, G., Faaij, A.P.C.. 2005. "Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-, middle- and long-term", Biomass and Bioenergy, 28, 384-410.

Hashimoto, A.G., Varel, V. H., Chen, Y.R. 1981. "Ultimate methane yield from beef cattle manure: Effect of temperature, ration constituents, antibiotics and manure age", Agricultural Wastes, 3, 241–256.

Hii, Y.S., Chuah, T.S., Mohd-Azmi, A., Abol-Munafi, A.B. 2011. "Interactive effect of ammonia and nitrate on the nitrogen uptake by *nannochloropsis sp.*", Journal of Sustainability Science and Management, 6, 60-68.

Huang, W., Bing, L., Zhang, C., Zhang, Z., Lei, Z., Lu, B., Zhou, B. 2015. "Effect of algae growth on aerobic granulation and nutrients removal from synthetic wastewater by using sequential batch reactors" Biores Technol. 179, 187-192.

International Energy Agency, 2010. World Energy Outlook 2010, OECD/IEA, Paris, Fransa.



Jacon-Lopes, E., Revah, S., Hernandez, S., Shirai, K., Franco, T.T. 2009. "Development of operational strategies to remove carbon dioxide in photobioreactors", *Chemical Engineering Journal*, 153, 120-126.

Jegade, A.O. 2012. "Anaerobic digestion of *Cyanobacteria* and *Chlorella* to produce methane for biofuel", *International Journal of Agricultural Biological Engineering*, 5, 1–8.

Kapdan, I.K., Kargi, F. 2006. "Bio-hydrogen production from waste materials", *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 569–582.

Karapinar-Kapdan, I., Aslan, S. 2008. "Application of the Stover–Kincannon kinetic model to nitrogen removal by *Chlorella vulgaris* in a continuously operated immobilized photobioreactor system", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 998-1005.

Karube, I., Takeuchi, T., Bares, D.J. 1992. "Biotechnological Reduction of CO<sub>2</sub> Emissions", *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 46, 63-79.

Kawaguchi, H., Hashimoto, K., Hirata, K., Miyamoto, K. 2001. "H<sub>2</sub> production from algal biomass by a mixed culture of *Rhodobium marinum* A-501 and *Lactobacillus amylovorus*", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 91, 277-282.

Keeling P.J. 2004. "Diversity and evolutionary history of plastids and their hosts", *American Journal of Botany*, 91, 1481–1493.

Kim, S.H., Han, S.K., Shin, H.S. 2006. "Effect of substrate concentration on hydrogen production and 16S rDNA-based analysis of the microbial community in a continuous fermenter", *Process Biochemistry*, 41, 199–207.

Kim, J., Lingaraju, B. P., Rheume, R., Less, J.Y., Siddiqui, K.F. 2010. "Removal of ammonia from wastewater effluent by *Chlorella vulgaris*", *Tsinghua Science and Technology*, 15, 391-396.

Kommareddy, A.R., Anderson, G.A. 2005. "Mechanistic modeling of photobioreactor system", ASAE Paper No. 057007, ASAE, St. Joseph, Michigan, USA.



Kong, Q., Li, L., Martinez, B., Chen, P., Ruan, R. 2010. "Culture of microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* in wastewater for biomass feedstock production", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 160, 9–18.

Krylova, N.I., Khabiboulline, R.E., Naumova, R.P., Nagel, M.A., 1997. "The influence of ammonium and methods for removal during the anaerobic treatment of poultry manure", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70, 99–105.

Lakaniemi, A., Hulatt, C.J., Thomas, D.N., Tuovinen, O.H., Puhakka, J.A. 2011. "Biogenic hydrogen and methane production from *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella tertiolecta* biomass", *Biotechnology for Biofuels*, 4, 1-34.

Larsdotter, K. 2006. "Wastewater treatment With microalgae – a literature review", *Vatten*, 62, 31–38.

Lee, J.S., Lee, J.P. 2003. "Review of advances in biological CO<sub>2</sub> mitigation technology", *Biotechnology and Bioprocesses*, E8, 259–354.

Lee Y.K., Low, C.S. 1991. "Effect of photobioreactor inclination on the biomass productivity of an outdoor algal culture, *Biotechnology and Bioengineering*, 38, 995–1000.

Li, C., Yang, H., Li, Y., Cheng, L., Zhang, M., Zhang, L., Wang, W. 2013 "Novel bioconversions of municipal effluent and CO<sub>2</sub> into protein riched *Chlorella vulgaris* biomass", *Bioresource Technology*, 132, 171-177.

Li, Y.C., Zhou, W.G., Hu, B., Min, M., Chen, P., Ruan, R.R. 2011. "Integration of algae cultivation as biodiesel production feedstock with municipal wastewater treatment: strains screening and significance evaluation of environmental factors", *Bioresource Technology*, 102, 10861–10867.

Lima, S. A.C., Castro, P.M.L., Morais, R. 2003. "Biodegradation of p-nitrophenol by microalgae", *Journal of Applied Phycology*, 15, 137–142.

Liu, Y. 2010. "Greenalgae as a substrate for biogas production - cultivation and biogas potentials", Master of Science Thesis, Linköping University, Department of Thematic Studies, Linköping, Sweden.



Ma, X., Zhou, W., Fu, Z., Cheng, Y., Min, M., Liu, Y., Zhang, Y., Chen, P., Ruan, R. 2014. "Effect of wastewater borne bacteria on algal growth and nutrients removal in wastewater based algae cultivation system", *Bioresource Technology*, 167, 8-13.

Martinez, F., Orus, M.I. 1991. "Interactions between Glucose and Inorganic Carbon Metabolism in *Chlorella vulgaris* Strain UAM 1011", *Plant Physiology*, 95, 1150–1155.

Mata, T.M., Martins, A., Caetano, N.S. 2010. "Microalgae for biodiesel production and other applications: A review", *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 14, 217-232.

Mayo, A. W. 1997. "Effects of temperature and pH on the kinetic growth of unialga *Chlorella vulgaris* cultures containing bacteria", *Water Environment Research*, 69, 64- 72.

Mehta, S.K., Gaur, J.P., 2005. "Use of microalgae for heavy metal ions removal from wastewater: Progress and prospects", *Critical Reviews in Biotechnology* 25, 113-152.

Melis, A. 2002. "Green alga hydrogen production: Progress, challenges and prospects", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1217-1228.

Molina, E., Fernández, J., Ación, F.G., Chisti, Y. 2001. "Tubular photobioreactor design for algal cultures", *Journal of Biotechnology*, 92, 113–131.

Molina-Grima, E., Belarbi, E.H., Fernandez, F.G.A., Medina, A.R., Chisti, Y. 2003. "Recovery of microalgal biomass and metabolites: Process options and economics", *Biotechnology Advances*, 20, 491-515.

Moreno-Garrido, I. 2008. "Microalgae immobilization: Current techniques and uses", *Bioresource Technology*, 99, 3949–3964.

Munoz, R., Köllner, C., Guieysse, B., Mattiasson, B. 2004. "Photosynthetically oxygenated salicylate biodegradation in a continuous stirred tank photobioreactor", *Biotechnology and Bioengineering*, 87, 797–803.

Munoz, R., Guieysse, B. 2006. "Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A Review", *Water Research*, 40, 2799-2815.

Mussnug, J.H., Klassen, V., Schlüter, A., Kruse, O. 2010. "Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept", *Journal of Biotechnology*, 150, 51–56.

Narro, M. L. 1987. "Petroleum toxicity and the oxidation of aromatic hydrocarbons". *The Cyanobacteria*. Editörler: P. Fay ve C. Van Baalen, Elsevier, Amsterdam, Hollanda.

Negoro, M., Shioji, N., Miyamoto, K., Miura, Y. 1991. "Growth of microalgae in high CO<sub>2</sub> gas and effects of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub>", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 28, 877-886.

Obaja, D., Moce, S., Mata-Alvarez, J., 2005. "Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using and internal organic carbon source in digested piggery wastewater", *Bioresource Technology*, 96, 7-14.

Octavio, P.G., Yoav, B., Maria, E.P. 2011. "Organic carbon supplementation of sterilized municipal wastewater is essential for heterotrophic growth and removing ammonium by the microalgae *Chlorella vulgaris*", *Journal of Phycology*, 47, 190–199.

Olguin, E.J. 2000. "The cleaner production strategy applied to animal production". *Environmental Biotechnology: Cleaner Bioprocesses*, Editörler: E.J. Olguín, G. Sanchez ve E. Hernández, Taylor and Francis, London, UK.

Oswald, W.J., Gotaas, H.B. 1957. "Photosynthesis in sewage treatment", *Transactions of the American Society of Civil Engineers*, 2849, 73–105.

Oswald, W.J., Golueke, C.G. 1960. "Biological transformation of solar energy", *Advanced Applied Microbiology*, 2, 223–262.

Oswald, W.J. 1988. "Micro-algae and waste-water treatment". *Micro-algal Biotechnology* Editör: M.B. Borowitzka, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Öğüt, G.C., Konaklı, B., Çalicioğlu, O., Erguder, T.H., Uludağ-Demirer S., Kaymak, B., Demirer, G.N. 2013. "Biogas generation from microalgal biomass and the effect of pretreatment", *Digital Proceeding of the ICOEST 2013*, June 18-21, 2013, Cappadocia, Turkey.



Ozkan, L., Erguder, T.H., Demirer, G.N. 2010. "Investigation of the effect of culture type on biological hydrogen production from sugar industry wastes", *Waste Management*, 30, 792-798.

Özkan, L., Erguder, T.H., Demirer, G.N. 2011. "Effects of pretreatment methods on solubilization of beet-pulp and bio-hydrogen production yield", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 382-389.

Packer, M. 2009. "Algal capture of carbon dioxide: Biomass generation as a tool for greenhouse gas mitigation with reference to New Zealand energy strategy and policy", *Energy Policy*, 37, 3428-3437.

Pastor, L., Marti, N., Bouzas, A., Seco, A. 2008. "Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants", *Bioresource Technology*, 99, 4817-4824.

Paul, N.A., Tseng, C.K., Borowitzka, M. 2012. *Seaweed and Microalgae. Aquaculture: Farming Aquatic Animals and Plants*, Blackwell Publishing, Malaysia, 2<sup>nd</sup> Ed, Editörler: J.S. Lucas ve P.C. Southgate.

Park, J.B.K., Craggs, R.J., Shilton, A.N. 2011. "Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production", *Bioresource Technology*, 102, 35-42.

Paxinos, R., Mitchell, J.G. 2000. "A rapid Utermöhl method for estimating algal numbers", *Journal of Plankton Research*. 22, 2255-2262.

Phang, S.M., Miah, M.S., Yeoh, B.G., Hashim, M.A. 2000. "*Spirulina* cultivation in digested sago starch factory wastewater", *Journal of Applied Phycology*, 2, 395-400.

Pinto, G., Pollio, A., Previtera, L., Temussi, F. 2002. "Biodegradation of phenols by microalgae", *Biotechnology Letters*, 24, 2047-2051.

Pinto, G., Pollio, A., Previtera, L., Stanzione, M., Temussi, F. 2003. "Removal of low molecular weight phenols from olive oil mill wastewater using microalgae", *Biotechnol. Letters*, 25, 1657-1659.

Pires, J.C.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Martins, F.G., Simoes, M. 2012. "Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: Engineering aspects and biorefinery concept". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 3043-3053.

Pirt, S.J., Lee, Y.K., Walach, M.R., Pirt M.W., Balyuzi, H.H.M., Bazin, M.J. 1983. "A tubular photobioreactor for photosynthetic production of biomass from carbon dioxide: Design and performance", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 33B, 35–38.

Pizarro, C., Mulbry, W., Bliersch, D., Kangas, P. 2006. "An economic assessment of algal turf scrubber technology for treatment of dairy manure effluent", *Ecological Engineering*, 26, 321–327.

Posten, C. 2009. "Design principles of photo-bioreactors for cultivation of microalgae", *Engineering in Life Sciences*, 9, 165-177.

Powell, N., Shilton, A.N., Pratt, S., Chisti, Y. 2008. "Factors influencing luxury uptake of phosphorus by microalgae in waste stabilization ponds", *Environmental Science and Technology*, 42, 5958–5962.

Pulz, O. 2001. "Photobioreactors: Production systems for phototrophic microorganisms", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57, 287-293.

Ras, M., Lardon, L., Bruno, S., Bernet, N., Steyer, J.P. 2011. "Experimental study on a coupled process of production and anaerobic digestion of *Chlorella vulgaris*", *Bioresource Technology*, 102, 200–206.

Rawat, I., Ranjith Kumar, R., Mutanda, T., Bux, F. 2011. "Dual role of microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production", *Applied Energy*, 88, 3411–3424.

Saady, N.M.C. 2013. "Homoacetogenesis during hydrogen production by mixed cultures dark fermentation: Unresolved challenge", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 13172-13191.

Safonova, E., Kvitko, K.V., Lankevitch, M.I., Surgko, L.F., Afri, I.A., Reisser, W. 2004. "Biotreatment of industrial wastewater by selected algal–bacterial consortia", *Engineering in Life Sciences*, 4, 347–353.

Sakai, N, Sakamoto, Y, Kishimoto, N, Chihara, M, Karube, I. 1995." *Chlorella* strains from hot-springs tolerant to high temperature and high CO<sub>2</sub>", *Energy Conversion and Management*, 36, 693-696.

Sambusiti, C., Bellucci, M., Zabaniotou, A., Beneduce, L., Monlau, F. 2015. "Algae as promising feedstocks for fermentative biohydrogen production according to a biorefinery approach: A comprehensive review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 20-36.

Samson, R., LeDuy, A. 1982 "Biogas production from anaerobic digestion of *Spirulina maxima* algal biomass", *Biotechnology and Bioengineering*, 24, 1919–1924.

Sánchez M.A., Cerón G.M.C., García C.F., Molina G.E., Chisti Y. 2002. "Growth and characterization of microalgal biomass produced in bubble column and airlift photobioreactors: Studies in fed-batch culture", *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 1015–1023.

Sander, K., Murthy, G. 2009. "Enzymatic degradation of microalgal cell walls", An ASABE meeting presentation. Paper Number: 1035636.

Sankarı, V., Daniel, D.K., Krastanov, A. 2011. "Carbon dioxide fixation by *Chlorella minutissima* batch cultures in a stirred tank bioreactor", *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 25, 2468-2476.

Say, A.N., Keriş, Ü.D., Şen Ü., Gürol M.D. 2010. "Mikro alglerden biyokütle enerjisi üretimi ve Türkiye", VIII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Bursa, UTES'10 1-5 Aralık 2010.

Scragg, A.H., Illman, A.M., Carden, A., Shales, S.W. 2002. "Growth of microalgae with increased calorific values in a tubular bioreactor", *Biomass and Bioenergy*, 23, 67–73.

Scragg, A.H. 2006. "The effect of phenol on the growth of *Chlorella vulgaris* and *Chlorella VT-1*", *Enzyme and Microbial Technology*, 39, 796-799.





Semple, K.T., Cain, R.B., Schmidt, S. 1999. "Biodegradation of aromatic compounds by microalgae", FEMS Microbiology Letters, 170, 291–300.

Sialve, B., Bernet, N., Bernard, O. 2009. "Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable", Biotechnology Advances, 27, 409-16.

Speece, R.E. 2008. Anaerobic Biotechnology and Odor/Corrosion Control for Municipalities and Industries. Archea Press, Nashville, USA.

Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isambert, A. 2006. "Commercial applications of microalgae", Journal of Bioscience and Bioengineering, 101, 87-96.

Sung, S., Dague, R.R. 1995. "Laboratory studies on the anaerobic sequencing batch reactor", Water Environment Research, 67, 294–301.

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012. İklim Değişikliği ve Türkiye, Ankara.

T.C. Karabük Valiliği, 2012. Karabük İli Çevre Durum Raporu, Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Karabük.

Tam, N.F.Y., Wong, Y.S. 1989. "Wastewater nutrient removal by *Chlorella pyrenoidosa* and *Scenedesmus sp.*", Environmental Pollution, 58, 19–34.

Tarlan, E., Dilek, F.B., Yetiş, Ü. 2002. "Algal treatment of pulp and paper industry wastewaters in SBR systems", Water Science and Technology, 45, 151-158.

Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D. 2003. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, Fourth Edi. McGraw - Hill Inc, New York, USA.

Travieso, L., Canizares, R.O., Borja, R., Benitez, F., Dominguez, A.R., Dupeyron, R., Valiente, V. 1999. "Heavy metal removal by microalgae", Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 62, 144-151.

Tredici, M.R., Chini Z.G. 1998. "Efficiency of sunlight utilization: tubular versus flat photobioreactors", Biotechnology and Bioengineering, 57, 187–197.



Tunçay, G., Erguder, T.H., Eroğlu, İ., Gündüz, U. 2014. "Investigating the effect of initial COD, VSS and pH to improve dark fermentative hydrogen production from sucrose and molasses", Proceedings of ICERE 2014-International Conference on Environment and Renewable Energy, 7-8 May 2014, Paris, France.

Tunçay, E.G. 2015. "Investigating the operational conditions for enhancement of dark fermentative hydrogen production in batch and sequencing batch reactors", Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Ankara.

Türkiye İstatistik Kurumu, 2010a. TÜİK Haber Bülteni, Belediye Atık su İstatistikleri-2008, Sayı:74, 28 Nisan 2010.

Türkiye İstatistik Kurumu, 2010b. TÜİK Haber Bülteni, Organize Sanayi Bölgeleri, Su, Atık su ve Atık İstatistikleri-2008, Sayı:52, 30 Mart 2010.

Türkiye İstatistik Kurumu, 2010c. TÜİK, Turkey-Greenhouse Gas Inventory,1990 to 2008, Annual Report for submission under the Framework Convention on Climate Change, Ankara, 117.

Ugwu, C.U., Ogbonna, J.C., Tanaka, H. 2002. "Improvement of mass transfer characteristics and productivities of inclined tubular photobioreactors by installation of internal static mixers", Applied Microbiology and Biotechnology, 58, 600–607.

Ugwu, C.U., Aoyagi, H., Uchiyama, H. 2008. "Photobioreactors for mass cultivation of algae", Bioresource Technology, 99, 4021-4028.

Uludag-Demirer, S., Taskin, B., Demirer, G.N., Duran, M. 2013. "The effect of managing nutrients in the performance of anaerobic digesters of municipal wastewater treatment plants", Applied Microbiology and Biotechnology, 97, 7899–7907.

Van Ginkel, S., Logan, B. 2005. "Inhibition of biohydrogen production by undissociated acetic and butyric acids", Environmental Science and Technology, 39, 9351–9356.

Van Ginkel, S., Sung, S.W., Lay, J.J. 2001. "Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration", Environmental Science and Technology, 35, 4726-4730.

Vergarafernandez, A., Vargas, G., Alarcon, N., Velasco, A. 2008. "Evaluation of marine algae as a source of biogas in a two-stage anaerobic reactor system", *Biomass and Bioenergy*, 32, 338–344.

Wang, B., Li, Y., Wu, N., Lan, C.Q. 2008. "CO<sub>2</sub> bio-mitigation using microalgae", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79, 707–718.

Wang, L., Wang, Y., Chen, P., Ruan, R. 2010a. "Semi-continuous cultivation of *Chlorella vulgaris* for treating undigested and digested dairy manures", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 162, 2324–32.

Wang, L., Min, M., Li, Y.C., Chen, P., Chen, Y.F., Liu, Y.H., Wang, Y.K., Ruan, R.R. 2010b. "Cultivation of green algae *Chlorella sp.* in different wastewaters from municipal wastewater treatment plant", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 162, 1174–1186.

Wang, C, Li, H, Wang, Q., Wei, P. 2010c. "Effect of pH on growth and lipid content of *Chlorella vulgaris* cultured in biogas slurry", *Sheng Wu Gong Cheng Xue Bao.*, 26, 1074-1079.

Watanabe, Y., Saiki, H. 1997. "Development of photobioreactor incorporating *Chlorella sp.* for removal of CO<sub>2</sub> in stack gas", *Energy Conversion and Management*, 38, 499–503.

Wieczorek, N., Kucuker, M.A., Kuchta, K. "Fermentative hydrogen and methane production from microalgal biomass (*Chlorella vulgaris*) in a two-stage combined process", *Applied Energy*, 132, 108-117.

Williams, C.L. 2012. "Methane production from anaerobic co-digestion of *Chlorella vulgaris* and wastewater sludge", San Diego State University, San Diego, CA, USA.

Woertz, I., Feffer, A., Lundquist, T., Nelson, Y. 2009. "Algae grown on dairy and municipal wastewater for simultaneous nutrient removal and lipid production for biofuel feedstock", *Journal of Environmental Engineering*, 135, 1115-1122.

Woertz, I., Feffer, A., Lundquist, T. 2010. "Algae grown on dairy and municipal wastewater for biofuel stock", *Journal of Environmental Engineering*, 135, 1115-1122.



Yadvika Sreekrishnan, T.R., Santosh, S. Kohli, S. 2007. "Effect of HBS and slurry concentration on biogas production in cattle dung based anaerobic bioreactors", *Environmental Technology*, 28, 433-442.

Yeh, J.T., Pennline, H.W., Resnik, K.P. 2001. "Study of CO<sub>2</sub> absorption and desorption in a packed column", *Energy and Fuels*, 15, 274–278.

Yılmaz, K.H. 2006. "Mikro alg üretimi için fotobiyoreaktör tasarımları", *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 23, 327-332.

Yoo, C., Jun, S.Y, Lee, J.Y., Ahn, C.Y., Oh, H.M. 2010. "Selection of microalgae for lipid production under high levels carbon dioxide", *Bioresource Technology*, 101, 71-74.

Yue, L.H., Chen, W.G. 2005. "Isolation and determination of cultural characteristics of a new highly CO<sub>2</sub> tolerant fresh water microalgae", *Energy Conversion and Management*, 46, 1868-1876.

Yun, Y.S., Lee, S.B., Park, J.M., Lee, C.I., Yang, J.W. 1997. "Carbon dioxide fixation by algal cultivation using wastewater nutrients", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 69, 451-455.

Zhang, K., Kurano, N., Miyachi, S. 2002. "Optimized aeration by carbon dioxide gas for microalgal production and mass transfer characterization in a vertical flat-plate photobioreactor", *Bioprocess and Biosystems Bioengineering*, 25, 97–101.

Zhang, Y., Su, H., Zhong, Y., Zhang, C., Shen, Z., Sang, W., Yan, G., Zhou, X. 2012."The effect of bacterial contamination on the heterotrophic cultivation of *Chlorella pyrenoidosa* in wastewater from the production of soybean products", *Water Res*, 46, 5509-5516.

Zhou, D., Li, Y., Yan, Y., Wang, Y, Zang C., Wang, D. 2015. "Granulation, control of bacterial contamination, and enhanced lipid accumulation by driving nutrient starvation in coupled wastewater treatment and *Chlorella regularis* cultivation", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99, 1531-1541.

