

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

**ELEKTROKOAGÜLASYONLU BİYODİZEL ATIK SUYU İLE
BİYOFİLM TABAKASINDA CHLORELLA VULGARİS ÜRETİMİ
VE ATIK SUYUN ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra ÇELİK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK 2023

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

**ELEKTROKOAGÜLASYONLU BİYODİZEL ATIK SUYU İLE
BİYOFİLM TABAKASINDA CHLORELLA VULGARİS ÜRETİMİ
VE ATIK SUYUN ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra ÇELİK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof.Dr.İ.Ayhan ŞENGİL

OCAK 2023

Büşra ÇELİK tarafından hazırlanan “Elektrokoagülasyonlu Biyodizel Atık Suyu ile Biyofilm Tabakasında Chlorella Vulgaris Üretimi Ve Atık Suyun Arıtımı” adlı tez çalışması 23.01.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Unvan Adı SOYADI**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
(Gerekliyse) Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
(Gerekliyse) Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Elektrokoagülasyonlu Biyodizel Atık Suyu ile Biyofilm Tabakasında Chlorella Vulgaris Üretimi ve Atık Suyun Arıtımı” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

19/12/2022

Büşra ÇELİK





Sevgili Aileme...



TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca çok kıymetli bilgi birikimi ve tecrübelerini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan çok gurur duyduğum değerli hocam Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımnda beni her zaman destekleyen, bana inanan ve sabrını benden hiç esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübelerini benimle paylaşan, öğrencisi olmaktan çok mutlu olduğum ve şanslı hissettiğim çok kıymetli Dr. Öğr. Üyesi N. Pınar TANATTI'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarımnda bana yardımcı olan, her zaman desteklerini hissettiğim, değerli hocalarım Arş. Gör. Gamze KATIRCIOĞLU SINMAZ, Arş. Gör. Meryem AKSU, Arş. Gör. Büşra ERDEN ve Arş. Gör. Muhammed HAS'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımnda ve tezimin yazım aşamasında bana yardımcı olan ve destek veren kıymetli arkadaşlarım Arş. Gör. Mesut SEZER'e ve Meryem YILMAZ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca minnettar olduğum ve olacağım beni her zaman ve her koşulda destekleyen canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Büşra ÇELİK



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Biyodizel Üretim Yöntemi	5
2.1.1. Biyodizel üretilmesi ve atık su arıtımı	8
2.2. Alglar	8
2.3. Chlorella Vulgaris ve Morfolojisi	11
2.3.1. Organeller	13
2.3.1.1. Hücre çeperi	13
2.3.1.2. Sitoplazma	14
2.3.1.3. Mitokondri	14
2.3.1.4. Kloroplast	14
2.3.2. Üreme şekli	14
2.4. Mikroalglerin Büyümesine Etki Eden Parametreler	15
2.4.1. Besin	15
2.4.2. Işık	16
2.4.3. Sıcaklık	17
2.4.4. pH ve iz elementler	17
2.5. Mikroalg Üretim Sistemleri	18
2.5.1. Açık kültür sistemleri	18
2.5.2. Kapalı kültür sistemleri	19
2.5.2.1. Geniş torbalar ve polyester konteynerlerde üretim	20
2.5.2.2. Tübüler fotobiyoreaktörlerde üretim	21
2.5.2.3. Levha şeklindeki fotobiyoreaktörlerde üretim	21
2.5.2.4. Biocoil tip fotobiyoreaktörlerde üretim	22
2.5.2.5. Sütun fotobiyoreaktörlerde üretim	23
2.5.3. Dış mekân ve iç mekân yönteminin karşılaştırılması	23
2.6. Mikroalglerin Atık Su Arıtımında Kullanımı	24
2.6.1. Mikroalg biyofilmler	25
2.6.2. Atık suyun biyofilm tabakasında arıtımı	28
2.6.2.1. Mikroalglerin alım mekanizması	29
2.6.2.2. KOİ giderim mekanizması	32
2.7. Elektrokimyasal Arıtım	33

2.7.1. Elektrokoagülasyon.....	33
3. MATERYAL VE METOD.....	39
3.1. Materyal	39
3.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan mikroalg türü	39
3.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan atık su	39
3.2. Metod.....	40
3.2.1. Mikroalg kültürünün biyodizel atık suyuna adaptasyonu	40
3.2.1.1. Kültür ortamının hazırlanması	40
3.2.2. Biyodizel atık suyunun üretimi	42
3.2.3. Elektrokoagülasyon çalışmaları	45
3.2.4. Chlorella vulgaris biyofilm tabakasında arıtma çalışmaları.....	45
3.2.4.1. Reaktör dizaynı ve işletilmesi	45
3.2.4.2. Deneysel çalışmalar.....	47
3.2.5. Yapılan analizler ve analiz yöntemleri.....	48
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	49
4.1. Elektrokoagülasyon Çalışmaları	49
4.2. Chlorella Vulgaris Biyofilm Tabakası İle Arıtma Çalışmaları.....	49
4.2.1. 16:1 N/P oranının biyofilm oluşum miktarına etkisi.....	49
4.2.2. 16:1 N/P oranının atık sudaki fosfor, azot, koi giderimine etkisi	51
4.2.2.1. Fosfat (PO ₄ -P) giderimi.....	51
4.2.2.2. Amonyum azotu (NH ₄ -N) giderimi.....	52
4.2.2.3. Nitrat azotu (NO ₃ -N) giderimi	54
4.2.2.4. Nitrit azotu (NO ₂ -N) giderimi	55
4.2.2.5. KOİ giderimi	57
4.2.3. 20:1 N/P oranının biyofilm oluşumu miktarına etkisi.....	58
4.2.4. 20:1 N/P oranının atık sudaki fosfor, azot, koi giderimine etkisi	60
4.2.4.1. Fosfat (PO ₄ -P) giderimi.....	60
4.2.4.2. Amonyum azotu (NH ₄ -N) giderimi.....	61
4.2.4.3. Nitrat azotu (NO ₃ -N) giderimi	63
4.2.4.4. Nitrit azotu (NO ₂ -N) giderimi	64
4.2.4.5. KOİ giderimi	66
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	69
KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ.....	85

KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ADP	: Adenozin Di Fosfat
ATP	: Adenozin Trifosfat
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
cm	: Santimetre
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
EDTA	: Etilendiamin Tetraasetik Asit
EPS	: Extracellular Polymeric Substance /Hücre Dışı Polimerik Madde
Ha	: Hektar
kg	: Kilogram
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	: Litre
Lux	: Birim Alan Başına Işık Akısı
m	: Metre
max	: Maksimum
mg	: Miligram
min	: Minimum
mmol	: Milimol
NADH	: Nikotinamid Adenin Dinükleotit
NADP⁺	: Nikotinamid Adenin Dinükleotit Fosfat
nm	: Nanometre
ppm	: Toplam madde miktarının milyonda birlik kısmı
RNA	: Ribonükleik Asit
Uv	: Ultraviyole
W	: Watt
µg	: Miligram
µm	: Mikrometre
µS	: Mikrosiemens



SİMGELER

%	: Yüzdelik İfadesi
Al(OH)_3	: Alüminyum Hidroksit
B	: Bor
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
Ca	: Kalsiyum
CO	: Karbonmonoksit
CO₂	: Karbondioksit
Cu	: Bakır
Fd	: Ferrodoksin
Fe	: Demir
Fe(OH)_3	: Demir Hidroksit
H₂	: Hidrojen
H_2PO_4	: Dihidrojen Fosfat
HC	: Hidrokarbon
HNO_3	: Nitrik Asit
HPO_4^{-2}	: Monofosfat
K	: Potasyum
KOH	: Potasyum Hidroksit
m²	: Metrekare
Mn	: Mangan
Mo	: Molibden
N	: Azot
N₂	: Azot Gazı
Na	: Sodyum
NaCl	: Sodyum klorür
NH₃	: Amonyak
NH_4^{+}	: Amonyum
NO_2^{-}	: Nitrit
NO_3^{-}	: Nitrat
O₂	: Oksijen

P	: Fosfor
PO₄³⁻	: Fosfat
S	: Kükürt
Zn	: Çinko



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1. AB biyoyoakıt kullanımı ve hedefleri [5]	2
Tablo 1.2. 2000-2035 Dünyada birincil enerji tüketiminin yakıt payları [7]	2
Tablo 1.3. Saflaştırma işleminden sonra ortaya çıkan atık suyun karakterizasyonu [9]	3
Tablo 2.1. Biyodizel hammaddelerinin karşılaştırılması [14]	5
Tablo 2.2. Ham biyodizeldeki safsızlıklar ve etkileri [12]	8
Tablo 2.3. Makroalg ve mikroalg arasındaki farklar [32]	10
Tablo 2.4. Mikroalg üretimine etki eden parametreler için optimum değerler [55]..	15
Tablo 2.5. Mikroalg yetiştirme yöntemlerinin karşılaştırılması [78]	24
Tablo 2.6. Mikroalglerin KOİ giderim verimleri [96]	32
Tablo 2.7. Sıcaklık ile KOİ giderim verimi ilişkisi [97].	33
Tablo 3.1. Ham biyodizel atık suyu başlangıç değerleri [12]	39
Tablo 4.1. Elektrokoagülasyon işlemi sonrasında atık suyun başlangıç değerleri	49
Tablo 4.2. 16:1 N/P oranında atık su başlangıç değerleri.....	50
Tablo 4.3. 16:1 N/P oranında biyofilm oluşum miktarı	50
Tablo 4.4. PO_4^{3-} giderimi ve verimi	51
Tablo 4.5. NH_4^+ giderimi ve verimi	52
Tablo 4.6. NO_3^- giderimi ve verimi	54
Tablo 4.7. NO_2^- giderimi ve verimi	55
Tablo 4.8. KOİ giderimi ve verimi	57
Tablo 4.9. 20:1 N/P oranında atık su başlangıç değerleri.....	58
Tablo 4.10. 20:1 N/P oranında biyofilm oluşum miktarı	59
Tablo 4.11. PO_4^{3-} giderimi ve verimi	60
Tablo 4.12. NH_4^+ giderimi ve verimi	61
Tablo 4.13. NO_3^- giderimi ve verimi	63
Tablo 4.14. NO_2^- giderimi ve verimi	64
Tablo 4.15. KOİ giderimi ve verimi	66



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Transesterifikasyon reaksiyonu [16].....	6
Şekil 2.2. Makroalg-Mikroalg görünümü [32]	9
Şekil 2.3. Mikroalg kültürü (düz çizgi) ve besin konsantrasyonunda (kesik çizgi) alg büyüme hızının gösterimi [14]	9
Şekil 2.4. Chlorella Vulgaris [37]	12
Şekil 2.5. Chlorella Vulgaris organellerinin şematik gösterimi [36]	13
Şekil 2.6. Chlorella Vulgaris’de yavru hücre duvarı oluşum aşamaları: 1) ilk büyüme evresi; 2) son büyüme evresi; 3) kloroplastın bölünme evresi 4) protoplastın ilk bölünme evresi; 5) protoplast son bölünme evresi 6) yavru hücre olgunlaşma evresi 7)üreme aşaması [36]	15
Şekil 2.7. Açık kültür sistemleri [75].....	19
Şekil 2.8. Geniş torbalarda üretim [75].....	20
Şekil 2.9. Polyester tanklarda üretim [75]	20
Şekil 2.10. Tübüler yatay tip fotobiyoreaktör [71].	21
Şekil 2.11. Cam tip düz plaka fotobiyoreaktör [75].....	22
Şekil 2.12. Biocoil tip fotobiyoreaktör [75].....	23
Şekil 2.13. Sütun fotobiyoreaktörler [75]	23
Şekil 2.14. Destek materyali üzerine bağlı mikroalgal büyüme mekanizması [88]. .	26
Şekil 2.15. Mikroalglerin hücre içine besin maddelerinin alım mekanizması ve bakterilerle etkileşimleri [81].....	29
Şekil 2.16. Mikroalglerin karbon, azot ve fosforu uzaklaştırma mekanizmaları [94]	30
Şekil 2.17. İnorganik azotun asimilasyonu şeması [95]	32
Şekil 2.18. Elektrokimyasal proses şeması [99]	33
Şekil 2.19. Elektrokoagülasyon proses aşamaları [103]	34
Şekil 2.20. Elektrokoagülasyon proses adımları [108].	36
Şekil 2.21. Elektrokoagülasyon işleminin mekanizmaları [110]	37
Şekil 3.1. Chlorella Vulgaris.....	39
Şekil 3.2. BG11 stok çözeltileri	40
Şekil 3.3. Mikroalglerin geliştirilmesi	41
Şekil 3.4. Laboratuvarında geliştirilen mikroalg kültürü	41
Şekil 3.5. Hazırlanan KOH çözeltisi.....	42
Şekil 3.6. Karıştırma işlemi.....	42
Şekil 3.7. Fazların ayrılması	43
Şekil 3.8. Ester ve gliserin	43
Şekil 3.9. Saf su ilave edilmesi	44
Şekil 3.10. Hava taşı ile yıkama yapılması	44
Şekil 3.11. Yıkama işlemi.....	44
Şekil 3.12. Elektrokoagülasyon prosesi	45
Şekil 3.13. Reaktör.....	46
Şekil 3.14. Reaktör teknik çizimi.....	46
Şekil 3.15. Reaktör dizaynı.....	47

Şekil 4.1. 16:1 N/P oranında biyofilm oluşum miktarı	50
Şekil 4.2. 16:1 N/P oranında biyofilm oluşumu.....	51
Şekil 4.3. 16:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük fosfat konsantrasyon değişimi.....	49
Şekil 4.4. 16:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük fosfat giderim verimi.....	52
Şekil 4.5. 16:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük amonyum azotu konsantrasyon değişimi	53
Şekil 4.6. 16:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük amonyum azotu giderim verimi	53
Şekil 4.7. 16:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrat azotu konsantrasyon değişimi.....	54
Şekil 4.8. 16:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrat azotu giderim verimi.....	55
Şekil 4.9. 16:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrit azotu konsantrasyon değişimi	56
Şekil 4.10. 16:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrit azotu giderim verimi	56
Şekil 4.11. 16:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük KOİ konsantrasyon değişimi	57
Şekil 4.12. 16:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük KOİ giderim verimi	58
Şekil 4.13. 20:1 N/P oranında biyofilm oluşum miktarı	59
Şekil 4.14. 20:1 N/P oranında biyofilm oluşumu.....	59
Şekil 4.15. 20:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük fosfat konsantrasyon değişimi	60
Şekil 4.16. 20:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük fosfat giderim verimi	61
Şekil 4.17. 20:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük amonyum azotu konsantrasyon değişimi.....	62
Şekil 4.18. 20:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük amonyum azotu giderim verimi.....	62
Şekil 4.19. 20:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrat azotu konsantrasyon değişimi	63
Şekil 4.20. 20:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık suda ki günlük nitrat azotu giderim verimi.....	64
Şekil 4.21. 20:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrit azotu konsantrasyon değişimi	65
Şekil 4.22. 20:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrit azotu giderim verimi	65
Şekil 4.23. 20:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük KOİ konsantrasyon değişimi	66
Şekil 4.24. 20:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük KOİ giderim verimi	67

ELEKTROKOAGÜLASYONLU BİYODİZEL ATIK SUYU İLE BİYOFİLM TABAKASINDA CHLORELLA VULGARİS ÜRETİMİ VE ATIK SUYUN ARITIMI

ÖZET

Nüfus artışı ve sanayinin gelişimi ile birlikte artan yakıt tüketimi alternatif biyoyakıt kaynaklarına olan ilgiyi arttırmıştır. Biyodizel yenilenebilir alternatif bir enerji kaynağıdır. Bitkisel yağlardan veya hayvansal yağlardan biyodizel üretilir. Transesterifikasyon yöntemi biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tezde kullanılan biyodizel atık suları laboratuvar ölçeğinde transesterifikasyon yöntemi ile elde edilen atık sulardır. Biyodizel üretiminden çıkan atık sular yüksek oranda organik madde içerir. Ayrıca biyodizel atık suları yüksek KOİ konsantrasyonu içerir. Bu nedenle ilk olarak elektrokoagülasyon ile ön arıtımı yapılmıştır.

Son yıllarda atık suların arıtılmasında mikroalgler kullanılmaktadır. Chlorella Vulgaris atık su arıtımında en çok tercih edilen alg türüdür. Deneylerde kullanılan Chlorella Vulgaris Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarı'nda üretilmiştir. Bu tez çalışmasında elektrokoagülasyon ile ön arıtmadan geçirilen biyodizel atık suyu Chlorella Vulgaris mikroalglerinin biyofilm tabakası oluşturması için kullanılmıştır. Chlorella Vulgaris biyofilm tabakasının oluşturulması sırasında sisteme besin maddeleri ilavesi gerekmektedir. Mikroalglerin gelişimi için ortamda karbon, azot ve fosfor bulunmalıdır. Mikroalglerin yapısına katılan azot ve fosfor eksikliğinde yeterli alg gelişimi görülemez. Biyodizel atık suyunda yeterli miktarda karbon vardır. Atık suya azot ve fosfor eklenmiştir. Azot kaynağı olarak NaNO_3 , fosfor kaynağı olarak K_2HPO_4 eklenmiştir.

Farklı N/P oranlarının biyofilm oluşum miktarı, mikroalglerin azot ve fosfatı kullanım miktarı ve dolayısıyla atık sudan azot, fosfat giderimi ve KOİ giderimi üzerindeki etkileri değerlendirildi. Çalışma 16:1 ve 20:1 N/P oranlarında yürütülmüştür. Chlorella Vulgaris'in gelişim dönemleri esas alınarak 6 gün boyunca atık su arıtma ve alg büyüme parametreleri ölçülmüştür. 16:1 N/P oranında 2,579 gram biyofilm oluşurken, 20:1 N/P oranında 3,963 gram biyofilm oluşmuştur. 20:1 N/P oranında biyofilm oluşumu daha yüksektir. Sonuçlara göre 6 günlük biyofilmde 16:1 N/P oranında yapılan deneysel çalışmada KOİ %80,02, PO_4^{3-} %66,66, NH_4^+ %100, NO_3^- %74,25 ve NO_2^- %21,98 giderim verimi tespit edilmiştir. 20:1 N/P oranında yapılan deneysel çalışmada KOİ %69,69, PO_4^{3-} %81,33, NH_4^+ %100, NO_3^- %70,67 ve NO_2^- %38,23 giderim verimi tespit edilmiştir.

Bulgularımıza göre Chlorella Vulgaris'in biyodizel atık suyunda biyofilm oluşturabildiği, atık sudan yüksek miktarda nütrient giderimi sağlayabildiği ve atık suyu arıtabildiği görülmüştür.



PRODUCTION OF CHLORELLA VULGARIS IN BIOFILM LAYER WITH ELECTROCOAGULATION BIODIESEL WASTEWATER AND TREATMENT OF WASTEWATER

SUMMARY

The increase in population in the world, the development of the industry and the increasing energy need in parallel with these have increased the use of fossil fuels. Crude oil prices increased due to the depletion of oil reserves. Biodiesel is a renewable alternative energy source. Biodiesel can be produced from waste vegetable oils. Transesterification method is widely used in biodiesel production.

Biodiesel wastewater used in this thesis is resulting wastewaters from transesterification method in laboratory scale. 200 ml of methanol per 1 L of oil and 4,9 g of KOH was added. KOH is the catalyst. Stirred to dissolve the catalyst in methanol. The oil was heated to 40 degrees. The alcohol-catalyst mixture was added to the oil. The temperature was set at 55-60 degrees. The mixture was stirred for 1 hour. Then, the mixture was left to stand for 12. Two phases occurred.

Ester and glycerin were separated. Ester was washed. The resulting wastewater from the biodiesel have high ratio of organic materials. In addition wastewater from the biodiesel processing industry contains high concentrations of COD.

Accordingly electrocoagulation process was applied as the first treatment for wastewater. Electrocoagulation is very effective in the treatment of oily wastewater. Electrodes made of iron plates are bipolar connected. Effective the electrode area was designed as 144 cm². 4 pieces of electrodes its dimensions are equal and are 6x12x0,15 cm. The distance between the electrodes is 7,5 mm. The voltage value of the power supply is between 0-30 V and the current value is between 0-5 A. As a result of the electrocoagulation process, the COD removal efficiency was found to be 94%.

Algae are the oldest microorganisms with photosynthetic structure. Algae are ubiquitous single to multi cellular chlorophyll containing organisms. They are divided into macroalgae and microalgae. In recent years, microalgae are used for purification of wastewater. The use of algae as a wastewater treatment method and the development of algae in wastewater have been emphasized and many studies have been carried out.

Microalgae are used in biological wastewater treatment. Wastewater treatment with the microalgae-based system is effective in removing inorganic compounds such as ammonium, nitrate, nitrite, phosphate and COD wastewater through their uptake mechanism. The uptake nitrate and phosphate by microalgae cells for growth can reduce the nitrogen and phosphorus content in wastewater.

There are some parameters necessary for the growth of microalgae. These parameters are nutrients, light, temperature, pH and trace elements. Microalgae contain carbon, nitrogen and phosphorus in their structures. Chlorella Vulgaris is the most prefer algae in wastewater treatment. Chlorella is in the green algae group. Chlorella Vulgaris grows fast.

Chlorella Vulgaris to be used to experiment were produced in the laboratory of the Department of Environmental Engineering at Sakarya University. *Chlorella Vulgaris* microalgae culture was developed in BG11 medium. BG11 was added to the algae medium twice a week. In this thesis, biodiesel wastewater, which was passed through pre-treatment by electrocoagulation, was used to produce biofilm layer by using microalgae of *Chlorella Vulgaris*.

Biofilms are communities of microorganisms that grow on surfaces. Growing algal biofilms as a nutrient removal option for wastewater treatment provide nutrient treatment technology. When algal biofilms are utilized for wastewater treatment nutrient addition may be required to optimize the molar stoichiometric ratios of carbon, nitrogen, and phosphorus necessary for growth.

Carbon, phosphorus and nitrogen must be present in the medium for the growth of microalgae. Inorganic phosphorus present in wastewater plays a big role in microalgae energy metabolism and growth. Uptake of inorganic phosphates place across the plasma membrane of microalgae cells. Nitrogen affects the structure of algae. Organic nitrogen is found in the structure of enzymes, peptides, proteins, chlorophylls, ADP and ATP.

There is sufficient amount of carbon in biodiesel wastewater. Nitrogen and phosphorus were added to the wastewater. The nitrogen required for the microalgae was obtained from sodium nitrate. Potassium hydrogen phosphate was used as the source of phosphorus.

250 ml of algae was added to 250 ml of biodiesel wastewater and the microalgae were pre-adapted to the wastewater. Erlenmeyer flasks were shaken at a light intensity of $100 \mu\text{mol photon/m}^2\text{-s}$ in a continuous bright environment. This process continued for two days. By hand shaking 2-3 times, the algae mass was prevented from collapsing to the bottom.

The plate was covered with cotton fabric and a cotton surface was obtained. The plate was placed in the reactor at an inclination of 45° . Equal amount of wastewater was given to the system through 4 holes from the cylindrical apparatus. Microalgae were passed through the reactor for 2 days. Microalgae adhered to the cotton surface. Then, wastewater was circulated. The circulation of the wastewater was done with a peristaltic pump.

With the peristaltic pump, the water circulation rate treatments on our surfaces were kept the same throughout the study and the structure of the formed biofilm layers was maintained.

On the basis of the developmental periods of *Chlorella Vulgaris* wastewater treatment and algal growth parameters were measured during 6 day. Biofilm layer formed during operation in the reactor PO_4^{3-} , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- and COD removal efficiencies of wastewater passed over examined.

2,579 grams of biofilm was formed at a 16:1 N/P ratio. According to the results of daily analyzes, it was observed that the initial phosphate concentration in the wastewater decreased from 15 mg/L to 5 mg/L.

At the end of the 6th day of the study, the phosphate removal efficiency was 66,66%. The initial concentration of ammonium nitrogen in the wastewater is 2 mg/L. The ammonium nitrogen was depleted by the 4th day.

According to the results of daily analyzes, it was observed that the nitrate nitrogen concentration decreased from 101 mg/L to 26 mg/L on the day the experiment ended. During the study period, nitrate nitrogen removal showed a linear increase. Nitrate removal efficiency was 74,25% at the end of the 6th day. It was observed that the initial nitrite nitrogen concentration decreased from 141 mg/L to 110 mg/L. The nitrite nitrogen removal in wastewater is limited to 21,98%.

According to the results of daily analyzes, it was observed that the initial COD concentration decreased from 17300 mg/L to 3456 mg/L at the end of the study. COD removal in wastewater was 80,02%.

3,963 grams of biofilm was formed at a 20:1 N/P ratio. The amount of biofilm formation is higher at 20:1 N/P ratio.

According to the results of daily analyzes, it was observed that the initial phosphate concentration in the wastewater decreased from 15 mg/L to 2.8 mg/L at the end of the 6th day. At the end of the 6th day, phosphate removal was 81,33%. The ammonium nitrogen in the wastewater was depleted after the 2nd day.

It was observed that the initial nitrate nitrogen concentration decreased from 208 mg/L to 61 mg/L at the end of the day when the experimental study was ended. During the study, the amount of nitrate nitrogen removal showed a linear increase. At the end of the 6th day of the study, nitrate nitrogen removal was 70,67%.

It was determined that the initial nitrite nitrogen concentration decreased from 170 mg/L to 105 mg/L at the end of the 6th day. Nitrite nitrogen removal is limited to 38,23%.

It was observed that the COD concentration decreased from 17389 mg/L to 5269 mg/L at the end of the experimental study. COD removal in wastewater was 69,69%.

It has been reported that microalgae use ammonium as their primary nitrogen source. In both experiments, the initial ammonium nitrogen concentration was low and the ammonium nitrogen was depleted during the experiment. *Chlorella Vulgaris* may have had to use nitrate nitrogen and nitrite nitrogen, which are forms of nitrogen.

In our experiment, it was observed that the thickening increased over time and then stabilized in the developing biofilm. Another reason could be the low light availability arising from self-shading at high algal density.

Chlorella Vulgaris can form biofilm in biodiesel wastewater and at the same time high nutrient removal from wastewater is provided.

As a result of these studies, it is seen that *Chlorella Vulgaris*, which has adapted to different industrial wastewaters, is quite successful in nutrient removal and COD removal.

1. GİRİŞ

Dünyada nüfus artışı sanayinin gelişmesi ve bunlara paralel olarak artan enerji ihtiyacı fosil yakıtların kullanımını arttırmıştır. Fosil yakıtların başında petrol gelmektedir. Fosil kökenli yakıtların yakın gelecekte tükenme ihtimali ve çevresel etkileri düşünüldüğünde alternatif enerji kaynakları araştırılmaya başlanmıştır [1].

Enerji ihtiyacının karşılanması için çevreye daha az zararlı, yeşil ve yenilenebilir enerji kaynakları biyoyakıtlara olan ilgi artmıştır. Biyodizel dizel yakıtlar ile kullanılabilirliğinden dolayı en iyi alternatif biyoyakıtlardandır. Biyolojik bozunabilirliği, toksik olmaması ve yenilenebilir kaynaklar olan soya, kanola, ayçiçeği ve palm vb. yağlı tohum bitkilerinden ve hayvansal yağlardan üretilmektedir [1].

Biyodizel, yağların katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (metanol-etanol) reaksiyon vermesi sonucunda oluşur. Amerika ve Avrupa da diesel motor yakıtı olarak kullanılmaktadır [2]. ABD, Avrupa ve Güneydoğu Asya'da soya fasulyesi yağı, kolza yağı ve palmye yağı biyodizel hammaddesi olarak kullanılmaktadır [3].

Rudolf Diesel 1893 yılında bitkisel yağların kullanılarak çalıştırılacağı bir motor tasarlamıştır ve 1900 yılında Paris Dünya Fuarı'nda yer fıstığı yağın kullanarak tasarladığı motoru sergilemiştir. 1994 yılında petrol fiyatlarının artması ile birlikte 2000'li yılların başında biyodizel önem kazanmış ve yatırımlar başlamıştır [4].

Ülkemizde 1934 yılında bitkisel yağların tarım traktörlerinde kullanımı ile ilgili Atatürk Orman Çiftliği'nde bir çalışma yapılmıştır. 2001 yılında Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Biyodizel Çalışma Grubu oluşturmuştur [5].

Araştırmalar sonucunda dizel yakıtı oranla biyodizelin emisyon bakımından CO, CO₂, HC ve is parametre değerlerinde daha iyi olduğu kanıtlanmıştır. Biyodizelin çevre açısından katkıları, üretim maliyeti ve yakıt olarak dışa bağımlılığı azaltacak nitelikte var olan kaynaklarımız ile üretilbilir olması yapılacak çalışmaların önemini arttırmaktadır [5].

Kirleten öder kriterine sahip olan AB enerji politikalarında biyodizel, yakıt olarak kullanım konusunda belli hedeflerin olduğu bir biyoyakıttır. Tablo 1.1.'de 2007

yılından itibaren biyoyakıt kullanım yüzdeleri ve 2030 yılına dair hedeflenen kullanım yüzdesi görülmektedir [5].

Tablo 1.1. AB biyoyakıt kullanımı ve hedefleri [5]

Yıl	Kullanım ve Hedef Yüzdeleri
2007	%5
2010	%5,75
2020	%10
2030	%25

Uluslararası Enerji Ajansı Dünya Enerji Görünümü 2020 raporu hazırlamıştır. Rapora göre enerji arzında ilk sırayı %31,41 ile petrol almaktadır. Dünyanın CO₂ konsantrasyonunun 2020 yılında 413 ppm değerinde olduğu tespit edilmiştir. Fosil yakıtlardan kaynaklanan bu emisyon değerlerinin önlem alınmadığı takdirde 2030 yılında sera gazı etkisini arttıracak ve %39 değerine ulaşacağı tahmin edilmektedir [6].

Biyodizelin üretim miktarı son 20 yılda 17,6 milyar litre olarak kaydedilmiş, 10 yıllık süre zarfında da 42 milyar litreye ulaşacağı öngörülmektedir. AB, Brezilya, Arjantin, Malezya ve ABD'deki biyodizel üretimi dünya genelinin %93'ünü oluşturmaktadır [7]. Yenilenebilir enerji çok hızlı büyüyen bir enerji kaynağıdır. Tablo 1.2.'de dünyada birincil enerji tüketiminin yakıt payları verilmektedir.

Tablo 1.2. 2000-2035 Dünyada birincil enerji tüketiminin yakıt payları [7]

Yıllar	Petrol %	Kömür %	Doğalgaz %	Fosil Yakıtlar %	Nükleer %	Hidro %	Yenilenebilir %
2000	40	25	25	89	7	4	1
2010	39	28	28	91	6	3	2
2020	38	29	29	92	4	3	5
2035	31	26	26	85	5	6	10

Üretilen biyodizel serbest gliserol, sabun, etanol veya metanol, katalizör, serbest yağ asidi ve gliserid gibi farklı kirleticiler ihtiva etmektedir. Bu kirleticiler giderilmediği takdirde dizel motorların çalışma performansını etkileyecektir [8].

Çalışma performansını verimli hale getirmek için biyodizelin saflaştırma işleminin yapılması gerekmektedir.

Su veya zayıf asit kullanılarak yapılan saflaştırma işlemi yüksek oranda kirletici içeren bir atık su oluşumuna neden olacaktır [9]. Tablo 1.3.'de saflaştırma işleminden sonra ortaya çıkan atık suyun parametre değerleri verilmektedir.

Tablo 1.3. Saflaştırma işleminden sonra ortaya çıkan atık suyun karakterizasyonu [9]

Parametre	Toplam KOİ (mg/L)	pH	İletkenlik (µs/cm)	Toplam Askıda Katı (mg/L)	Uçucu Askıda Katı (mg/L)	Mineral Askıda Katı (mg/L)
Değer	18.362	6.7	1119	8850	8750	100

Yüksek KOİ konsantrasyonu, yağ gres içeriği ve düşük azot, fosfor konsantrasyonuna sahip atık sulardır [10]. Bu bileşenler mikrobiyal büyümeye uygun olmadığı için biyolojik arıtmayı zorlaştırır [11].

Transesterifikasyon yöntemi biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılan prosestir. Ve saflaştırma prosesi sonucu oluşan atık sular, yüksek oranda organik madde ihtiva etmektedir [12].

Son dönemde atık su arıtım yöntemi olarak alglerin kullanılması ve atık su içinde alglerin geliştirilmesi üzerinde durulmakta ve çok sayıda çalışma yapılmaktadır.

Çalışmanın amacı, alkali kataliz transesterifikasyon yöntemi ile üretilen biyodizel atık suyunun ön arıtımı olarak elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılması ve oluşan atık suda *Chlorella Vulgaris* mikroalgi biyofilm oluşumu ve kirlilik giderim parametrelerini incelemektir. Ülkemizde biyodizel üretiminin artış göstermesi ile üretim yapan tesislerin sayısının artması ve oluşan atık suların arıtılması gerekmektedir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Biyodizel Üretim Yöntemi

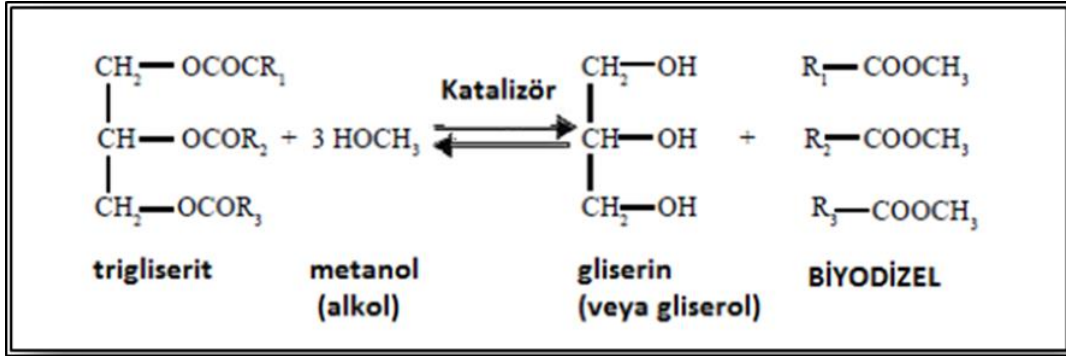
Yağların kısa zincirli bir alkol ile katalizör eşliğinde reaksiyon vermesiyle oluşan yağ asidi metil esterlerine biyodizel denir. Biyodizel üretiminde bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, kullanılmış atık kızartma yağları ve biyolojik kökenli yağlar hammadde olarak kullanılabilir [13]. Son yıllarda yapılan araştırmalarda mikroalglerin biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılmasının avantajlı olduğu kanısına varılmıştır [14]. İçerdiği yağ miktarı, yetiştirilme sırasında gerekli olan arazi alanı ve sonuçta elde edilen biyodizel verimi Tablo 2.1.'de verilmektedir.

Tablo 2.1. Biyodizel hammaddelerinin karşılaştırılması [14]

Bitki kaynağı	Tohum yağı içeriği (biyokütle içinde ağırlıkça% yağ)	Yağ verimi (Lyağ / ha yıl)	Arazi kullanımı (m ² yıl / kg biyodizel)	Biyodizel verimliliği (kg biyodizel / ha yıl)
Mısır / Mısır (Zea mays L.)	44	172	66	152
Kenevir (Cannabis sativa L.)	33	363	31	321
Soya fasulyesi (Glycine max L.)	18	636	18	562
Jatropha (Jatropha curcas L.)	28	741	15	656
Camelina (Camelina sativa L.)	42	915	12	809
Kanola / Kolza tohumu (Brassica napus L.)	41	974	12	862
Ayçiçeği (Helianthus annuus L.)	40	1070	11	946
Castor (Ricinus communis)	48	1307	9	1156
Palm yağı (Elaeis guineensis)	36	5366	2	4747
Mikroalg (düşük yağ içeriği)	30	58.700	0.2	51.927
Mikroalg (orta yağ içeriği)	50	97.800	0.1	86.515
Mikroalg (yüksek yağ içeriği)	70	136.900	0.1	121.104

Biyodizel üretiminde var olan yöntemler arasında yaygın olarak kullanılan yöntem transesterifikasyondur [15]. Transesterifikasyon reaksiyonu Şekil 2.1.'de görülmektedir.

Transesterifikasyon yönteminde alkol ile birlikte trigliseritler reaksiyona girer. Reaksiyonda asidik katalizörler, bazik katalizörler, iyon değiştirici reçineler, süper kritik sıvılar ve enzimler katalizör olarak kullanılabilir [12].



Şekil 2.1. Transesterifikasyon reaksiyonu [16]

Transesterifikasyon reaksiyonu üç tersinir dizi şeklinde ilerler ve organik çözücüler (alkoller gibi) kullanılır. Metanol ve etanol en çok tercih edilen çözücülerdir. Metanol ve etanolün diğer çözücülere kıyasla biyodizel veriminin yüksek olması, maliyetinin düşük olması avantaj sağlamaktadır [17].

Elde edilen ürünler sırasıyla metil ester ve etil ester olarak adlandırılmaktadır. Fakat yaygın olarak metanol kullanılmaktadır [15]. Katalizörler genellikle reaksiyon hızını ve verimini artırmak için kullanılır. Kullanılacak katalizör belirlenirken reaksiyon sonucunda oluşacak yan ürünler de önemlidir [18].

Transesterifikasyon reaksiyonunda yaygın olarak alkali (bazik) katalizör kullanılır [19]. Reaksiyon süresi asit katalizörüne kıyasla kısadır. Çünkü asit katalizörlü reaksiyon çok yavaş ilerler [20]. Baz katalizli transesterifikasyon reaksiyonu, asitle katalize edilen reaksiyondan yaklaşık 4000 kat daha hızlıdır. Sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit alkali homojen katalizörler olarak düşük maliyeti nedeniyle tercih edilir [21].

Enzimatik katalizör kullanımı oldukça maliyetlidir. Katalizör olmayan yöntemler de ise alkolün trigliseride molar oranı ester verimi üzerinde etkilidir [15]. Transesterifikasyon reaksiyonu için, alkolün yağa molar oranı stokiometrik olarak 3:1 olmalıdır. Reaksiyonda 3 mol yağ asidi alkil esteri (biyodizel) ve 1 mol gliserin üretilmiş olur [22]. Reaksiyonun ester verimini yükseltmek için bu oran daha yüksek olmalıdır [15]. Trigliserit ve alkol molekülleri arasındaki temasın artması ve çözünürlüğün artması için daha yüksek alkol/yağ molar oranlarının kullanılması gerekir [23].

1 mol yağın yaklaşık 885 gram olduğu kabulü yapılırsa, yaklaşık 97 gram metanol reaksiyona girecektir. Reaksiyonun sonunda yaklaşık 93 gram gliserin, 890 gram biyodizel oluşur. Alkolün yağa molar oranı arttırılırsa ürün dönüşüm oranında artış olacaktır [24].

Reaksiyon sonunda açığa çıkan gliserin santrifüjleme yapılarak ya da çöktürülerek ayrılır. Gliserin polimer, yüzey aktif madde, farmasötik, kozmetik, hayvan yemi, gıda endüstrilerinde hammadde olarak kullanılabilir. Biyodizel fazı EN 14214 Standardına uygun olarak saflaştırılarak dizel yakıt olarak kullanılmalıdır [25].

Kullanım alanındaki çeşitlilik nedeniyle endüstriyel açıdan önemlidir. Biyodizel üretimi arttıkça, yan ürün olan gliserin de artış göstereceği için gliserini değerlendirme çalışmaları çok önemlidir [26].

Biyodizel üretiminde saflaştırılma aşaması en önemli aşamadır. Üretilen biyodizel tamamen saflaştırılmazsa motorun ömrünü kısıltacaktır [27]. Saflaştırılmamış biyodizel metanol, serbest yağ asitleri, serbest gliserin, sabun, metal iyonları katalizör, su ve gliseridler gibi bazı safsızlıklar içerir [12]. Tablo 2.2.'de ham biyodizel de bulunan safsızlıklar ve etkileri verilmektedir.

Tablo 2.2. Ham biyodizeldeki safsızlıklar ve etkileri [12]

SAFSIZLIKLAR	ETKİSİ
Serbest yağ asitleri	Korozyon
Su	Hidroliz (yağ asidi teşekkülü) Korozyon Bakteriyel büyüme (filtre blokajı)
Metanol	Yoğunluk ve viskozitenin düşmesi Alevlenme noktasının düşmesi Al ve Zn parçaların korozyonu
Gliseridler	Yüksek viskozite Enjektörlerde birikme Kristallenme
Metaller (sabun ve katalizör)	Enjektörlerde birikme Filtre blokajı (sülfatlı küller) Motorda güç kaybı
Gliserin	Çökme problemleri Emisyonda aldehit ve akreloin ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$) oluşumu

2.1.1. Biyodizel üretilmesi ve atık su arıtımı

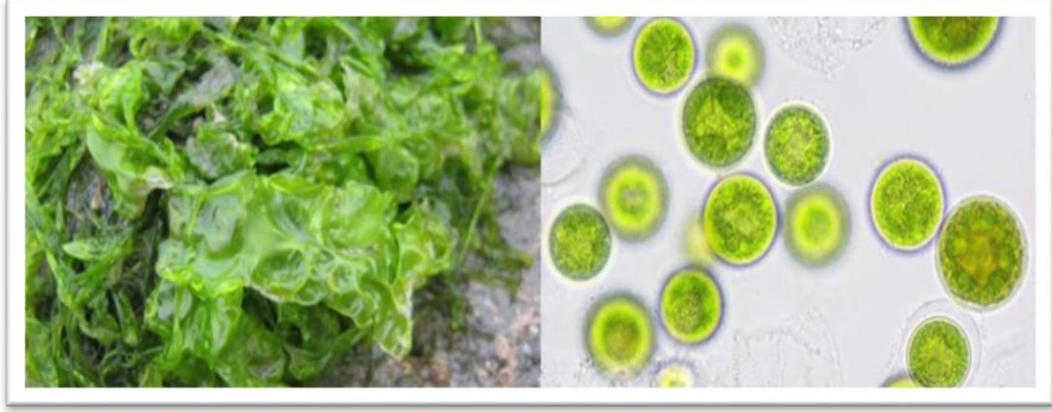
Deneylerde kullanılacak olan biyodizel atık suyu laboratuvarında üretilmiştir. Deneyler için atık su elde etmek amacıyla biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir.

Biyodizelin saflaştırılması için ıslak ve kuru temizleme yöntemleri genellikle tercih edilen yöntemlerdir. En sık kullanılan yöntem ıslak temizleme yöntemidir [28]. Islak temizleme yöntemi, etkili bir yöntemdir ancak arıtılması gereken çok miktarda atık su üretir [29]. Saflaştırma yöntemleri verim açısından karşılaştırılır ve öyle tercih edilir [25].

2.2. Algler

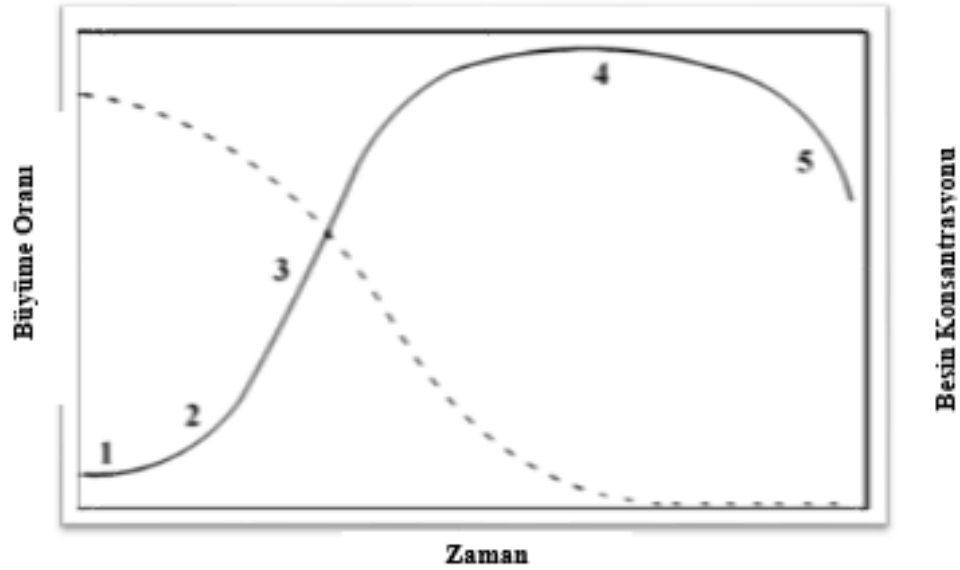
Algler, dünyadaki fotosentetik yapıya sahip en eski mikroorganizmalardır. Yeryüzünde her koşul ve ortamda bulunabilmelerine rağmen % 70'i sularda bulunur. Suyun aşırı tuzlu olması yüksek ya da düşük sıcaklıkta olması yaşamaları için engel oluşturmaz. Işık yoğunluğunun düşük, basıncın yüksek olduğu göl veya denizlerde yaşayabilirler [30].

Yaklaşık 30.000 çalışılmış alg türü olmasına rağmen 50.000'den fazla türün var olduğu düşünülmektedir [14]. Algler, klorofil içeren basit organizmalardır. Tek hücreli veya çok hücreli olabilirler. Boyutları 3-10 μ ile 70 m arasında değişebilir [31].



Şekil 2.2. Makroalg-Mikroalg görünümü [32]

Alglerde en çok görülen üreme vejetatif üremedir. Eşeyli veya eşeysiz üremenin görüldüğü alglerde vardır. Bazı alg türlerinde koloni halinde büyüyen algler daha sonra bölünürler [30]. Şekil 2.3.'de zamana bağlı alg büyüme hızı ve besin konsantrasyonundaki değişim görülmektedir.



Şekil 2.3. Mikroalg kültürü (düz çizgi) ve besin konsantrasyonunda (kesik çizgi) alg büyüme hızının gösterimi [14]

Alglerin bir kısmı fotoototrof olarak büyüyebilirler, klorofilleri sayesinde ışık enerjisini kullanarak organik madde sentezi yaparlar ve ışıkla birlikte CO₂ özümlemesi ile besin üretebilirler. Algler, boyutlarına göre makroalgler ve mikroalgler olarak iki ana kategoriye ayrılır [32]. Tablo 2.3.' de makroalg ve mikroalg arasındaki farklar verilmektedir.

Tablo 2.3. Makroalg ve mikroalg arasındaki farklar [32]

Parametre	Boy	Fiziksel Yapı	Enerji Yoğunluğu	Biyokütle Verimi	Yetiştirme	Hasat	Yağ Verimi
Makroalg	60 metreye kadar ulaşabilir.	Bir sap ve bir ayaktan oluşur.	Orta	Orta	Sulu doğal ortamlarda kültürlenir.	Kolay	Az ya da orta miktarda lipit üretir.
Mikroalg	Çok küçük organizmalardır. (+/-50µm)	Kökleri ve yaprakları yoktur.	Yüksek	Yüksek	Fotobiyoreaktörler veya açık havuzlarda kültürlenir.	Zor	Nispeten yüksek miktarda lipit üretir.

Makroalgler 1-2 cm ile 50 m'ye kadar değişen aralıkta boyutlara sahip canlılardır [33]. Çok hücreli yapıya sahip olan makroalglerin büyüme evreleri komplekstir. Deniz ortamında sert bir yüzeye yapışarak tüm yapılarını tamamlarlar [32].

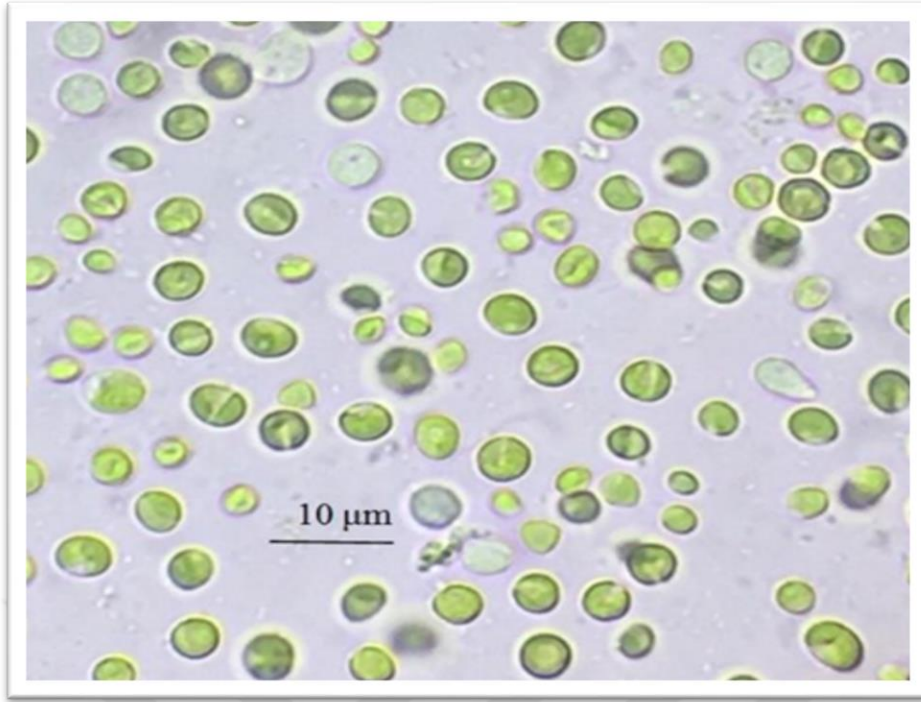
Mikroalgler “Mavi-yeşil algler (Cyanophyta)” olarak gruplandırılır. Bulundurduğu pigmentlere ve kamçı taşımalarına göre; Kırmızı algler (Rhodophyta), Kahverengi algler (Phaeophyta), Yeşil algler (Chlorophyta), Diyatomeleler (Chrysophyta) ve Kamçılı algler (Flagellata) şeklinde gruplara ayrılırlar. Mikroalgler fotosentetik olan ve çoğunlukla suda yaşayan organizmalar için kullanılan genel bir terimdir [30].

Mikroalgler tek hücreli veya basit çok hücreli yapıya sahiptirler. Suyun hareketiyle yer değiştirebilirler [33]. Ekstrem şartlarda yaşayabilir ve yeterli düzeydeki havalandırma ve gerekli ek besin takviyesi ile hızla büyüyebilir ve çoğalabilirler. Bazı mikroalglerin lipit biriktirebilme özellikleri sayesinde içerdikleri lipit oranı % 1 ila % 70 oranında değişebilir [34]. Mikroalgler ışık enerjisiyle birlikte CO₂'yi çeşitli yemlere, gıdalara, biyoyakıtlara, vb. ürünlere dönüştürürler [35].

2.3. Chlorella Vulgaris ve Morfolojisi

Chlorophyta'nın tek hücreli temsilcileri arasında en dikkat çekici tür olan Chlorella Vulgaris, boyut olarak 2 ile 10 µm arasında değişen, hücre duvarına sahip, küre/elips şekilli, hareketsiz, kadeh şeklinde tek bir kloroplast ile tek bir prenoide sahip olan tek hücreli mikroalgdir [36].

Şekil 2.4.'de Chlorella Vulgaris mikroskop görüntüsü görölmektedir.



Şekil 2.4. Chlorella Vulgaris [37]

Chlorella 2,5 milyar yıldır var olduğu bilinen en eski canlılardan biri olarak kabul edilir. Genetik olarak çok farklılaşma görülmemiştir [38].

1890 yılında Martinus Willem Beijerinck tarafından keşfedilen Chlorella, ismini yunanca yeşil anlamına gelen chloros ve mikroskopik boyutundan dolayı latin eki elladan almaktadır [36]. 1900'lü yıllarda algler üretilmiş, 1960 yılında Japonya'da Chlorella üretimi ticari olarak başlamış ve 1980 yılında Asya'da aylık 1 ton mikrolag üretilmiştir [39].

Hızlı büyüme oranları, çevresel strese gösterdikleri uyum yetenekleri nedeniyle çok sayıda uygulamada tercih edilirler. Chlorella alglerin en büyük grubu olarak bilinen yeşil algler grubundandır [40].

Chlorella Vulgaris hızlı büyüme oranı ve yüksek lipid içeriği nedeniyle ticari biyoyakıt ve gıda üretimi için alternatif bir kaynaktır. Chlorella Vulgaris'in dört farklı yetiştirme yöntemi vardır: fotoototrofik, heterotrofik, miksotrofik ve fotoheterotrofik [41].

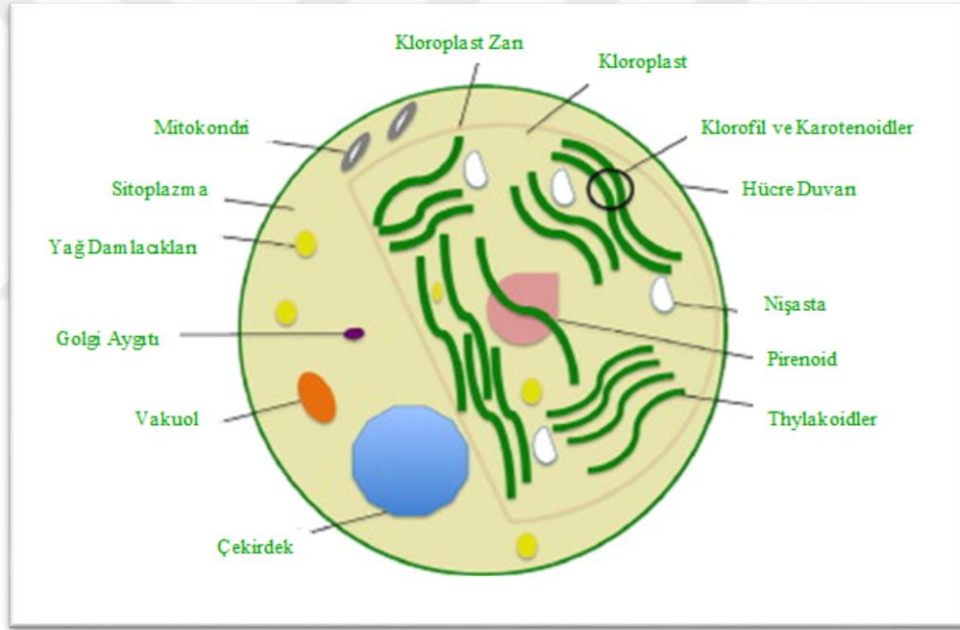
Chlorella Vulgaris, küresel bir hücre olup 5-10 µm çapındadır [36, 42]. Chlorella hareketsiz olan tek hücreli alglerlerdendir. Hareketsiz algler suyun hareketleri yardımıyla yayılım gösterirler [43]. Chlorella Vulgaris'in protein içeriği % 42-60

oranında değişebilmektedir [44]. Bilinen en yüksek klorofil kaynağıdır [45]. Klorofil içerdiği için fotosentez yapabilir [46].

Yeşil algler klorofil-a ve klorofil -b içermektedir [47]. Protein, amino asitler, nükleik asitler (RNA, DNA), esansiyel yağ asitleri, vitaminler, mineraller, enzimler ve karotenoidler açısından zengindir [48]. Yüksek oksidasyon kapasitesine sahiptir [46]. Aynı zamanda demir, iyot, çinko, magnezyum, fosfor ve kalsiyum içerir [45]. Azot eksikliği olduğunda karotenoidler kloroplastın üzerinde birikir. Bu birikim sonunda algler turuncu-kırmızı renk alırlar [47].

Hücre boyutu ve şekli, büyük ölçüde gelişim aşamasına, ortamın besin bileşimine ve çevresel faktörlere bağlı olarak bazen değişebilir [36].

Şekil 2.5.'de *Chlorella Vulgaris* organellerinin şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.5. *Chlorella Vulgaris* organellerinin şematik gösterimi [36]

2.3.1. Organeller

2.3.1.1. Hücre çeperi

Hücre çeperi, hücreyi dış etkenlerden koruyarak zararlı madde girişini engelleyip hücre bütünlüğünü sağlar. Hücre çeperi dayanıklı ve sert bir yapıya sahiptir. Kalınlığı her büyüme evresinde değişir. Gelişimin erken aşamalarında hücre duvarı kırılmalıdır ve yaklaşık 2 nm kalınlığında tek bir katmandan oluşur. Olgunlaşma evresinde kalınlık 17-21 nm'e kadar ulaşır [36].

Büyüme faktörleri ve çevresel etkiler nedeniyle değişebilen hücre çeperi kalınlığı olgunlaşma evresinde sabit kalır [49]. Eğer hücrelerin gelişebilmesi için şartlar uygun değilse fizyolojik bir takım sinyaller hücre duvarını güçlendirerek hücrenin hayatta kalmasını sağlayabilir [50]. Hücre duvarının polisakkarit bileşimi, galaktoz fukoz ve galaktoz ksiloz veya mannoz fukoz, gibi farklı şekerlerin birleşiminden oluşur. Bu hücre duvarının dinamik olmasını sağlar [51].

2.3.1.2. Sitoplazma

Hücre zarı içinde kalan su, çözünebilir protein ve minerallerden oluşan jelimsi bir yapıdır. Sitoplazma da çekirdek, kloroplast, mitokondri golgi gövdesi ve vakuoller gibi organeller bulunur [36].

2.3.1.3. Mitokondri

Mitokondrinin çift katmanlı bir zarı vardır. İç zar fosfolipitlere nazaran 3 kat daha fazla proteinden oluşmaktadır. Dış zar eşit oranlarda protein ve fosfolipitlerden oluşur. Dış zar tüm organelleri çevrelerken iç zar matrisi çevreler [36].

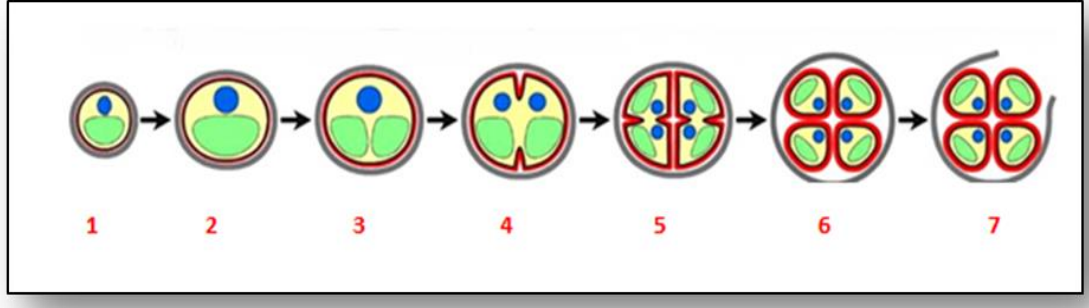
2.3.1.4. Kloroplast

Chlorella Vulgaris çift zarlı kloroplasta sahiptir ve bu zar fosfolipitlerden oluşmaktadır. İç zar ise protein taşınmasında görev alır. Dış zar metabolit ve iyonlar için geçirgendir [36]. Azot stresi esnasında yağ, olumsuz koşullarda da nişasta moleküllerini, kloroplast ve sitoplazmada biriktirmektedir [52].

2.3.2. Üreme şekli

Chlorella Vulgaris eşeysiz üreme olan otosporülasyon ile en yüksek büyüme hızına sahip olan bir alg türüdür. *Chlorella Vulgaris* hareketsizdir. Ana hücrenin yavru hücreye bölünmesiyle ya da 2-32 otospor üretimi ile çoğalmaktadır. Ana hücrenin hücre duvarında kendi hücre duvarlarına sahip dört yavru hücre oluşturulur ve bu yeni oluşan hücreler olgunlaştıktan sonra ana hücre duvarı parçalanır. Şekilde de görüldüğü üzere bu, zamanla olgunlaşan otosporlar ana hücrenin hücre duvarını patlatır. Ana hücrelerin geri kalan parçaları, oluşan hücreler tarafından besin olarak kullanılır [36, 51, 53]. *Chlorella* hücreleri büyüme dönemlerinde %5 klorofil, %50 protein ve çok fazla vitamin içerirler [47].

Şekil 2.6.'da *Chlorella Vulgaris* yavru hücre oluşumlarının şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.6. Chlorella Vulgaris’de yavru hücre duvarı oluşum aşamaları: 1) ilk büyüme evresi; 2) son büyüme evresi; 3) kloroplastın bölünme evresi 4) protoplastın ilk bölünme evresi; 5) protoplast son bölünme evresi 6) yavru hücre olgunlaşma evresi 7)üreme aşaması [36]

2.4. Mikroalglerin Büyümesine Etki Eden Parametreler

Mikroalglerde var olan yapıların (pigment, lipit, protein vb.) cinsi, miktarı ve büyüme hızları birtakım fiziksel ve kimyasal faktörlere bağlıdır. Bu faktörler; karbon, azot, fosfor, ışık, sıcaklık, pH ve iz elementlerdir [54].

Bazı önemli parametreler Tablo 2.4.’de verilmektedir.

Tablo 2.4. Mikroalg üretimine etki eden parametreler için optimum değerler [55]

Parametreler	Aralık	Optimum
Sıcaklık (°C)	16-40	18-24
Tuzluluk (g/l)	12-40	20-24
Işık yoğunluğu (lux)	1000-10000	2500-5000
Fotoperiyot (gündüz/gece saat)	-	16:8 (min) 24:0 (max)
pH	7-9	8.2-8.7

2.4.1. Besin

Mikroalglerin yapılarında yaklaşık olarak %50 karbon, %10 azot ve %2 fosfor bulunur. Büyüme ve gelişme için bu besinleri kullanırlar [40].

Mikroalgal büyüme ortamında azot ve fosfor tükendiğinde, hücresel bölünmede bir düşüş yaşanır [56]. Alglerin gelişebilmesi için seçilen ortamın ihtiyaç duyduğu tüm temel besinleri içermesi gerekir. Karbon ilavesi için karbondioksit gibi inorganik bileşikler ya da pepton ve asetik asit gibi organik bileşikler kullanılabilir [51]. Alg biyokütle içeriğinin %10'dan fazlasını azot oluşturur. Azot alglerin yapısını ve metabolik faaliyetlerini etkiler [57].

ATP, ADP, nükleik asitler, proteinler, amino asitler, enzimler ve klorofil azot içerirler [58]. Azot eksikliği, karotenoidlerin artmasına, klorofilin azalmasına sebep olabilir. Mikroalgler azot kaynağı olarak sırasıyla amonyum, üre, nitrat ve nitriti kullanırlar. Fosfor mikroalglerin büyüebilmesi ve metabolik aktivitelerin gerçekleştirilebilmesi için gereklidir. Fotosentez ve solunum süreçlerinde önemli rol oynayan fosfor aynı zamanda enerji aktarımı, hücrelerin sinyal akışında da önemli bir faktördür.

Yapılan gözlemler sonucunda fosfor konsantrasyonu ile lipit içeriği arasında ters orantı ilişkisi olduğu, fosfor konsantrasyonu azaldıkça lipit içeriğinin arttığı görülmüştür [40]. Algler en yararlı fosfor kaynağı, kültür ortamındaki ortofosfattır [51].

2.4.2. Işık

Işık, alglerin fotosentetik reaksiyonunun enerji kaynağıdır. Daha derin katmanda bulunan hücrelere nüfuz etmek için ışık yoğunluğu artırılmalıdır [59].

Yüksek ışık yoğunluğu fotoinhibisyona neden olur. Bu durumda ışık yoğunluğu, spektral kalite ve fotoperiyot çok önemlidir. Absorbe edilen fazla foton aynı zamanda mikroalglerde ısınmaya neden olduğundan fotosentetik verim düşer [60]. Yetersiz ışık girişi, mikroalglerin büyümesini sınırlayabilir. Uygun dalga boyu ve belirli yoğunluktaki ışık mikroalglerin fotosentezini başlatacak ve ışık yoğunluğunun artmasına bağlı olarak fotosentez de artacaktır [39].

Absorbe edilen dalga boyu mikroalg türüne göre farklılık göstermektedir. Genel olarak 400-700 nm dalga boyundaki ışığı kullanabilirler. Yeşil mikroalgler 450-475 nm ve 630-675 nm arasındaki ışık enerjisini klorofil pigmentleriyle fotosentez sırasında absorbe ederler. Aydınlatma düzeyi mikroalglerin hücre gelişimini ve büyüme hızını etkilediği gibi lipit üretimini de etkilemektedir [61].

Fotosentetik organizmalar için ışık miktarı ve büyüme hızı doğru orantılıdır. Doygunluk seviyesine ulaştıktan sonra hücreler ürettikleri ısıyı serbest bırakmaya başlarlar. Bu durum devam ederse, bu kadar büyük miktarda enerji üretilmesi nedeniyle fotoinhibisyon meydana gelebilir. Günlük aydınlatma süresi en az 18 saat olmalıdır [57].

Alglerin fotoperiyoda, ışık şiddetine karşı verdiği tepkiler sahip oldukları morfolojik ve fizyolojik özelliklere bağlıdır.

Chang ve arkadaşları *Chlorella* gelişiminin yüksek ve düşük ışık yoğunluğu ($180\mu\text{molm}^{-2}\text{ s}^{-1}$, $70\mu\text{molm}^{-2}\text{ s}^{-1}$) altında azaldığını ve en iyi gelişmenin $120\mu\text{molm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ışık yoğunluğu altında olduğunu tespit etmişlerdir [62]. Koyu ışık ve yetersiz aydınlatma *Chlorella Vulgaris* kültürünün büyüme hızını yavaşlatır [56].

2.4.3. Sıcaklık

Alglerde meydana gelen fiziksel ve biyokimyasal reaksiyonların hızlarının ayarlanmasında sıcaklık etkilidir [58].

Bazı mikroalg türleri 16°C ila 27°C sıcaklıklara dayanabilir. 16°C 'nin altındaki sıcaklıklarda yavaş büyüme görülürken, 35°C 'nin üzerindeki sıcaklıklar belirli türler için ölümcüldür [63]. $25-30^{\circ}\text{C}$ 'de büyüyen *Chlorella*, bu sıcaklıkta daha yüksek biyokimyasal içeriğe sahip olur [56].

Yapılan bir çalışmada sıcaklık 30°C 'yi aştığında *Chlorella Vulgaris* hücrelerinde büyüme hızı giderek düşmüş 38°C de ise büyüme aniden durmuş ve hücrelerin yeşilden kahverengiye renk değiştirmesiyle öldüğü tespit edilmiştir [64]. Sıcaklık ayrıca mikroalglerin kimyasal bileşimini etkiler. Sıcaklığın hücresel solunum ile ilişkisi vardır. Sıcaklık yükseldiğinde solunum hızı artar ve solunum artışı ile biyokütle kaybı meydana gelir [57].

2.4.4. pH ve iz elementler

Mikroalgler, pH değişikliklerine duyarlı organizmalardır. pH, mikroalglerin büyümesini etkiler. Fakat pH türlere ve büyüme koşullarına büyük ölçüde bağlıdır. Bu nedenle tüm mikroalgler için genel bir optimum pH değeri oluşturmak güçtür [65].

Birçok mikroalgin gelişiminde pH değeri 10-11 civarı ve üzerindeyse durur. Çoğu mikroalg için pH aralığı 7 ila 9'dur. Ancak bazı türler daha asidik / alkali ortamlarda yaşayabilirler [66].

Mikroalg hücreleri uygun pH'ın ayarlanamaması durumunda parçalanır ve hücre içeriği ortama geçmiş olur. Havalandırma yapılarak bu sorun çözülebilir. Aşırı yoğun kültürlerde pH zamanla artar ve CO_2 eklemeleriyle denge sağlanabilir [57]. Karbondioksit suyla reaksiyona girer ve karbonik asit oluşturur. Bu şekilde ortamın pH'ı düşürülmüş olur [39]. *Chlorella* için optimum büyüme pH'ı 7.0 ile 8.5 arasında olmalıdır [56].

Alg beslenmesinde iz elementleri enzim reaksiyonlarına katılır. Mg, Ca, Na, Fe, S ve K gibi birçok besin maddesi ve Cu, Zn Mn, Mo ve B gibi iz elementler gereklidir [51].

2.5. Mikroalg Üretim Sistemleri

Gelecekteki en önemli biyoteknoloji kaynağı olarak görülen mikroalglerin üretimi de önem kazanmaktadır. Beijerinck tarafından 1890 yılında ilk defa *Chlorella Vulgaris* üretimi yapılmıştır [67].

Yapılarında karbonhidrat, yağ ve protein bulunan hem suda hem de kara ekosistemlerinde yaşamsal faaliyetlerinin devam ettirebilen mikroalgler biyoyakıt üretimi için potansiyel bir hammadde kaynağı olarak görülmektedir. Mikroalglerin lipit içeriği biyoyakıt üretiminde en önemli kaynak olarak görülürken, protein ve karbonhidrat içerikleri de farklı biyoyakıt türlerinin üretiminde kaynak olarak kullanılabilmektedir [68].

Mikroalglerin üretimini etkileyen önemli parametreler vardır. Su, karbondioksit, inorganik maddeler ve ışık mikroalglerin gelişimi için gereklidir. Her alg türü için gerekli olan bazı optimum parametre değerleri vardır [67].

Mikroalg yetiştiriciliğinde ticari olarak bakıldığında az maliyet ile yoğun alg üretimi gerçekleştirmek istenen sonuçtur [69].

2.5.1. Açık kültür sistemleri

Bu sistemler, göller, lagünler, göletler kanallar, konteyner ve farklı malzemeden üretilen tanklar olarak sınıflandırılır [69,70]. Açık kültür sistemleri maliyet açısından uygundur. Arazi kullanım maliyeti, yeterli su bulunmaması ve olası iklimsel sorunlar dezavantajlarıdır [71].

Büyük ölçekli üretim yapılacaksa açık sistemler tercih edilir. Açık mikroalg üretim sistemlerinde alg kültürleri çevresel etkilerle karşı karşıyadır. Açık havuz sistemlerinde büyük bir alana ihtiyaç vardır [67]. Açık sistemlerde buharlaşma sonucu su kaybı meydana gelir. CO₂'yi kullanamayan mikroalglerin biyokütle verimi düşer [72].

Açık sistemlerde sürekli dalgalanma gösteren sıcaklık kontrolü zordur. Ayrıca pH, ışık yoğunluğu da biyokütle verimini etkiler [68]. Açık havuz sistemlerinde var olan kontaminasyon riskleri üretilen biyokütlenin farklı endüstrilerde kullanımını

sınırlamaktadır. Özellikle ilaç ve kozmetik sanayinde hammadde olarak kullanılabilecek mikroalglerin kirlilik endişesi bulunmamalıdır [73].

Farklı şekil ve boyutlarda açık mikroalg üretim sistem tasarımları bulunmaktadır [74]. Açık mikroalg yetiştirme sistemleri arasında karıştırma pedallı yarış pisti havuzları çok tercih edilir. Mikroalglerin bir araya gelerek floklar halinde çökmesini engelleyen pedal sistemi bulunan havuzlar sığ havuzlardır. Dairesel havuzlar en eski sistemlerdir. Derinliği ise 30-70 cm'dir. Karıştırma işlemi bir pedal yardımıyla yapılır. Büyük ölçekli üretim yapılacaksa kullanılır [70]. Şekil 2.7.'de açık kültür sistem örneği görülmektedir.



Şekil 2.7. Açık kültür sistemleri [75]

2.5.2. Kapalı kültür sistemleri

Kapalı sistemler, açık havuz sistemlerinin dezavantajlarını ortadan kaldırmak için tasarlanmış sistemlerdir. Çok sayıda farklı alg kültürü üretimi için tercih edilirler. Kısa sürede hasat edilir. Kirlenme oranı düşüktür. Ancak inşası açık sistemlerden çok daha pahalıdır [76]. Kapalı kültür sistemleri açık kültür sistemlerine kıyasla oldukça maliyetlidir [77].

Fakat fotobiyoreaktörler, ortam şartlarının kontrol edilebilir olması sebebiyle açık sistemlere göre daha avantajlıdır. Su ve CO₂ kaybını da en aza indiren bu sistemler küçük alanlarda verimli üretim sağlayabilir. Farklı mikroalglerin yetiştirilmesi için optimum koşulların sağlanabildiği kapalı sistemlerde kirlilik oluşumu azdır. Kapalı sistemlerde sıcaklık ve ışık dalgalanmalarının önüne geçilmektedir [68].

Kapalı kültür sistemleri belli ölçülerde tasarlandığından dolayı genişletmek kolay değildir. Yapay ışık altında üretim yapıldığından güneş enerjisinden faydalanan açık sistemlerden enerji maliyeti olarak da yüksektir [77]. Kapalı sistemlerde amaç

mikroalg hücrelerine ulaşan ışık miktarını arttırmaktır [72]. Fotobiyoreaktörler açık havuz sistemlerinden daha yüksek verim sağlar. Verimli olması kullanılan teknolojinin doğruluğunu kanıtlar niteliktedir [78].

2.5.2.1. Geniş torbalar ve polyester konteynerlerde üretim

Bu konteynerlerde direkt güneş ışığı kullanılarak mikroalg üretimi sağlanabilir. Her mevsimde bu şartlarda beklenen üretim yapılamayacağından verimli değildir [75].

Plastik torba tipi fotobiyoreaktörlerde yerçekimi kuvvetine direnç gösteremeyen torbaların kurulma şekilleri bozulabilir ve sızıntılar meydana gelebilir. Bu sorundan dolayı ekonomik değillerdir [68]. Şekil 2.8.'de geniş torbalarda, Şekil 2.9.'da ise polyester tanklarda üretim görülmektedir.



Şekil 2.8. Geniş torbalarda üretim [75]



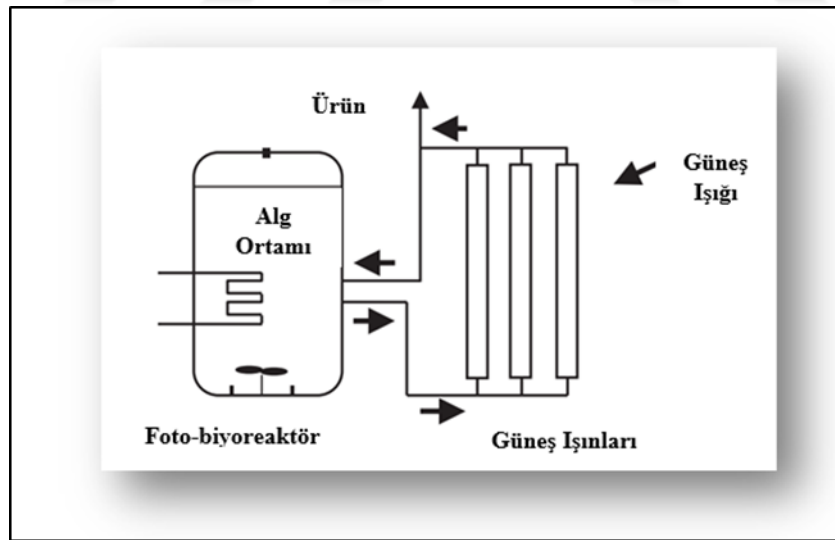
Şekil 2.9. Polyester tanklarda üretim [75]

2.5.2.2. Tübüler fotobiyoreaktörlerde üretim

Tübüler fotobiyoreaktörler, biyokütle veriminin yüksek olması ve hasat işlemlerinin kolay olması sebebiyle çok tercih edilen sistemlerdir. Gösterildiği gibi tübüler fotobiyoreaktörler, yüksek biyokütle verdikleri ve kısa hasat sürelerine sahip oldukları için en yaygın olarak kullanılanlardır ve en umut verici olarak kabul edilirler [76].

Tübüler fotobiyoreaktörler, boru çapları 10 cm'den küçük olacak şekilde şeffaf malzemeden üretilmektedir. Tübüler fotobiyoreaktörlerde besleme tankı bulunur. Besin takviyesi, CO₂ ve hava bu tank sayesinde sisteme verilir. Bu sistemler geniş yüzey alanlarına sahip olduğu için mikroalglerin daha fazla güneş ışığına maruz kalmasına neden olur. Çalışma prensibi ise bir pompa ile türbülanslı akış sağlanır [70]. Genellikle birbirine paralel veya üst üste düz şekilde yerleştirilir [71].

Akış sayesinde mikroalglerin çökmesi önlenir. Gaz alışverişi sağlanır. Besin dağılımı ve ışığın her hücreye eşit dağılımı sağlanır. Bu sistemde boruların boyut ve hacminin artması ile eş zamanlı olarak ışık ve CO₂ tüketimi artacak ve oksijen birikimi gerçekleşecektir. Aşırı oksijen birikimi, hücrelerin reaktörün tepesinde köpürmesine ve alg hücrelerinin fotooksidasyon nedeniyle renklerini kaybetmesine neden olur [75]. Şekil 2.10.'da tübüler yatay tip fotobiyoreaktör görülmektedir.



Şekil 2.10. Tübüler yatay tip fotobiyoreaktör [71]

2.5.2.3. Levha şeklindeki fotobiyoreaktörlerde üretim

Düz levha fotobiyoreaktörün başka bir modelidir. Bu tip fotobiyoreaktörün temel prensibi ince, şeffaf tüpün iç çapı daraltılmıştır ve düz levha şeklindeki modellerdir. Bu tür reaktörler tamamen şeffaf plegsiglas cam veya şeffaf plastik camdır [75].

Plaka reaktörler dikey veya eğimli tasarlanmıştır. Geniş yüzey alanı sayesinde mikroalglerin fotosentetik aktiviteleri artar. Plaka fotobiyoreaktörler, dikdörtgen şeklindedir. Geniş yüzey alanına sahip olan bu fotobiyoreaktörler şeffaf olarak üretilir. Maliyeti düşük olan fotobiyoreaktörlerin temizlenmesi kolay ve açık hava ya da kapalı ortam da tercih edilebilecek bir sistemdir. Kapalı plaka fotobiyoreaktörler hava kabarcıkları ile karışmaktadır [70,74].

Taşıyabilir olması ve yatırım maliyetinin az olması sebebiyle diğer sistemlerin önüne geçer [68]. Düz plakalı fotobiyoreaktörler, fotosentetik verimlilik nedeniyle alg kültürleri için uygundur. [73]. Şekil 2.11.' de cam tip düz plaka fotobiyoreaktör görülmektedir.



Şekil 2.11. Cam tip düz plaka fotobiyoreaktör [75]

2.5.2.4. Biocoil tip fotobiyoreaktörlerde üretim

Biocoil reaktör, küçük çaplı şeffaf plastik borulardan yapılmış ve paslanmaz çelik bir kule etrafında tasarlanmış tüplü bir fotobiyoreaktördür. Biocoil reaktörde eşit bir karışım sağlanarak alglerin boru iç yüzeyine yapışması engellenir. Bu tür bir fotobiyoreaktörün taşınması kolaydır ve işçiliği en aza indirir fakat her alg türü için uygun değildir [75]. Şekil 2.12.'de biocoil tip fotobiyoreaktörlere örnek verilmiştir.



Şekil 2.12. Biocoil tip fotobiyoreaktör [75]

2.5.2.5. Sütun fotobiyoreaktörlerde üretim

Dikey kolonlar en çok iç mekân uygulamaları için kullanılır. Maliyeti düşük işletimi kolaydır. Dikey kolon alt kısımdan havalandırılır. Silindirin ortasında yaklaşık 20 cm çapında karanlık bir alan oluşur. Üretkenliği artırmak için sütun içeriden aydınlatılır. Büyüme şartlarının kontrol edilebilir olması ve karıştırma açısından verimli fotobiyoreaktörlerdir [73,75]. Şekil 2.13.'de sütun fotobiyoreaktörlere örnek verilmiştir.



Şekil 2.13. Sütun fotobiyoreaktörler [75]

2.5.3. Dış mekân ve iç mekân yönteminin karşılaştırılması

Mikroalgal biyokütle üretimi için kullanılan sistemler açık ve kapalı sistemler olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sistemlerin avantaj ve dezavantajları vardır [78]. Tablo 2.5.'de açık ve kapalı mikroalg yönteminin karşılaştırması verilmektedir.

Tablo 2.5. Mikroalg yetiştirme yöntemlerinin karşılaştırılması [78]

Faktörler	Açık Sistemler	Kapalı Sistemler
Gerekli alan	Yüksek	Düşük
Su kaybı	Çok yüksek	Düşük
CO ₂ kaybı	Gölet derinliğine bağlı olarak yüksek	Düşük
Oksijen konsantrasyonu	Sürekli spontan gaz çıkışı nedeniyle düşük	Oluşan birikme, gaz değişim cihazı gerektirir
Sıcaklık	Oldukça değişken	Gerekli soğutma
Kesme	Düşük	Yüksek
Temizlik	Yok	Duvar büyümesi ve kir nedeniyle gereklidir
Bulaşma	Yüksek	Yok
Buharlaşma	Yüksek	Buharlaşma yok
Biyokütle kalitesi	Değişken	Tekrarlanabilir
Hasat maliyeti	Yüksek	Daha düşük
Mikrobiyoloji güvenliği	Yok	UV
Otomatik soğutma sistemi	Yok	Dahili
Otomatik ısıtma sistemi	Yok	Dahili
Hava pompası	Dahili	Dahili
Enerji gereksinimi (W)	4000	1800

2.6. Mikroalglerin Atık Su Arıtımında Kullanımı

Canlı mikroorganizmaların kirletici maddeleri biriktirme ve bozma yetenekleri modern biyoteknolojik yöntemler ile bir takım ekolojik sorunları çözme noktasında yeni fikirler ortaya çıkarmıştır [79]. Son zamanlarda mikroalg ile arıtma sistemlerinin farklı atık su türlerinde geliştirilmek üzere denenmesi sürdürülebilir arıtma açısından önemli bir yere sahiptir [80].

Mikroalglerin gelişim sürecinde mikro besin olarak ağır metallere ihtiyaç duyması, yapıları ve hücresel aktiviteleri için azot ve fosfora ihtiyaç duymaları inorganik besin alımı açısından önemlidir [81].

Mikroalg tabanlı atık su arıtma sistemleri atık sularındaki besin giderimi konusunda ciddi verim sağlarken biyokütle üretimi de sağlamaktadır. Elde edilen biyokütle ile mikroalg bazlı biyoyakıt çalışmaları da entegre bir şekilde yürütülebilir. Ve her iki işlem için maliyetlerinin dengeleneceği söylenebilir [82,83].

Mikroalgler ile atık su arıtım teknolojileri sayesinde atık sular da ki inorganik bileşikler CO₂ ve ağır metallerin giderimi yapılabilir. CO₂' yi kimyasal maddeye ve yakıt ürünlerine herhangi bir kirliliğe neden olmadan dönüştürür. Sera gazı emisyonlarını azaltır. Algler büyümek için N, P ve bazı mikro besin olarak ağır metalleri kullandığı için inorganik gideriminde oldukça başarılıdır. Atık suların arıtımı için mikroalglerin kullanımı ile atık sudan ciddi oranda azot fosfor giderimi yapılır.

Çözünmüş oksijen içeriği korunur. Atık sudaki patojen ve dışkı bakterileri azaltılır [81].

Besin maddelerinin atık sudan ayrılması mikroalglerin alım mekanizmasıyla ilgili olup hücre içine bileşenleri almasıyla gerçekleşir. Atık su arıtımında kullanılacak mikroalg türü için optimum koşullar sağladığı takdirde işletme maliyeti düşük olacak, üretilen biyokütlenin endüstriyel ve ticari alanlarda kullanımı mümkün olabilecektir. Aynı zamanda algler tarafından üretilen oksijen heterotrofik bakteriler tarafından kullanılıp aerobik biyolojik arıtmaya da katkıda bulunacaktır [80].

Ayrıca atık sular da büyüyen alglerin geleneksel sistemlere oranla daha fazla büyüme gösterdiğini ve atık su giderim veriminin daha fazla olduğunu göstermektedir [84].

Atık su kullanılarak yetiştirilen mikroalgler var olan inorganik karbonu kullanır ve büyüyüp gelişebilmek için N ve P bileşenlerini absorplarlar. Bu şekilde atık suyun kirleticiliği azaltılmış olur [83].

2.6.1. Mikroalgal biyofilmler

Hücre dışı polimerik maddelerle (EPS) oluşan, katı yüzeylerde büyüyen karmaşık mikroorganizma topluluklarına biyofilm denir [85].

Biyofilmler, her sıvı-katı ara yüzde bulunabilir ve ekosistem için hayati bir öneme sahiptirler. Ekosistemdeki besin hareketlerine ve enerji akışına ciddi oranda katkı sağlarlar. Bu biyofilmler, tamamen neme doymuş, yeteri kadar aydınlatılmış ve mikroorganizmalar için besin sağlayabilen ortamlarda bulunabilirler. Aynı zamanda mikroorganizmaların biyofilm oluşturarak büyümeleri olumsuz koşullarda hayatta kalmalarını sağlar [86].

Algler kökleri, gövdeleri ve yaprakları olmayan klorofil içeren tek veya çok hücreli organizmalardır [85]. Algal biyofilmler nem, besin ve ışıklı yüzeylerde koloni oluşturan toplulukları ifade ederler. Alg biyofilmleri, ekstraselüler polimerik maddelerden oluşan bir matris tarafından bir arada tutulan karmaşık, oldukça üretken ekosistemlerdir [87].

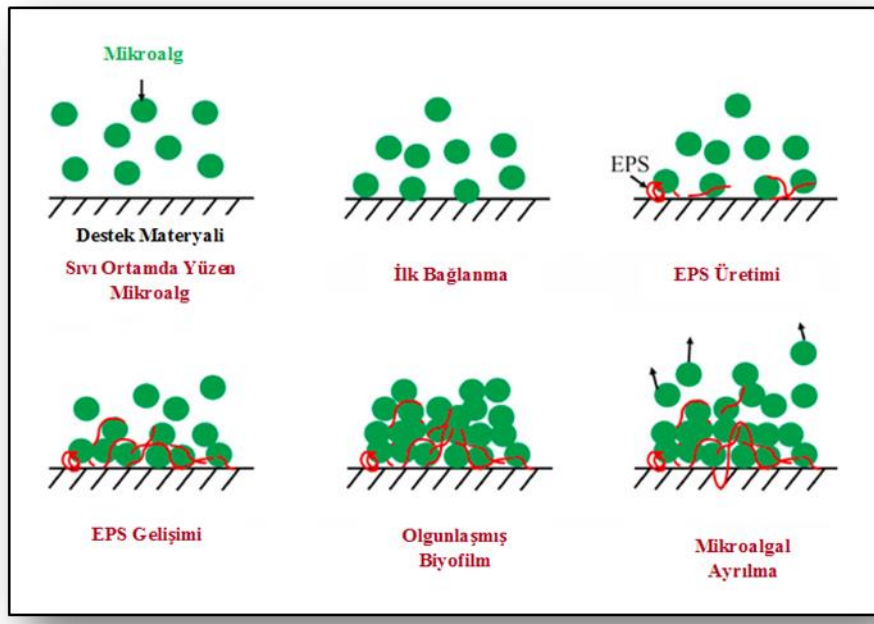
Biyofilm oluşumu hücrelerin yüzeye yapışması, sonra bulunduğu sıvı ortamının uygun şartları sağlamasıyla orantılı olarak yoğunluğunu arttırması ve büyüme için ortamı oluşturmaya başlamasıyla gerçekleşir. Destek yüzeyine yaklaşan mikroalgler

bağlanmaya başlar. Genellikle mikroalgler hidrofobiktir. Bu nedenle suyla temasın en az olduğu hidrofobik yüzeylere yapışmayı tercih ederler [88].

Mikroalg biyofilm oluşumu süreci iki aşamaya ayrılabilir. İlk aşamada, hücreler adsorpsiyonla yüzeye yapışır [86]. Mikroalgal hücrelerin birbirine yapışarak koloni oluşturması kohezyon kuvvetinin etkisiyle meydana gelmektedir [88]. Mikroalglerin birbirine bağlanarak büyüme göstermesinde kohezif etkiler ve yapışkan özellikler çok önemlidir [88].

İkinci aşamada, EPS üretimine bağlı olarak geri dönüşü olmayan yapışma meydana gelir. Mikroalgler hücrelerinin yüzeye bağlanması için EPS salgılarlar. Hücre dışı polimerik maddeler protein, fosfolipit, polisakkarit, nükleik asitlerden ve 7 amino grupları fosforik, karboksilik, hidroksil gibi fonksiyonel gruplardan meydana gelebilmektedir. EPS mikroalglerin yüzeye daha güçlü tutunmasını sağlar. [88]. Biyofilmin bir arada kalması için gereklidir [86]. EPS, mikroalgal hücreleri sert ortamlara karşı korur. Mikroalglerin koloni oluşturmasını sağlar [88].

Yüzeye güçlü yapışmayı başlatır. Hücre dışı polimerik matrisi olumsuz koşullara ve zararlı kimyasallara karşı koruma görevini üstlendiği gibi besinlerin ve suyun saklandığı bir depo alanı olarak da düşünebilir [88]. Şekil 2.14.'de destek materyali üzerine bağlı mikroalgal büyüme mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.14. Destek materyali üzerine bağlı mikroalgal büyüme mekanizması [88]

Burada yüzey materyalinin fizikokimyasal özellikleri çok önemlidir. Bu aşama oldukça hassas bir aşama olduğundan yüzeye yapışmaya başlayan algler kolayca ayrılabilir. Destek yüzeyinin kolay ıslanabilirliği önemli parametredir. Yüzeyin hidrofobikliği mikroalgal hücrelerin ilk bağlanmasını olumlu etkiler [88].

Her mikroalg türü için destek malzemesi farklıdır. Maliyet açısından uygun olan, kolay bulunabilen ve tekrar kullanım konusunda dayanıklı olan destek malzemesi seçilmesi tabi ki en doğru olanıdır. Destek malzemesinin türü mikroalglerin yüksek oranda büyümesini ve lipit içeriklerini etkiler. Sabit yataklı biyoreaktörlerde destek malzemesinin yüzeyine doğrudan aşıl原因an mikroalgler gerekli olan ek besin takviyeleriyle desteklenir [88]. Yüzeye hücrelerin tutunmasıyla biyofilm oluşumu başlar. Mikroalg hücrelerinin yapışması termodinamik yapışma enerjisiyle açıklanabilir [89].

Mikroalgler bağlanmayı başlattıktan sonra hücreler EPS'yi serbest bırakır. EPS, mikroalglerin yüzeye daha güçlü tutunmasını sağlar. Kimyasal işlem, mekanik kazıma, ultrason veya güçlü yıkama teknikleriyle yüzeyden ayrılabilir [88].

Mikroalglerin büyüme evresinde biyofilm kalınlığı incedir. Biyokütleyle artışıyla beraber biyofilm kalınlığı da artar [90]. Mikroalg biyofilmi içinde kalınlık arttıkça birbirini gölgeleme nedeniyle mikroalglerde fotosentetik üretkenlik azalabilir [91].

Biyofilm zamanla olgunlaşır, Hücreler olgunlaştıkça EPS üretimi artar. Birden çok katmandan oluşan üç boyutlu bir yapı oluşturur. Hücreler sabitlenir ve koloni oluşturur. Mikroalgler, difüzyonla taşınan besinlerle beslenir. Biyofilimde mikroalglerin fotosentezle ürettiği organik maddeler vardır. Bunlar zamanla bakteriler tarafından kullanılacaktır. Mikroalgal biyofilmlerin gelişimi için gerekli olan parametrelerin iyi analiz edilmesi gerekir [86].

Mikroalg hücrelerinin büyüüp gelişebilmeleri fotosenteze bağlı olduğu için ışık, CO₂ ve oksijen seviyeleri çok önemlidir. Tasarlanacak biyofilm reaktörleri bu parametreler göz önünde bulundurularak oluşturulmalıdır [88].

Yüzeyin dokusu ve pürüzlülüğü hücrelerin yapışması için önemlidir. Biyofilm oluşumu sıvının akış hızına büyük oranda bağlıdır. Sıvının gerekli akış hızında sisteme verilmesi gerekir. Mikroalglerin beslenebilmesi ve atık sudan giderimin yapılabilmesi için bu şarttır. Yüksek akış hızı kayma gerilimine sebep olur, türbülanslı

akışlar ise hücrelerin koloniden ayrılmasına ve bu da biyofilm tabakasının incelmesine neden olur [86].

Mikroalg kültürleri için bakteriler risk oluşturmazlar. Çünkü yapılan çalışmalar sonucunda mikroalg-bakteri ilişkisinin alg gelişimi için olması gerekir. Steril olmayan koşullar altında da *Chlorella Vulgaris* baskın olmayı başarmıştır [86].

Alglerin biyofilm olarak büyütülmesi biyokütlenin toplanması ve susuzlaştırılması konularında oldukça avantajlıdır. Biyofilm hem hareketsiz hem de çok yoğundur. Alg biyofilm sistemleri geleneksel sistemlere göre avantajlıdır. Besin giderim verimliliği çok yüksek olmasıyla birlikte biyokütle hasadı maliyetinin de düşürür [92]. Algal biyofilm oluşumuyla birlikte atık suda ki azot fosfor oranında azalma görülür. Biyofilm oluşumu ile arıtım yapmak askıda kalan sistemlere göre daha fazla biyokütleyle sahip olunmasını sağlar [93].

2.6.2. Atık suyun biyofilm tabakasında arıtımı

Algal biyofilmler ortamdaki değişikliklere uyum sağlayabilir. Tutundukları yüzeyde koloni oluşturmaya devam edebildikleri gibi yüzeyden koloni halinde ayrılabilirler. Alg biyofilmleri, ekstraselüler polimerik maddelerden oluşan bir matris tarafından bir arada tutulan karmaşık, oldukça üretken ekosistemlerdir [87].

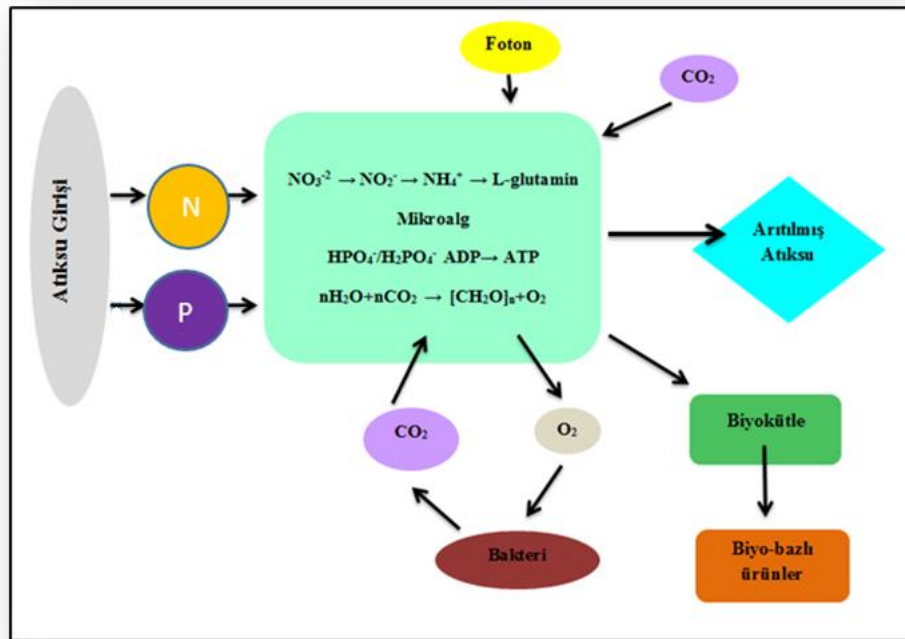
Biyofilm reaktör sistemleri mikroalglerin yüzeye yapışık olarak büyüdüğü sistemlerdir. Atık su devir hızına bağlı olarak biyofilm tabakasının kalınlığı değişmekte olup devir hızı arttıkça kalınlık azalmaktadır [88].

Mikroorganizmaların tutunabilmesi için inert taşıyıcı bir malzemenin olması gerekir. Bu malzeme yüzey alanı oluşturarak biyofilm tabakası oluşumunu başlatacaktır. Atık su biyofilm tabakası üzerinde homojen bir şekilde dağılım göstermelidir. Geri devir sayısı artar ise atık su ile mikroalg teması artar. Atık suyun giriş konsantrasyonu yani içerdiği kirlilik yükü miktarı azalır. Geri devir ayrıca biyofilm tabakasının kurumasını engeller. Bazı mikroorganizmaların özgül büyüme hızları düşüktür. Bu mikroorganizmalar bir araya gelerek büyüme hızlarını arttırabilirler. Yüksek organik içeriklere karşı dirençlidirler. Atık su içindeki organik maddeler ve kirleticiler oluşan biyofilm tabakası içerisine giriş çıkış yaparak arıtım sağlar [88].

2.6.2.1. Mikroalglerin alım mekanizması

Mikroalglerle atık su arıtımı mikroalglerin alım mekanizmaları sayesinde gerçekleşir. Atık suyun içerdiği nitrat, fosfat, ağır metaller, inorganik karbon, toksik maddeler BOİ, KOİ ve suda çözünebilen diğer safsızlıklar mikroalg alım mekanizmaları sayesinde sudan uzaklaştırılır [81].

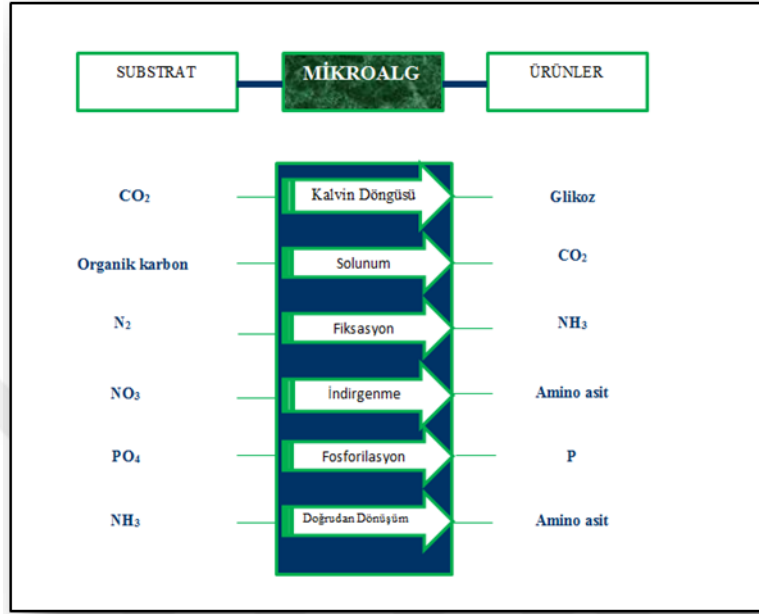
Mikroalgler hücre duvarı, plazma membranı, sitoplazma, çekirdek, fotosentezden sorumlu klorofil içeren plastitler ve organellerden oluşur. Mikroalglerde vasküler sistem bulunmadığından dolayı her hücre besinleri doğrudan emer. Şekil 2.15.'de mikroalglerin hücre içi besin maddelerinin alım mekanizması ve bakterilerle etkileşimleri görülmektedir.



Şekil 2.15. Mikroalglerin hücre içine besin maddelerinin alım mekanizması ve bakterilerle etkileşimleri [81]

Mikroalglerin besinleri bünyelerine almalarıyla mikroalgal biyokütle oluşmuş olur. O₂ ortama salınır. Fazladan enerjiye gerek kalmadan CO₂ ve suyun organik bileşiklere dönüşümü gerçekleşir. Atık organik maddeleri metabolize etmek için aerobik bakterilerin ihtiyaç duyduğu oksijen mikroalglerden sağlanır [81].

Mikroalg hücrelerinin büyümesi için atık sudaki azot ve fosforu kullanmaları atık suyun kirlilik yükünü azaltabilir [94]. Şekil 2.16.'da mikroalglerin karbon azot fosforu uzaklaştırma mekanizmaları görülmektedir.



Şekil 2.16. Mikroalglerin karbon, azot ve fosforu uzaklaştırma mekanizmaları [94]

2.6.2.1.1. Fosfor alım mekanizması

Fosfor nükleik asitlerde, proteinlerde lipidlerde ve karbonhidrat metabolizmasında bulunur. İnorganik fosfatlar, alg hücresinin büyümesinde ve enerji metabolizmasında önemli bir rol oynar [95].

İnorganik fosfatın taşınması, mikroalg hücrelerinin plazma zarında meydana gelir. Alglerin metabolik faaliyetleri sırasında, monofosfat ve dihidrojen fosfat (HPO_4^{2-} ve H_2PO_4^-) formundaki inorganik fosfor, adenosin difosfata (ADP) fosforilasyon yoluyla bağlanır. Fosforilasyon işlemi, enerji gerektirir. Sonunda ATP üretilir. Solunum substratlarının oksidasyonu, mikroalglerin mitokondrilerinde meydana gelen elektron taşıma sistemi veya ışık yoluyla enerji elde edilebilir [81].

ADP, fosfat (P) ve NADP'nin ışığa bağlı fosforilasyonunu gösteren genel denklem 2.1 aşağıda verilmiştir.



Denkleme göre, enerji depolama moleküllerini (ATP ve NADPH) sentezlemek için ışık enerjisi kullanılır. Fotosentez işleminin kimyasal denklemi, enerji girdisinin varlığında meydana gelen ADP'den türetilmiş ATP'nin oluşumunu tanımlar [81].

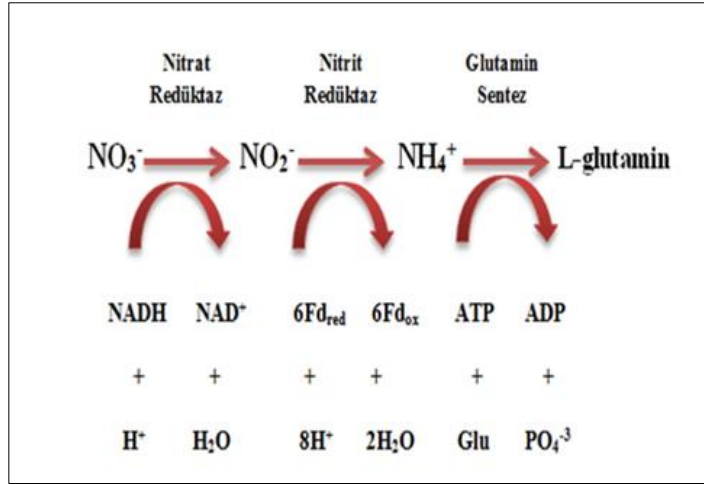
Atık sudaki fosfor giderimi sadece hücreye alım mekanizması tarafından gerçekleşmez. Ayrıca pH ve çözünmüş oksijen parametreleri de etkili olur. Fosfat, yüksek pH ve yüksek çözünmüş oksijen konsantrasyonunun bir sonucu olarak ortamda çökelecektir [95].

2.6.2.1.2 Azot alım mekanizma

Organik azot enzimler ve proteinlerin temel elementidir. Organik azot, nitrit (NO_2^-), nitrat (NO_3^-), nitrik asit (HNO_3), amonyak (NH_3), amonyum (NH_4^+) ve nitrojen gazı (N_2) içeren inorganik kaynaklardan temin edilir. Azot atık su da, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- formlarında bulunur. Ökaryotik mikroalgler inorganik azotu organik azota dönüştürebilir. Mikroalglerin plazma membranında meydana gelen bu dönüşüm mekanizması nitratin nitrite sonra amonyuma ve ardından organik azota indirgenmesidir [81].

İnorganik azotun translokasyonu, plazma membranı boyunca meydana gelir. Nitrat nitrat redüktaz ile nitrit nitrit redüktaz ile indirgenir. Nitrat redüktaz nikotinamid adenin dinükleotid (NADH) formunu kullanır. İki elektron transfer eder ve nitrat nitrite dönüşür [95].

Nitrit redüktaz ve ferrodoksin (Fd) yardımı ile nitrit amonyuma indirgenir ve reaksiyonda altı elektron transfer edilir. İnorganik azotlar hücre içindeki aminoasitlere geçmeden önce son olarak amonyum formuna indirgenmiş olur. Yapılan çalışmalar, alglerin amonyumu nitrata tercih ettiklerini, amonyum tükenmeden nitrat tüketiminin gerçekleşmediğini göstermektedir [95]. Mikroalglerde nöroaktif amino asit denilen glutamik asitler ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$) bulunur. Glutamik asitler ve fosforilasyon sonucu oluşan ATP ile glutamin oluşur ve amonyum mikroalglerin hücre içi sıvısına dahil edilir [81]. Şekil 2.17.'de inorganik azotun asimilasyonu görülmektedir.



Şekil 2.17. İnorganik azotun asimilasyonu şeması [95]

2.6.2.2. KOİ giderim mekanizması

Atık suda bulunan mikroorganizmalar alg-bakteriyel konsorsiyomu sırasında mikroalgler tarafından salınan çözünmüş oksijen kullanır. Bakteriyel oksidasyon için oksitleyici olarak görev yaptığı söylenebilir. Böylece atık sudaki BOİ ve KOİ'yi azaltmış olur.

Ghazal ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada tekstil atık sularının arıtımında *Chlorella Vulgaris*'nde dahil olduğu beş mikrolag kullanılmıştır. En yüksek KOİ giderim verimi *Nostoc Ellipsosporum* da olup ikinci sırada *Chlorella Vulgaris* takip etmiştir [96].

Tablo 2.6.'da mikroalg ve KOİ giderim verimleri verilmektedir.

Tablo 2.6. Mikroalglerin KOİ giderim verimleri [96]

Mikroalg	pH	KOİ Giderim Verimi (%)
<i>Anabaena Flos Aquae</i>	7.75	60,00
<i>Nostoc Ellipsosporum</i>	7.95	98,00
<i>Nostoc Linkia</i>	8.72	75,00
<i>Anabaena Variabilis</i>	9.95	80,00
<i>Chlorella Vulgaris</i>	8.85	97,63

Başka bir çalışmada Azeez endüstriyel atık suyun arıtımında *Chlorella Vulgaris*'in farklı sıcaklıklarda KOİ verimi üzerine etkilerini çalışmış ve 30°C'de en yüksek KOİ verimini kaydetmiştir [97]. Sıcaklığa bağlı KOİ giderim verimi Tablo 2.7.'de verilmektedir.

Tablo 2.7. Sıcaklık ile KOİ giderim verimi ilişkisi [97]

Sıcaklık (°C)	KOİ Giderimi (%)
20	73,20
25	80,30
30	88,00
35	83,90

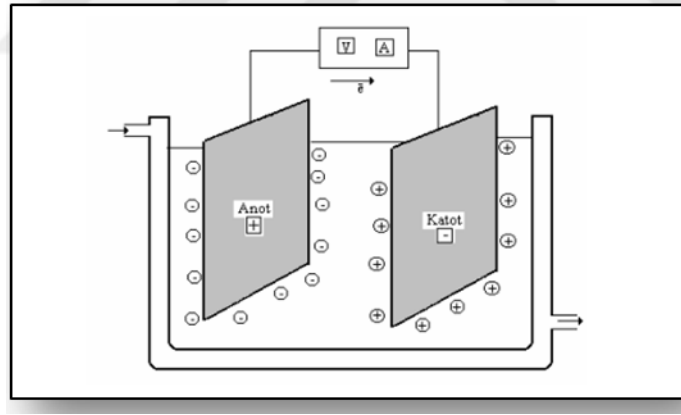
2.7. Elektrokimyasal Arıtım

2.7.1. Elektrokoagülasyon

Kirletici yükü fazla ve toksik atık suların arıtılmasında kullanılan yöntemlerden biri de elektrokimyasal arıtım prosesleridir. Bu prosesler de gerçekleşen reaksiyonlar iyonik bileşiklerin iletken çözelti içinde anot ve katot uçlarında yükseltgenip indirgendiği reaksiyonlardır [98].

Elektrolizin gerçekleşebilmesi için çözeltinin iletkenlik değeri önemli bir faktördür. Reaksiyon oluşması için anot ve katotun bağlantı şekli ve noktaları da önemlidir. Anot ve katot metal ya da yarı iletken bir malzemeden tercih edilmelidir [98].

Şekil 2.18.'de elektrokimyasal proses şeması görülmektedir.



Şekil 2.18. Elektrokimyasal proses şeması [99]

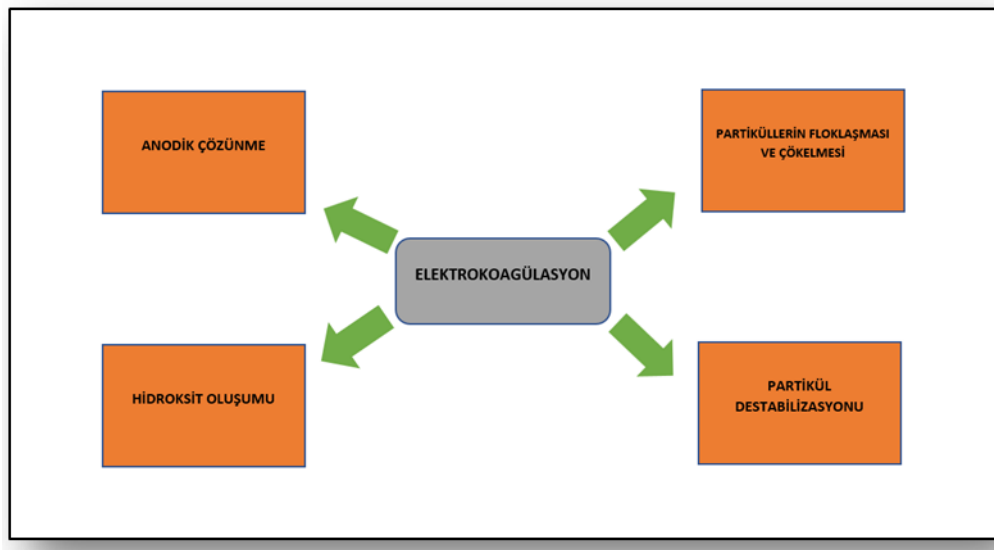
Atık sular farklı boyutlarda kirletici ihtiva ederler. Bu kirleticilerin hepsi çökebilir formda değildir. Aralarında askıda kalmış maddeler bulunmaktadır. Bu maddelerin çökebilmesi için koagülasyon işleminin yapılması gerekmektedir. Suyu elektrik verilmesi sonucu yapılan koagülasyon işlemine elektrokoagülasyon denilmektedir. Uygulanan elektriksel kuvvet sayesinde en küçük kirleticiler dahil sudan giderilmektedir [100].

Elektrokoagülasyon çözünür anot ile katottan oluşan bir elektrolizdir. Proseste çözelti içindeki anot çözülerek 3 değerli katyonları oluşturur. Bu katyonlar koagülant görevindedir. Koagülantlar elektroliz sonucu ortaya çıkan metal hidroksitler ile reaksiyona girer ve atık sudan giderilirler [101].

Elektrokoagülasyon prosesi 3 aşamalı bir sistemdir:

- 1) Elektrolitik oksidasyon sonucu çözünen elektrot ile koagülant oluşumu,
- 2) Kirleticilerin destabilizasyonu ve emülsiyonların kırılması,
- 3) Destabilize olmuş fazların flokleşmesi [102].

Şekil 2.19.'da elektrokoagülasyon proses aşamaları görülmektedir.



Şekil 2.19. Elektrokoagülasyon proses aşamaları [103]

Elektrokoagülasyon prosesinde alüminyum (Al^{+3}) ve demir (Fe^{+3} veya Fe^{+2}) elektrotlar kullanılmaktadır. Güç kaynağına bağlı olan anot ve katot elektrotları iletken bir çözelti içine konulur. Elektrokoagülasyon prosesi için gereken akım ve voltaj değerleri güç kaynağından izlenebilir ve ayarlanabilir [104].

Proses başladığı zaman anot çözünmeye başlar ve metal hidroksit iyonları oluşturur. Metal hidroksit iyonları atık su içindeki ağır metalleri, organik bileşikleri, yağı ve boyarmaddelerin çökmesine neden olur. Katot ise elektroliz uygulayarak H_2 gazı açığa çıkartır. Oluşan H_2 gazı flotasyona sebep olur ve kirleticileri su yüzeyine çıkmasına sebep olur [104]

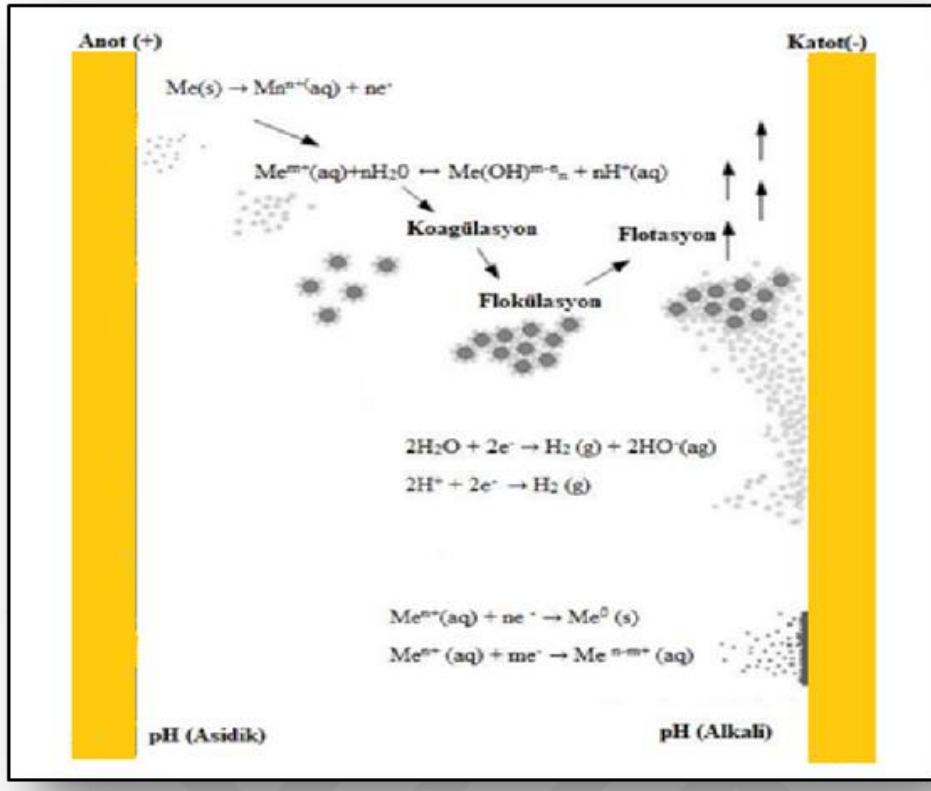
Elektrokoagülasyon prosesinde, anotlar arasındaki mesafe, akım yoğunluğu, suyun akış hızı, su veya atık suyun anyonik ve katyonik bileşimi, polarite değişim sıklığı, sıcaklık ve pH gibi parametreler arıtma verimini etkiler [105]. Akım yoğunluğu elektrokoagülasyon prosesinin reaksiyon hızını etkileyen önemli parametrelerdendir. Pıhtılaşma süresini belirler ve flok üretim ve boyutunun ayarlanmasında rol oynar. Dolayısıyla flokların büyümesini etkiler [106].

Gerekenden fazla akım uygulandığında çamur artışı görülebilmektedir [107]. Atık suyun karakterizasyonu arıtma verimini etkiler. En iyi giderim genelde pH 7 de iken görülmektedir. Akım ve metal hidroksitlerin çözünürlüğü ile pH ilişkilidir. Elektrokoagülasyon arıtımından sonra asidik karakterli atık su için çıkış pH'ı artarken, bazik karakterli atık su için azalır. Bu durum prosesin avantajlarından biridir [108].

Kullanılan elektrot malzemesi farklı reaksiyonların gerçekleşmesine neden olur. Kirlenici verimini doğrudan etkiler. Yaygın olarak kullanılan elektrotlar demir ve alüminyum elektrotlardır. Reaktörün içindeki yerleşim şekli önemlidir. Monopolar ve bipolar elektrotların seri veya paralel bağlanması şekilleriyle değişik giderim oranları sağlanmaktadır [107].

Elektriksel akımın oluşabilmesi için gerekli olan belli değerdeki iletkenlik çözeltiye ilave edilen tuz ile sağlanır. Elektrotlar arasında akım alanı oluşturulması için uygun iletkenlik değeri şarttır. Arıtma süresi gerektiğinden fazla tutulduğunda çamur miktarında artış ve köpük oluşumu meydana gelir. Sürenin iyi ayarlanması proses maliyeti açısından da önemlidir [107].

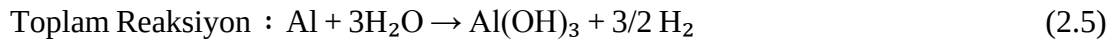
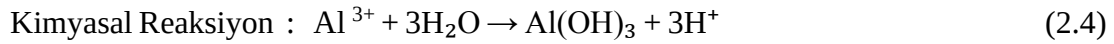
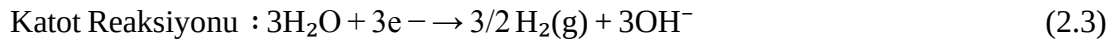
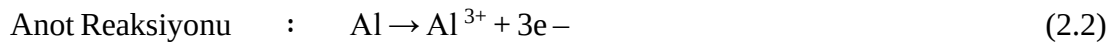
Elektrokoagülasyon sisteminde anot ve katotlarda aynı anda çok sayıda reaksiyon gerçekleşmektedir [105]. Şekil 2.20.'de proseste meydana gelen önemli reaksiyon adımları verilmektedir.



Şekil 2.20. Elektrokoagülasyon proses adımları [108]

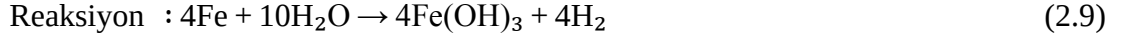
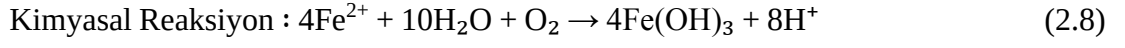
Elektrokimyasal prosesler de kullanılan elektrot tipi önemli faktördür. Genellikle alüminyum ve demir elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen alüminyum ve demir iyonları suyla reaksiyona girerek $Al(OH)_3$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır.

Alüminyum elektrot kullanıldığında anot ve katot reaksiyonları denklem 2.2 ve 2.5 'de verilmiştir [109].



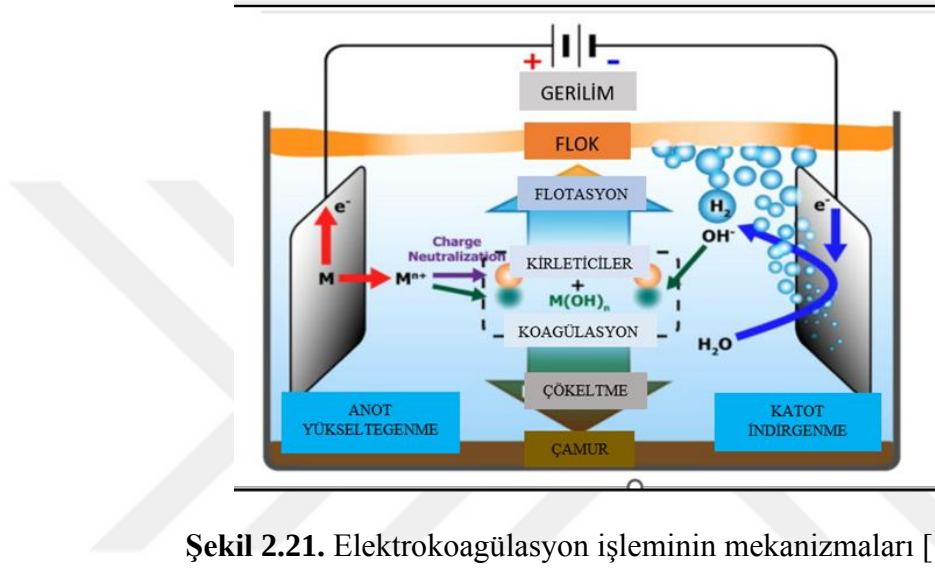
Demir elektrot kullanıldığında anot ve katot reaksiyonları denklem 2.6-2.9'da verilmiştir.





Reaksiyon sonucunda metal hidroksitler oluşur, oluşan metal hidroksitler sudaki kirleticileri adsorplamaya ve çöktirmeye başlar bu şekilde su arıtımı başlamış olur [110].

Şekil 2.21.'de elektrokoagülasyon işleminin mekanizmaları verilmektedir.



Şekil 2.21. Elektrokoagülasyon işleminin mekanizmaları [110]



3. MATERİYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan mikroalg türü

Çalışmada kullanılacak olan Chlorella Vulgaris mikroalgisi Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne ait Su ve Atık Su Laboratuvarı'nda geliştirilen kültürden temin edilmiştir.



Şekil 3.1. Chlorella Vulgaris

3.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan atık su

Çalışmada Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne ait Su ve Atık Su Laboratuvarı'nda bitkisel atık yağlardan transesterifikasyon yöntemi ile üretilen biyodizelin saflaştırılma işlemi sonrasında ortaya çıkan atık su kullanılmıştır. Deneyde kullanılan atık su parametre değerlerindeki dalgalanmaları en aza indirmek için laboratuvarda üretilmiştir. Tablo 3.1.'de ham biyodizel atık suyu başlangıç değerleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Ham biyodizel atık suyu başlangıç değerleri [12]

Parametre	pH	KOİ (mg/L)	Yağ-Gres (mg/L)	TOK (mg/L)	TN	BOİ ₅ (mg/L)	AKM (mg/L)	BOİ ₅ /KOİ	C/N
Değer	11	305500- 403540	17294- 25252	54000- 110000	0	210400	12800	0.69-0.52	-

3.2. Metod

3.2.1. Mikroalg kültürünün biyodizel atık suyuna adaptasyonu

Biyodizel atık suyu arıtma çalışmalarında kullanılacak olan *Chlorella Vulgaris* hücreleri BG11 ortamında zenginleştirildikten sonra mikroalglerin biyodizel atık suyuna ön adaptasyon ve geliştirme çalışmaları başlamıştır.

3.2.1.1. Kültür ortamının hazırlanması

Çalışmada kullanılan *Chlorella Vulgaris* mikroalg kültürü, aşağıdaki kimyasalları ve konsantrasyonları verilen BG11 ortamında zenginleştirildi.

BG11 besiyeri 1 L hazırlanırken; 1,5 g NaNO_3 , 0,04 g K_2HPO_4 , 0,075 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,036 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,006 g sitrik asit 0,006 g ferric ammonium citrate, 0,001 g EDTA (disodium magnesium salt), 0,02 g Na_2CO_3 , 2,86 g H_3BO_3 , 1,81 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,222 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,39 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and 0,0494 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklendi. Nutrientler, alglerin gelişiminde ve büyüme hızında önemli bir role sahiptirler. Besiyeri içerisinde kullanılan nutrientler “makro” ve “mikro” olarak ayrılırlar. C, H, N, O, P, K makro nutrientler olarak adlandırılır. Mikroorganizmaların yaşamsal fonksiyonları için çok önemlidirler. S, Fe, Mn, Mo, Cu, Co, Zn, B mikro nutrientler olarak adlandırılır. Düşük konsantrasyonlarda bazı elementler de gereklidir. Mikroorganizmalar için birincil reaksiyonlara katılan temel organik moleküllere eklenirler [111].

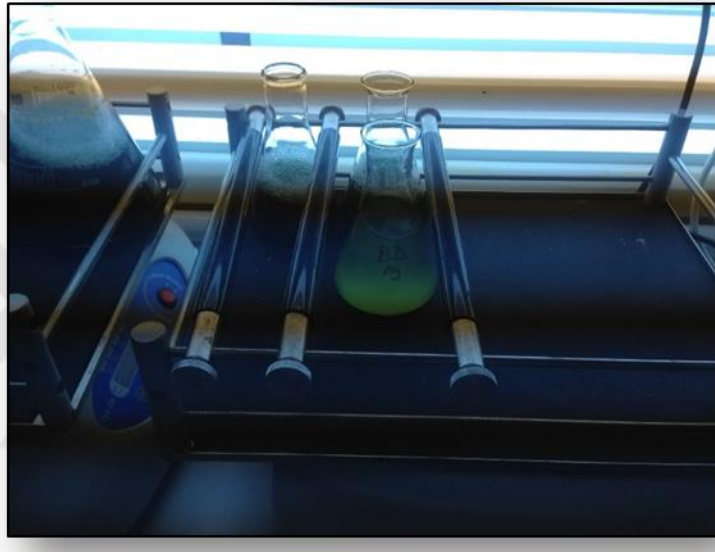
1 L modifiye BG11 kültür ortamı için, her makro element stok solüsyonundan 10’ar ml ve stok mikro element solüsyonundan 1 ml eklenerek 1 L’lik besiyeri hazırlandı. Haftada iki defa alg ortamına eklendi.



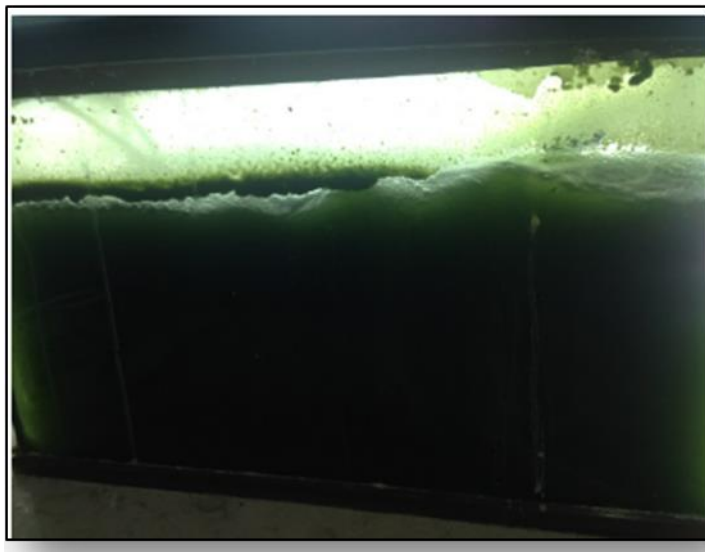
Şekil 3.2. BG11 stok çözeltileri

500 ml'lik otoklavlanmış erlene alınan pH'ı 7.5 olarak ayarlanmış, azot, fosfor ve iz elementlerin eklenmiş olduğu 250 ml biyodizel atık suyuna, 250 ml alg ilave edilip mikroalglerin atık suya ön adaptasyonu sağlanmıştır. Mikroalglerin geliştirilmesi Şekil 3.3.'de verilmiştir.

Ön adaptasyon işlemi için erlenmayerler sürekli aydınlık ortamda $100 \mu\text{mol foton/m}^2\text{-s}$ ışık yoğunluğu bulunan lamba sisteminin varlığında oda sıcaklığında bulunan 160 devir/dk karıştırma hızına sahip orbital karıştırıcıya yerleştirilmiştir. 2 gün boyunca çalkalanmıştır. Gün içerisinde çalkalayıcı haricinde 2-3 defa elle çalkalama işlemi yapılarak alg kütlesinin dibe çökmesi engellenmiştir.



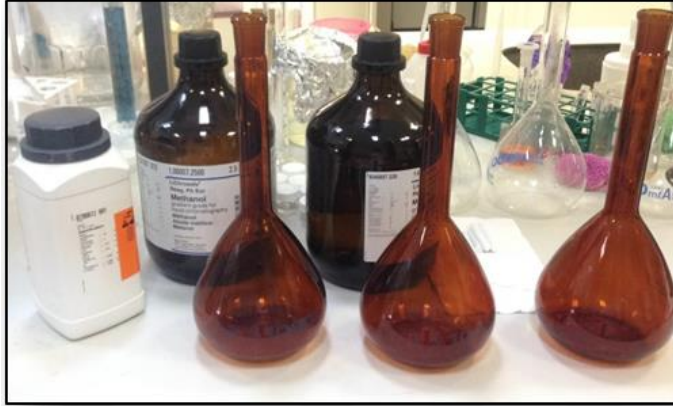
Şekil 3.3. Mikroalglerin geliştirilmesi



Şekil 3.4. Laboratuvar ortamında geliştirilen mikroalg kültürü

3.2.2. Biyodizel atık suyunun üretimi

Metil esteri üretmek için, reaksiyon girdisi olarak 1 L yağ başına 200 ml metanol ve 4,9 g KOH kullanılmıştır. Katalizör olarak kullanılacak KOH, metanol içerisinde karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır [12].



Şekil 3.5. Hazırlanan KOH çözeltisi

O sırada 40°C'ye kadar ısıtılmış halde bekleyen yağın içerisine elde edilen alkol-katalizör karışımı eklenmiştir. Sonrasında bu karışım, 55-60°C sabit sıcaklıkta sıcaklık termostatlı ve devir ayarlı manyetik karıştırıcı kullanılarak 1 saat boyunca karıştırılmaya tabi tutulmuştur [12].



Şekil 3.6. Karıştırma işlemi

Karıştırma işlemi bittiğinde iki faz oluşmuş ve gliserin tabakası çökmeye başlamıştır. 12 saat boyunca bekletilen karışım ester ve gliserin tabakaları olmak üzere iki faz olarak tamamen birbirinden ayrılmış ve farklı kaplara alınmıştır [12].



Şekil 3.7. Fazların ayrılması

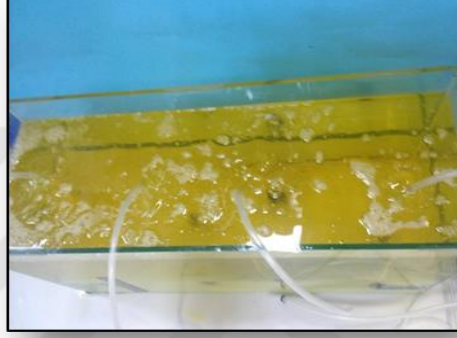
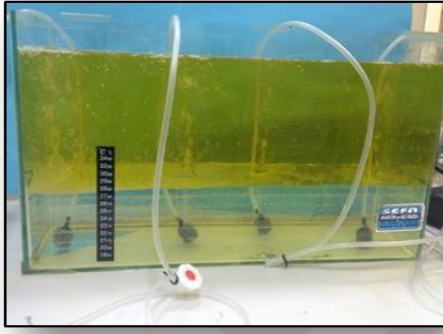


Şekil 3.8. Ester ve gliserin

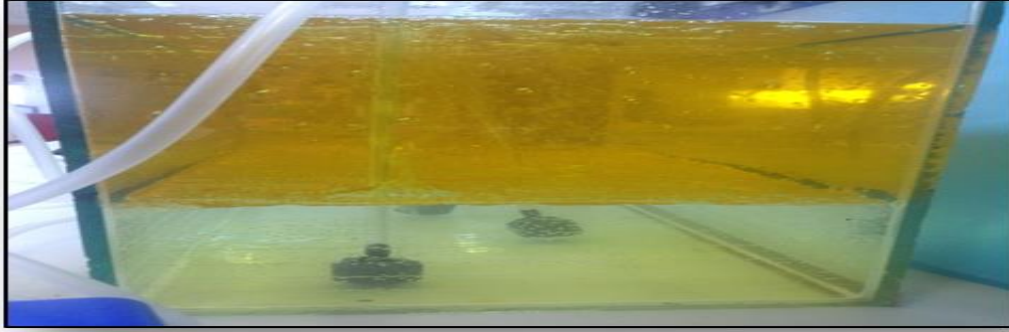
Ester tabakası içerisinde reaksiyondan geriye kalan artıkları (alkol, katalizör, gliserin vs.) uzaklaştırmak için yıkama işlemi yapılmıştır. Bu işlem için, bir akvaryuma hacminin yarısı kadar saf su ilave edilerek, hava pompası ve hava taşı ile yıkama yapılmıştır [12].



Şekil 3.9. Saf su ilave edilmesi



Şekil 3.10. Hava taşı ile yıkama yapılması



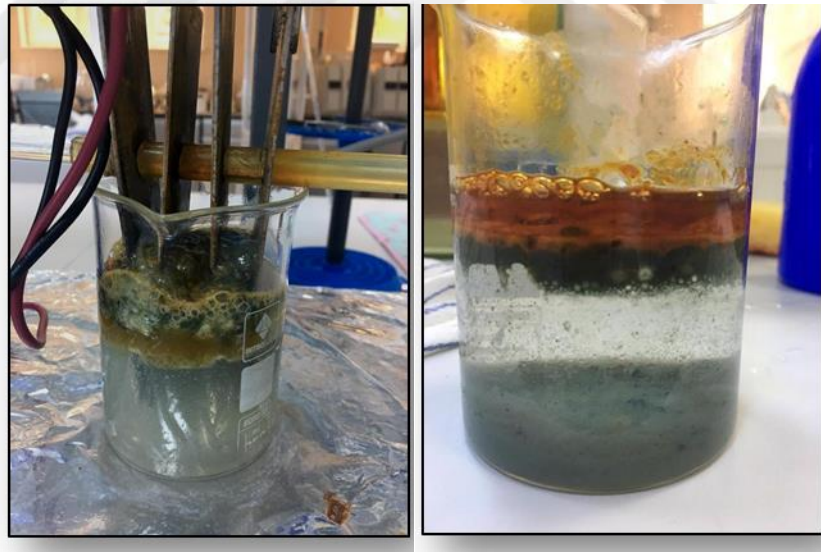
Şekil 3.11. Yıkama işlemi

3.2.3. Elektrokoagülasyon çalışmaları

Elektrokoagülasyon prosesinin kirleticileri giderme prensibi koagülasyon, adsorpsiyon çöktürme ve flotasyon giderme mekanizmalarına dayanır. Alüminyum ve demir gibi metal anotların çözünmesi sonucunda çok az çözünen ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gibi) +3 değerli katyonlar oluşur. Bu katyonlar koagülant etkiye sahiptir. Bunun yanı sıra katotta oluşan hidrojen gazı yumakların ve yağ-gresin flote olmasını sağlar. Elektrokoagülasyon yağlı atık suların arıtımında oldukça etkilidir [12]. Bu nedenle biyodizel atık suları da fazla miktar da yağ gres içerdiğinden ön arıtım işlemi elektrokoagülasyon ile yapılmıştır.

Demir plakalardan yapılmış olan elektrotlar bipolar şekilde bağlanmıştır. Etkili elektrot alanı 144 cm^2 olacak şekilde dizayn edilmiştir.

4 adet olan elektrotların boyutlarının her biri eşit olup $6 \times 12 \times 0,15 \text{ cm}$ 'dir. Elektrotlar arası mesafe $7,5 \text{ mm}$ 'dir. Güç kaynağının voltaj değeri $0-30 \text{ V}$ ve akım değeri $0-5 \text{ A}$ arasındadır. Elektrokoagülasyon işlemi tamamlandıktan sonra numuneler santrifüjlenerek analiz edilmiştir [12].



Şekil 3.12. Elektrokoagülasyon prosesi

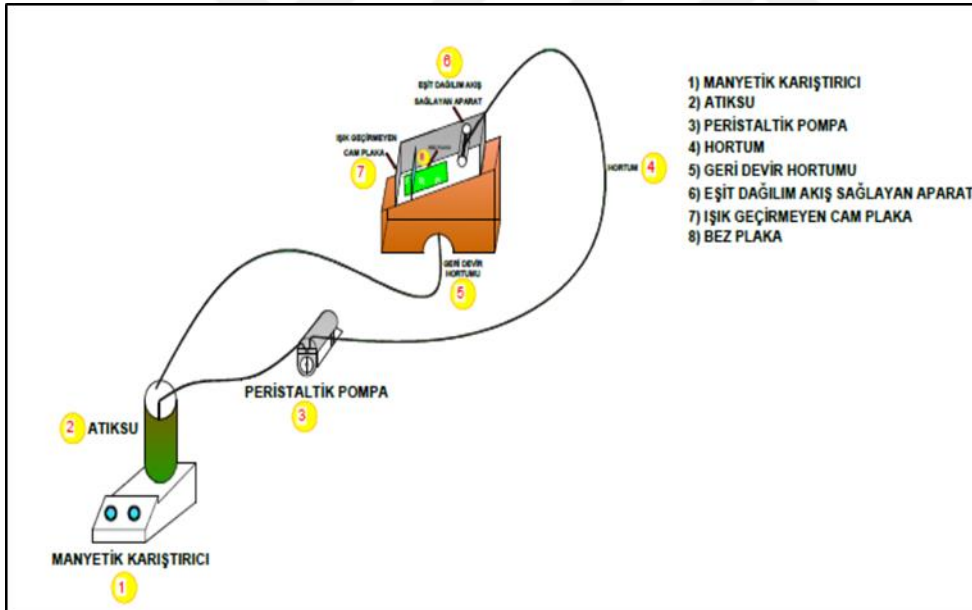
3.2.4. Chlorella vulgaris biyofilm tabakasında arıtma çalışmaları

3.2.4.1. Reaktör dizaynı ve işletilmesi

Elektrokoagülasyonlu biyodizel atık suyunun biyofilm tabakasında arıtımının yapıldığı reaktör Şekil 3.13.'de görülmektedir



Şekil 3.13. Reaktör



Şekil 3.14. Reaktör teknik çizimi

Sistem; atık suyun pamuklu kumaş plaka üzerinden sürekli devir daimi, pamuklu kumaş kaplı plakada mikroalg biyofilm tabakası oluşumu ve atık suyun arıtılması prensibi üzerine dizayn edilmiştir.

Biyofilm tabakası oluşumu için plaka pamuklu kumaş ile kaplanarak pamuklu bir yüzey elde edilmiştir. Plaka 45° eğim ve sadece üstten ışık alacak şekilde reaktöre yerleştirilmiştir. Işık kaynağı olarak soğuk aydınlatmalı beyaz floresan lamba

kullanılmıştır. Silindir şeklindeki aparattan eşit aralıklı ve 0,5 mm çaptaki 4 adet delikten eşit miktarda atık su sisteme peristaltik pompa vasıtasıyla verilmiştir. Reaktörde atık suyun hidrolik bekleme süresi 6 gün olacak şekilde işletilmiştir.



Şekil 3.15. Reaktör dizaynı

3.2.4.2. Deneysel çalışmalar

Çalışma 3 aşamada yürütülmüştür. İlk aşamada, BG11 ortamında çoğaltılmış algal biyokütleden 250 ml alınmıştır. Ardından içerisine azot, fosfor ve iz elementler eklenmiş ve pH'ı 7.5 olarak ayarlanan 250 ml biyodizel atık suyu ilave edilmiştir. 2 gün boyunca mikroalglerin biyodizel atık suyuna ön adaptasyonu sağlanmıştır.

İkinci aşamada, 2 gün boyunca 500 ml'lik mikroalg reaktörde bulunan pamuklu kumaş plaka üzerinde devir daim yaptırılarak mikroalglerin pamuklu yüzeye tutunması sağlanmıştır.

Üçüncü aşamada, yüzeye tutunan mikroalglerin oluşturduğu biyofilm tabakası üzerinden geçirilecek şekilde 16:1 ve 20:1 N/P oranları esas alınarak hazırlanan azot, fosfor ve iz elementi eklenmiş, pH'ı ayarlanmış 500 ml biyodizel atık suyu sisteme verilerek işletmeye alınmıştır. 6 günlük süreç boyunca biyofilm tabakası oluşumu takip edilmiştir. Reaktörden günlük olarak alınan numuneler santrifüj yapıldıktan sonra analiz edilmiştir.

İlk deneyde, biyodizel atık suyu 500 ml'lik otoklavlanmış behere alınarak pH'ı 7.5 olarak ayarlanmıştır. C/N/P oranı 106:16:1 oranına göre hesabı yapılarak azot kaynağı olarak 566 mg NaNO_3 , fosfor kaynağı olarak 35 mg K_2HPO_4 , 5 mg/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5 mg/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,5 mg/L iz element çözeltisi (H_3BO_3 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) eklenmiştir.

Reaktör içinde bulunan plaka üzerine kaplanacak olan kumaş 15 dakika etüv ve 30 dakika desikatörde şartlandırıldıktan sonra tartımı alınmıştır. Reaktöre yerleştirilmiştir.

Biyodizel atık suyunda geliştirilen alg hücreleri reaktörden geçirilmeye başlanmıştır. 2 gün boyunca alg hücrelerinin pamuklu kumaş plaka yüzeyinde tutunması ve biyofilm tabakası oluşturmaları izlenmiştir.

2 gün sonunda hazırlanan 500 ml'lik biyodizel atık suyu sisteme verilmiştir. 6 gün süren çalışma boyunca reaktörden günlük numuneler alınarak santrifüjlenmiştir. Günlük değerler alınarak giderim verimleri hesaplanmıştır.

İkinci deneyde, biyodizel atık suyu 500 ml'lik otoklavlanmış behere alınarak pH'ı 7.5 olarak ayarlanmıştır. C/N/P oranı 106:20:1 oranına göre hesabı yapılarak azot kaynağı olarak 707 mg NaNO_3 , fosfor kaynağı olarak 35 mg K_2HPO_4 , 5 mg/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5 mg/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,5 mg/L iz element çözeltisi (H_3BO_3 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) eklenmiştir.

Biyodizel atık suyunda geliştirilen alg hücreleri reaktörden geçirilmeye başlanmıştır. 2 gün boyunca alg hücrelerinin pamuklu kumaş plaka yüzeyinde tutunması ve biyofilm tabakası oluşturmaları izlenmiştir.

2 gün sonunda hazırlanan 500 ml'lik biyodizel atık suyu sisteme verilmiştir. 6 gün süren çalışma boyunca reaktörden günlük numuneler alınarak santrifüjlenmiştir. Günlük değerler alınarak giderim verimleri hesaplanmıştır.

3.2.5. Yapılan analizler ve analiz yöntemleri

Kimyasal oksijen ihtiyacı analizi Standart Method 5220-D-COD-2005-P:5-20 ile, Amonyum analizi APHA 4500-NH₄ F metodu ile, Nitrat Analizi APHA 4500-NO₃ metodu ile, Nitrit APHA 4500 NO₂ metodu ile, Fosfor analizi APHA 4500-PC metodu kullanılarak spektrofotometre ile ölçülmüştür.

Askıda Katı Madde analizleri Standart Method 2540-D-Total Suspended Solids Dried at 103-105 °C -1998-P:5-14'e göre yapılmıştır ve pH ölçümleri HANNA pH 211 marka pH metre ile ölçülmüştür.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Elektrokoagülasyon Çalışmaları

Biyodizel atık suyunun kesikli elektrokoagülasyon proses çalışmalarında, minimum enerji tüketimi göz önünde bulundurularak optimum şartlar için başlangıç pH'sının 4, NaCl konsantrasyonu 1 g/L, demir ve alüminyum elektrotların her ikisi için akım yoğunluğu 0,3 mA/cm², demir ve alüminyum elektrotların her ikisi için elektroliz süresi 1 dakika olarak tespit edilmiştir [12].

Optimum şartlar baz alınarak belirlenen şartların uygulandığı elektrokoagülasyon prosesi sonucunda demir elektrot için KOİ giderim verimi %94 olarak bulunmuştur.

Elektrokoagülasyondan işlemi sonrasında atık suyun değerleri Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Elektrokoagülasyon işlemi sonrasında atık suyun değerleri

Parametreler	ECBA Konsantrasyon Değerleri (mg/L)
KOİ _{EC}	17000-22000
TOK _{EC}	7000-10000

4.2. Chlorella Vulgaris Biyofilm Tabakası İle Arıtma Çalışmaları

Deneylerde kullanılacak olan biyodizel atık suyunun elektrokoagülasyon işlemi sonrasında toplam organik karbon değerinin 10000-7000 mg/L aralığındadır. Bu bağlamda biyodizel atık suyu mikroalglerle arıtılabilmek için gerekli karbon kaynağına sahiptir. Elde edilen atık suda 16:1 ve 20:1 N/P oranlarının biyofilm oluşumuna ve arıtma verimine etkisi incelenmiştir. Atık suyun pH'ı 7.5 olarak ayarlanmıştır.

4.2.1. 16:1 N/P oranının biyofilm oluşum miktarına etkisi

Çalışmanın ilk aşamasında 2 gün boyunca atık suya ön adaptasyonu sağlanmış olan mikroalgler ikinci aşamada reaktördeki pamuklu kumaş plaka üzerinden 2 gün devir daim yaptırılarak yüzeyde tutunmaları sağlanmıştır. Chlorella Vulgaris türü mikroalglerin biyodizel atık suyunda azot, fosfor ve KOİ giderimi için 6 günlük çalışma periyodu uygulanmış ve günlük olarak izlenen parametreler

değerlendirilmiştir. 16:1 N/P oranı esas alınarak hazırlanan atık su başlangıç değerleri Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. 16:1 N/P oranında atık su başlangıç değerleri

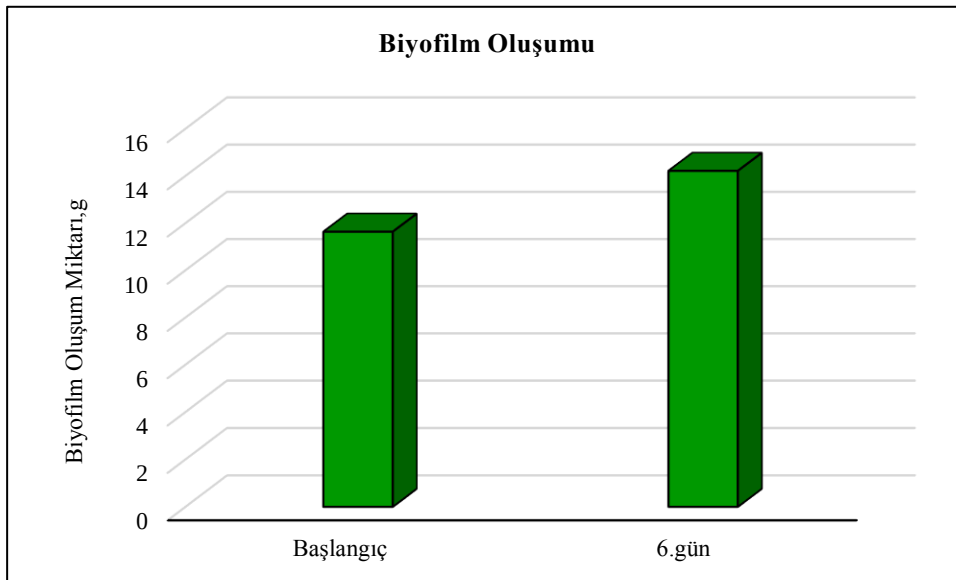
Parametreler	Başlangıç Konsantrasyonu
KOİ (mg/L)	17300
NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	141
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	101
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	2
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	15
pH	7.5

Çalışmanın ilk günü itibariyle mikroalgler pamuklu kumaş plaka yüzeyine tutunmaya başlamıştır.

Deneyde kullanılan pamuklu kumaşın ilk ağırlığı ve deney sonu pamuklu kumaşın son ağırlığı Tablo 4.3'de görülmektedir. 6 günlük çalışma periyodu sonunda 2,579 g mikroalg kumaşa tutunarak biyofilm tabakası oluşturmuştur.

Tablo 4.3. 16:1 N/P oranında biyofilm oluşum miktarı

Kumaşın İlk Ağırlığı (g)	Kumaşın Son Ağırlığı (g)
11,6322	14,2112



Şekil 4.1. 16:1 N/P oranında biyofilm oluşum miktarı



Şekil 4.2. 16:1 N/P oranında biyofilm oluşumu

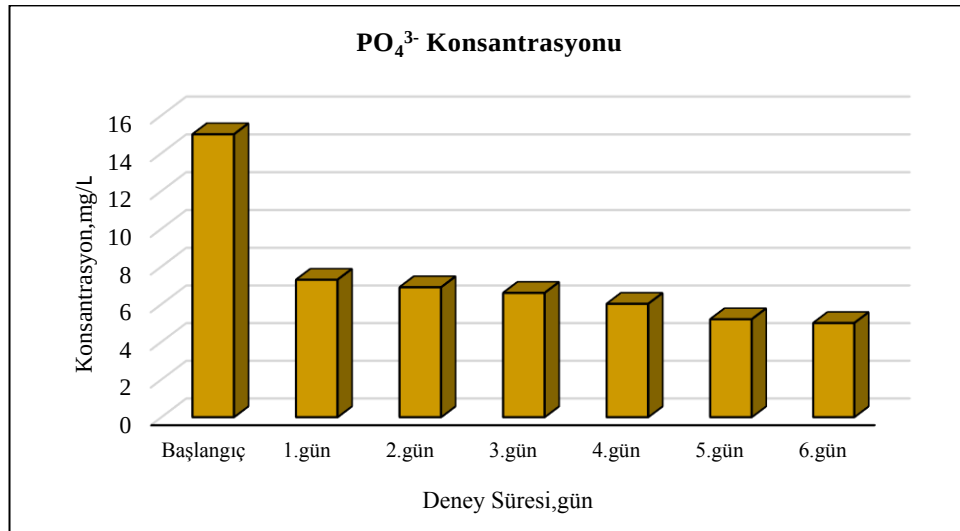
4.2.2. 16:1 N/P oranının atık sudaki fosfat, azot, koi giderimine etkisi

4.2.2.1. Fosfat ($\text{PO}_4\text{-P}$) giderimi

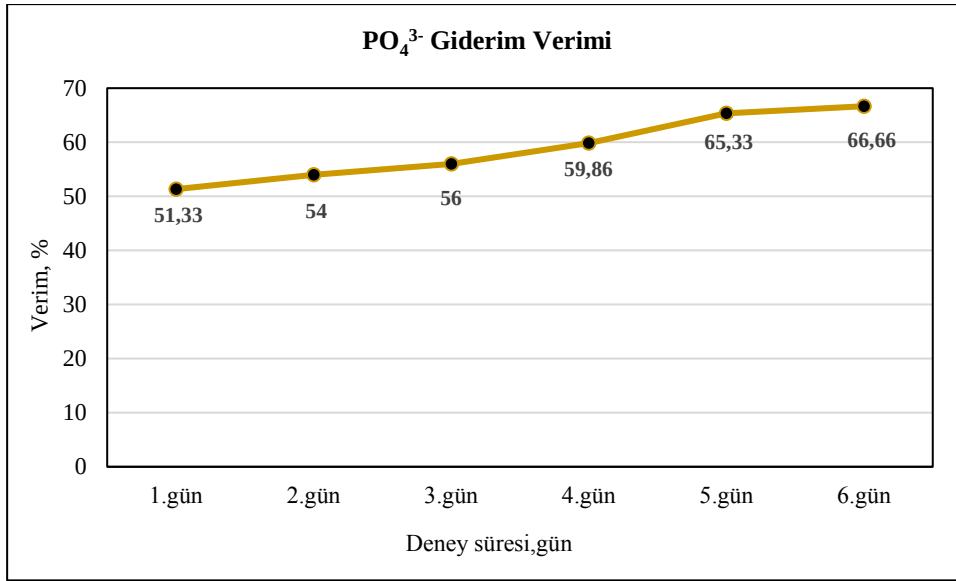
Reaktör çıkışından günlük olarak alınan numunelerde fosfat konsantrasyon analizleri yapılmıştır. Günlük olarak reaktörden alınan numunelerin fosfat konsantrasyonları ve fosfat giderim verimleri Tablo 4.4.'de verilmiştir.

Tablo 4.4. PO_4^{3-} giderimi ve verimi

PO_4^{3-} GİDERİMİ VE VERİMİ							
Gün	Başlangıç	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Konsantrasyon (mg/L)	15	7,3	6,9	6,6	6,02	5,2	5
Verim (%)	-	51,33	54	56	59,86	65,33	66,66



Şekil 4.3. 16:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük fosfat konsantrasyon değişimi



Şekil 4.4. 16:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük fosfat giderim verimi

16:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük fosfat konsantrasyon değişimi Şekil 4.3.'de verilmiştir. Günlük olarak yapılan analizlerin sonucuna göre, atık sudaki başlangıç fosfat konsantrasyonunun 15 mg/L'den 6.gün sonunda 5 mg/L'ye düştüğü gözlenmiştir.

16:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük fosfat giderim verimi Şekil 4.4.'de verilmiştir. *Chlorella Vulgaris*'in fosfat giderim miktarına etkisi doğrusal bir artış göstermiştir. Çalışmanın sona erdiği 6.günün sonunda fosfat giderim verimi %66,66 olarak gerçekleşmiştir.

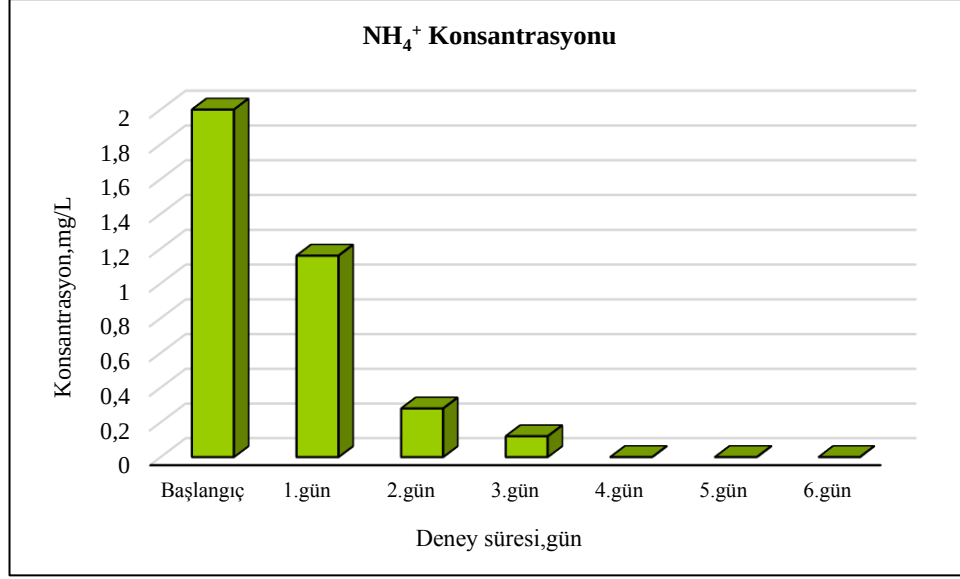
4.2.2.2. Amonyum azotu (NH₄-N) giderimi

Reaktör çıkışından günlük olarak alınan numunelerde amonyum azotu konsantrasyon analizleri yapılmıştır.

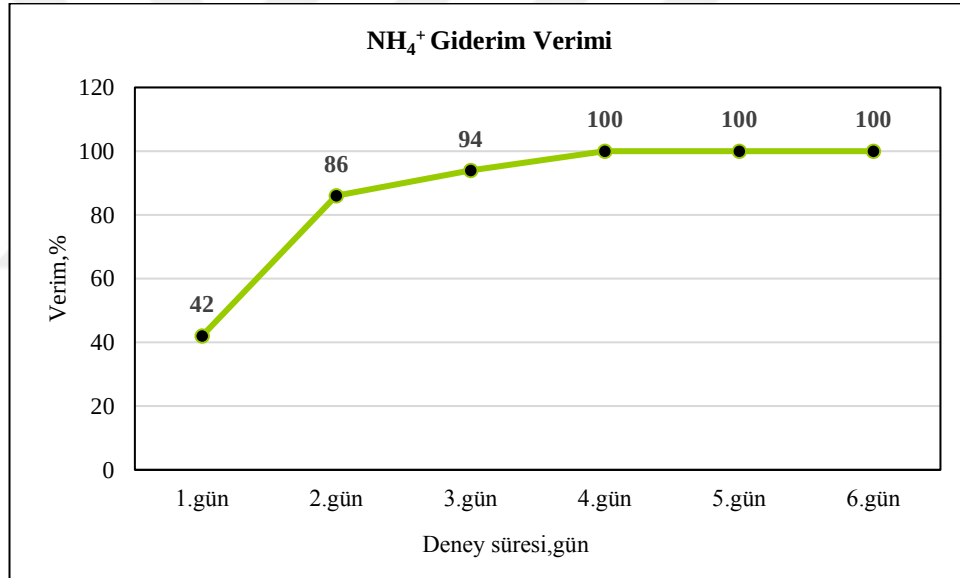
Günlük olarak reaktörden alınan numunelerin amonyum azotu konsantrasyonları ve amonyum azotu giderim verimleri Tablo 4.5.'de verilmiştir.

Tablo 4.5. NH₄⁺ giderimi ve verimi

NH ₄ ⁺ GİDERİMİ VE VERİMİ							
Gün	Başlangıç	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Konsantrasyon (mg/L)	2	1,16	0,28	0,12	0	0	0
Verim (%)	-	42	86	94	100	100	100



Şekil 4.5. 16:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük amonyum azotu konsantrasyon değişimi



Şekil 4.6. 16:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük amonyum azotu giderim verimi

16:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük amonyum azotu konsantrasyon değişimi Şekil 4.5.'de verilmiştir. Günlük olarak yapılan analizlerin sonucuna göre, atık sudaki başlangıç amonyum azotu konsantrasyonunun 2 mg/L'den 3.gün sonunda 0,12 mg/L'ye düştüğü gözlenmiştir. 4. gün itibariyle atık suda amonyum azotu tükenmiştir.

16:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük amonyum azotu giderim verimi Şekil 4.6.'da verilmiştir. Çalışmanın 4.günü itibariyle amonyum azotu giderim verimi %100 olarak gerçekleşmiştir.

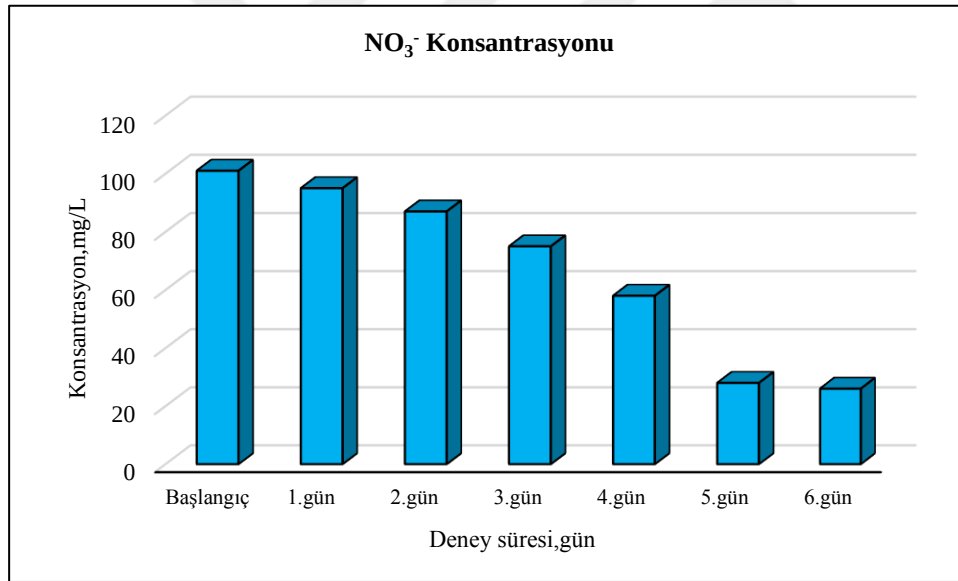
4.2.2.3. Nitrat azotu ($\text{NO}_3\text{-N}$) giderimi

Reaktör çıkışından günlük olarak alınan numunelerde nitrat azotu konsantrasyon analizleri yapılmıştır.

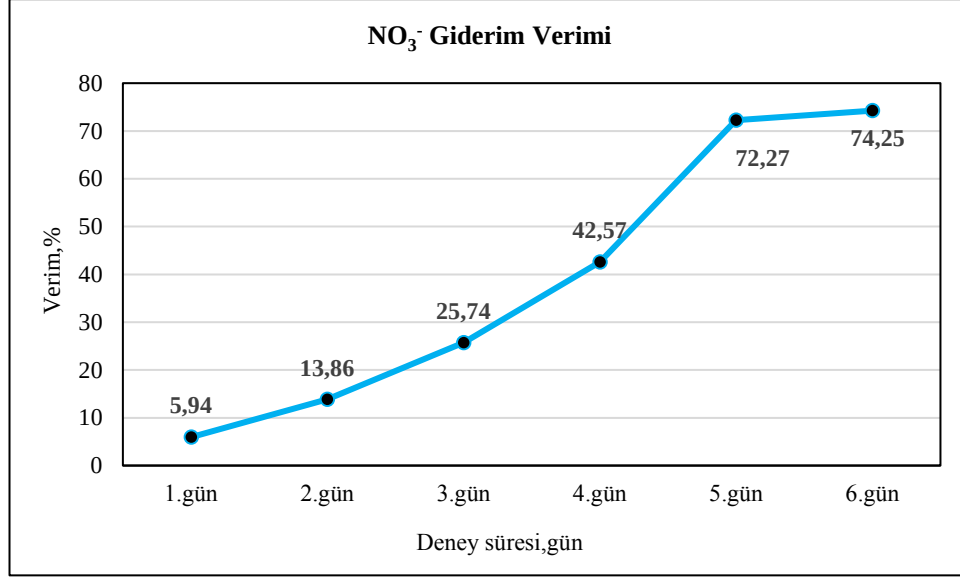
Günlük olarak reaktörden alınan numunelerin nitrat azotu konsantrasyonları ve nitrat azotu giderim verimleri Tablo 4.6.'da verilmiştir.

Tablo 4.6. NO_3^- giderimi ve verimi

NO_3^- GİDERİMİ VE VERİMİ							
Gün	Başlangıç	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Konsantrasyon (mg/L)	101	95	87	75	58	28	26
Verim (%)	-	5,94	13,86	25,74	42,57	72,27	74,25



Şekil 4.7. 16:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrat azotu konsantrasyon değişimi



Şekil 4.8. 16:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrat azotu giderim verimi

16:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrat azotu konsantrasyon değişimi Şekil 4.7.'de verilmiştir. Günlük olarak yapılan analizlerin sonucuna göre, deneyin sona erdiği gün nitrat azotu konsantrasyonunun 101 mg/L'den 26 mg/L'ye düştüğü gözlenmiştir.

16:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrat azotu giderim verimi Şekil 4.8.'de verilmiştir. Çalışma süresi boyunca doğrusal bir artış gösteren nitrat azotu giderim verimi 6.günün sonunda %74,25 olarak gerçekleşmiştir.

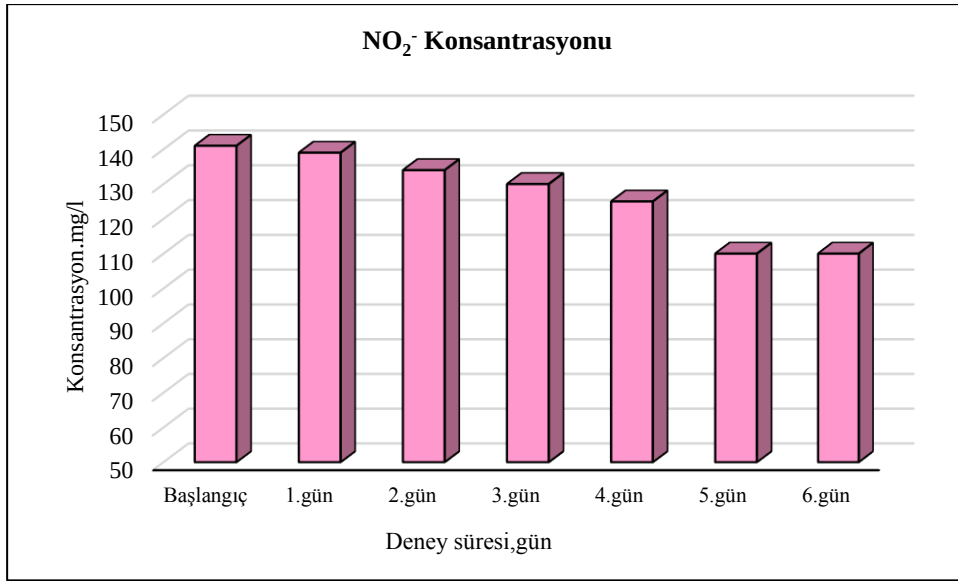
4.2.2.4. Nitrit azotu (NO₂-N) giderimi

Reaktör çıkışından günlük olarak alınan numunelerde nitrit azotu konsantrasyon analizleri yapılmıştır.

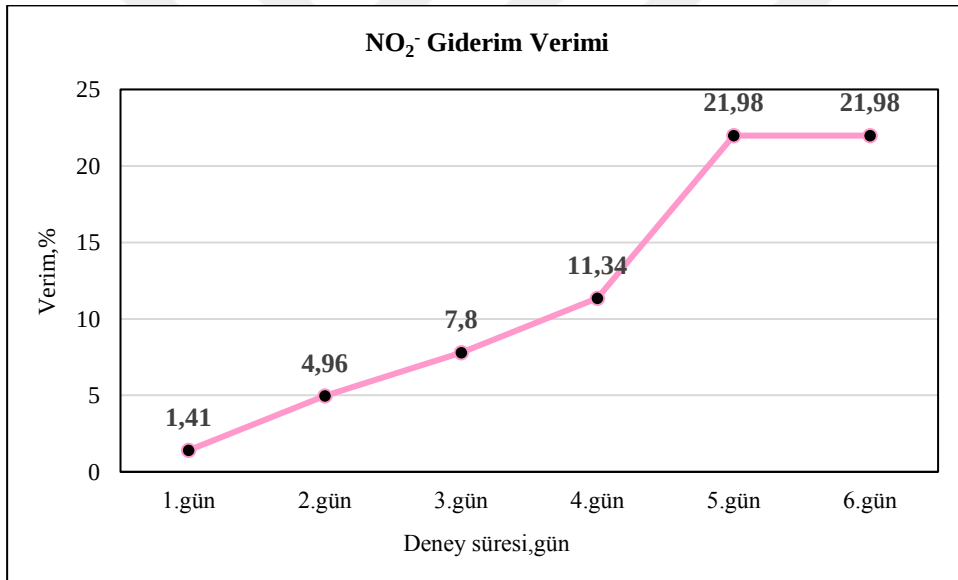
Günlük olarak reaktörden alınan numunelerin nitrit azotu konsantrasyonları ve nitrit azotu giderim verimleri Tablo 4.7.'de verilmiştir.

Tablo 4.7. NO₂⁻ giderimi ve verimi

NO ₂ ⁻ GİDERİMİ VE VERİMİ							
Gün	Başlangıç	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Konsantrasyon (mg/L)	141	139	134	130	125	110	110
Verim (%)	-	1,41	4,96	7,80	11,34	21,98	21,98



Şekil 4.9. 16:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrit azotu konsantrasyon değişimi



Şekil 4.10. 16:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrit azotu giderim verimi

16:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrit azotu konsantrasyon değişimi Şekil 4.9.'da verilmiştir. Günlük olarak yapılan analizlerin sonucuna göre, başlangıç nitrit azotu konsantrasyonunun 141 mg/L'den 110 mg/L'ye düştüğü gözlenmiştir.

16:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrit azotu giderim verimi Şekil 4.10.'da verilmiştir. Atık sudaki nitrit azotu giderim verimi %21,98 olarak sınırlanmıştır.

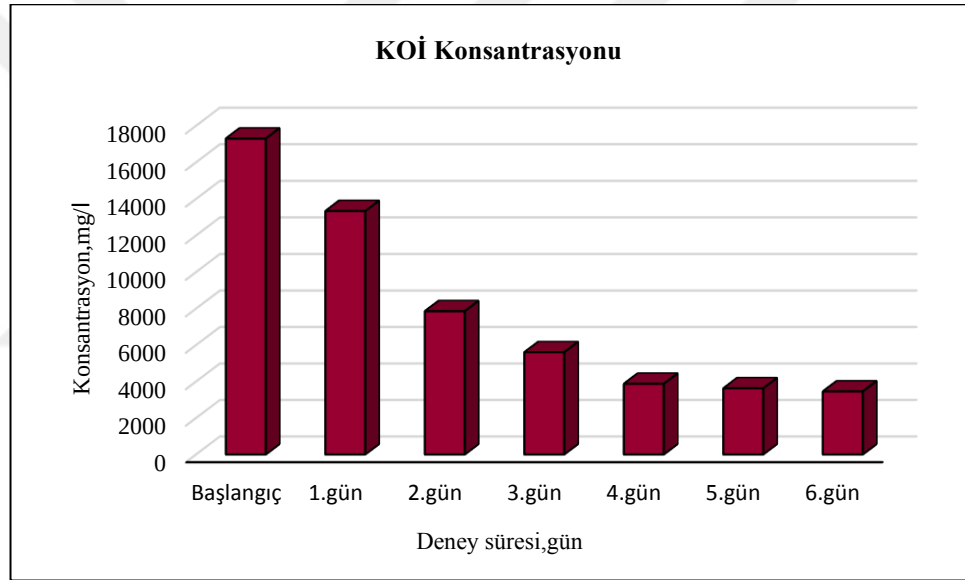
4.2.2.5. KOİ giderimi

Reaktör çıkışından günlük olarak alınan numunelerde KOİ konsantrasyon analizleri yapılmıştır.

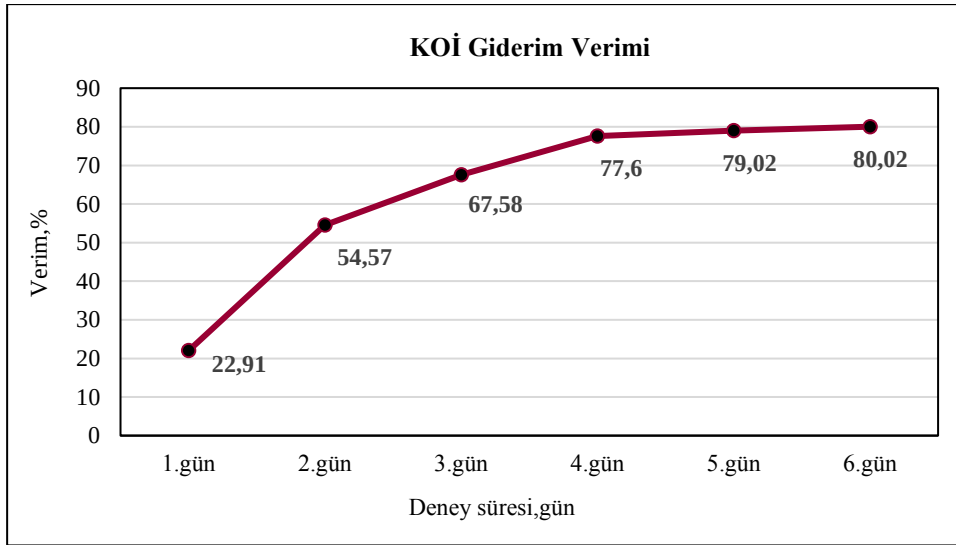
Günlük olarak reaktörden alınan numunelerin KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderim verimleri Tablo 4.8.'de verilmiştir.

Tablo 4.8. KOİ giderimi ve verimi

KOİ GİDERİMİ VE VERİMİ							
Gün	Başlangıç	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Konsantrasyon (mg/L)	17300	13336	7859	5607	3874	3629	3456
Verim (%)	-	22,91	54,57	67,58	77,60	79,02	80,02



Şekil 4.11. 16:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük KOİ konsantrasyon değişimi



Şekil 4.12. 16:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük KOİ giderim verimi

16:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük KOİ konsantrasyon değişimi Şekil 4.11.'de verilmiştir. Günlük olarak yapılan analizlerin sonucuna göre, çalışmanın sonunda başlangıç KOİ konsantrasyonunun 17300 mg/L'den 3456 mg/L'ye düştüğü gözlenmiştir. 16:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük KOİ giderim verimi Şekil 4.12.'de verilmiştir. Atık sudaki KOİ giderimi %80,02 olarak gerçekleşmiştir.

4.2.3. 20:1 N/P oranının biyofilm oluşum miktarına etkisi

Çalışmanın ilk aşamasında 2 gün boyunca atık suya adaptasyonu sağlanmış olan mikroalgler ikinci aşamada reaktördeki pamuklu kumaş plaka üzerinden 2 gün devir daim yaptırılarak yüzeyde tutunmaları sağlanmıştır. *Chlorella Vulgaris* türü mikroalglerin biyodizel atık suyunda azot, fosfor ve KOİ giderimi için 6 günlük çalışma periyodu uygulanmış ve günlük olarak izlenen parametreler değerlendirilmiştir. 20:1 N/P oranı esas alınarak hazırlanan atık su başlangıç değerleri Tablo 4.9.'da verilmiştir.

Tablo 4.9. 20:1 N/P oranında atık su başlangıç değerleri

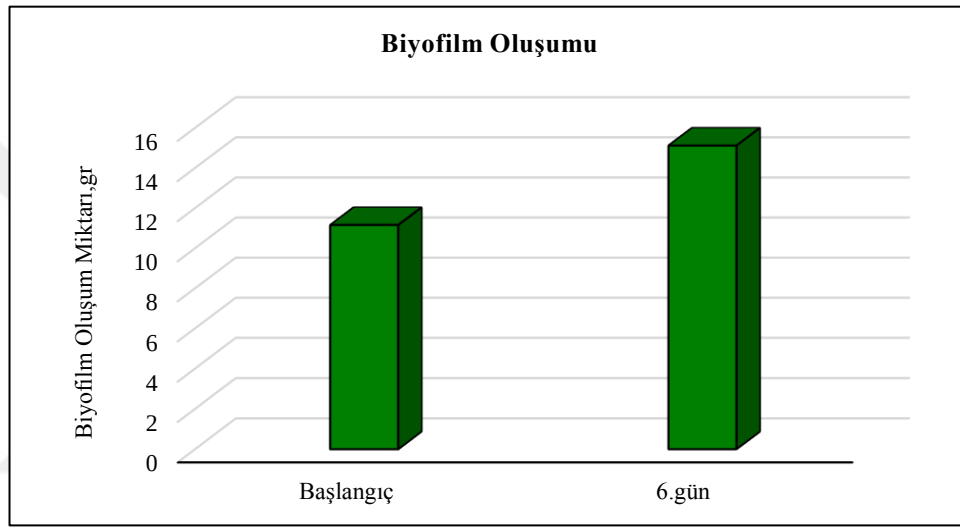
Parametreler	Başlangıç Konsantrasyonu
KOİ (mg/L)	17389
NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	170
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	208
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	0,39
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	15
pH	7.5

Çalışmanın ilk günü itibariyle mikroalgler pamuklu kumaş plaka yüzeyine tutunmaya başlamıştır.

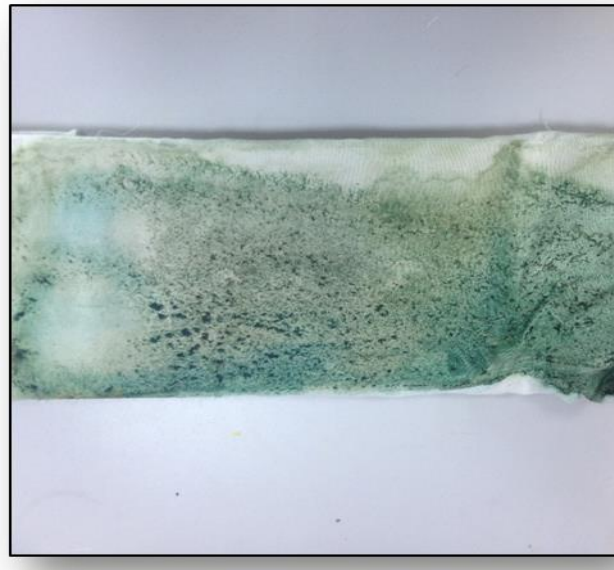
Deneyde kullanılan pamuklu kumaşın ilk ağırlığı ve deney sonu pamuklu kumaşın son ağırlığı Tablo 4.10.'da görülmektedir. 6 günlük çalışma periyodu sonunda 3,963 g mikroalg kumaşa tutunarak biyofilm tabakası oluşturmuştur.

Tablo 4.10. 20:1 N/P oranında biyofilm oluşum miktarı

Kumaşın İlk Ağırlığı (g)	Kumaşın Son Ağırlığı (g)
11,1548	15,1178



Şekil 4.13. 20:1 N/P oranında biyofilm oluşum miktarı



Şekil 4.14. 20:1 N/P oranında biyofilm oluşumu

4.2.4. 20:1 N/P oranının atık sudaki fosfat, azot, koi giderimine etkisi

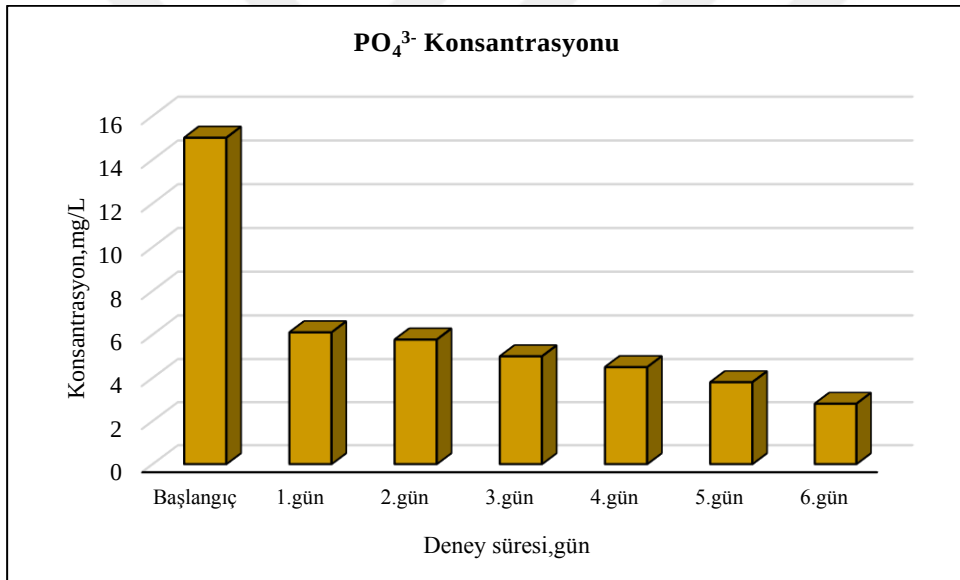
4.2.4.1. Fosfat (PO₄-P) giderimi

Reaktör çıkışından günlük olarak alınan numunelerde fosfat konsantrasyon analizleri yapılmıştır.

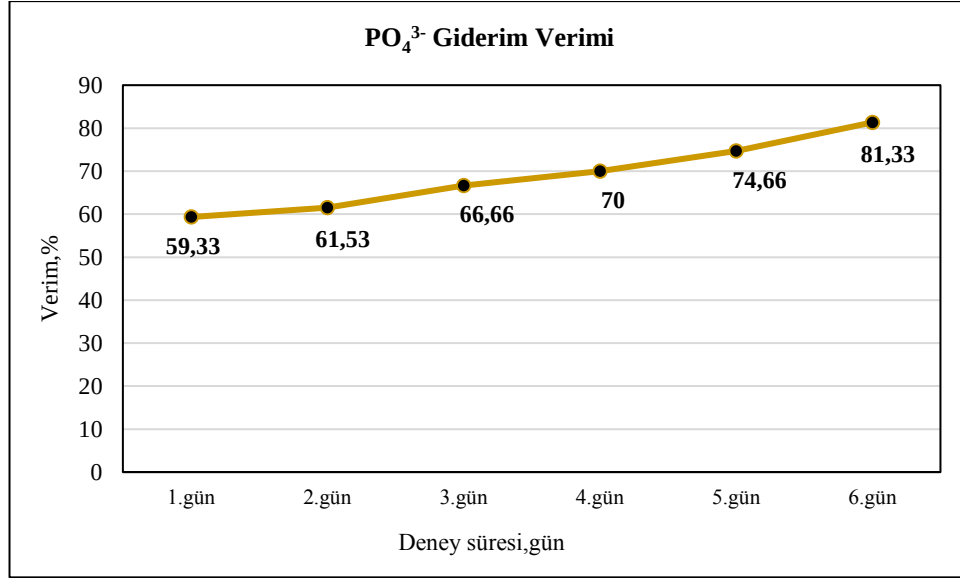
Günlük olarak reaktörden alınan numunelerin fosfat konsantrasyonları ve fosfat giderim verimleri Tablo 4.11.'de verilmiştir.

Tablo 4.11. PO₄³⁻ giderimi ve verimi

PO ₄ ³⁻ GİDERİMİ VE VERİMİ							
Gün	Başlangıç	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Konsantrasyon (mg/L)	15	6,1	5,77	5	4,5	3,8	2,8
Verim (%)	-	59,33	61,53	66,66	70	74,66	81,33



Şekil 4.15. 20:1 N/P oranında atık suyun C.Vulgaris biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük fosfat konsantrasyon değişimi



Şekil 4.16. 20:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük fosfat giderim verimi

20:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük fosfat konsantrasyon değişimi Şekil 4.15.'de verilmiştir. Günlük olarak yapılan analizlerin sonucuna göre, atık sudaki başlangıç fosfat konsantrasyonunun 15 mg/L'den 6.gün sonunda 2,8 mg/L'ye düştüğü gözlenmiştir.

20:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük fosfat giderim verimi Şekil 4.16.'da verilmiştir. *Chlorella Vulgaris*'in fosfat giderim miktarına etkisi doğrusal bir artış göstermiştir. Çalışmanın sona erdiği 6.günün sonunda fosfat giderim verimi %81,33 olarak gerçekleşmiştir.

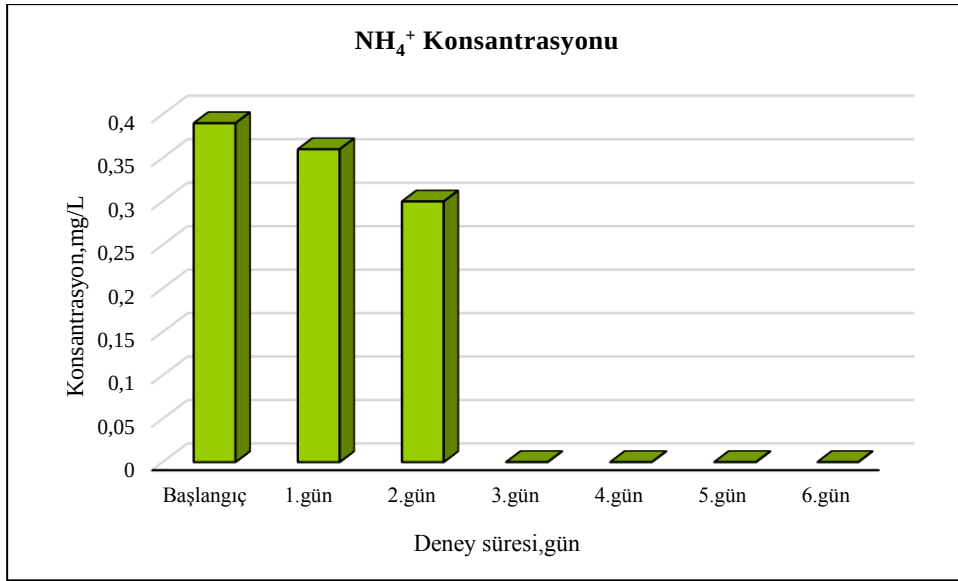
4.2.4.2. Amonyum azotu (NH₄-N) giderimi

Reaktör çıkışından günlük olarak alınan numunelerde amonyum azotu konsantrasyon analizleri yapılmıştır.

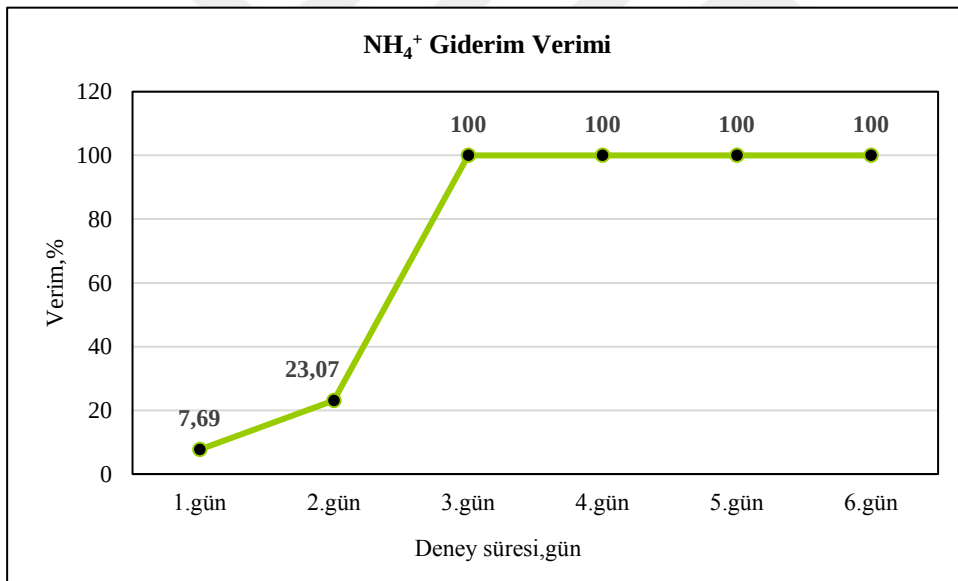
Günlük olarak reaktörden alınan numunelerin amonyum azotu konsantrasyonları ve amonyum azotu giderim verimleri Tablo 4.12.'de verilmiştir.

Tablo 4.12. NH₄⁺ giderimi ve verimi

NH ₄ ⁺ GİDERİMİ VE VERİMİ							
Gün	Başlangıç	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Konsantrasyon (mg/L)	0,39	0,36	0,30	0	0	0	0
Verim (%)	-	7,69	23,07	100	100	100	100



Şekil 4.17. 20:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük amonyum azotu konsantrasyon değişimi



Şekil 4.18. 20:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük amonyum azotu giderim verimi

20:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük amonyum azotu konsantrasyon değişimi Şekil 4.17.'de verilmiştir. Günlük olarak yapılan analizlerin sonucuna göre, deneysel çalışmanın 2. günü sonunda amonyum azotu konsantrasyonunun 0,39 mg/L'den 0,30 mg/L'ye düştüğü gözlenmiştir. 2. günden sonra atık suda amonyum azotu tükenmiştir.

20:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük amonyum azotu giderim verimi Şekil 4.18.'de verilmiştir. Çalışmanın 2. gününden sonra amonyum azotu giderim verimi %100 olarak gerçekleşmiştir.

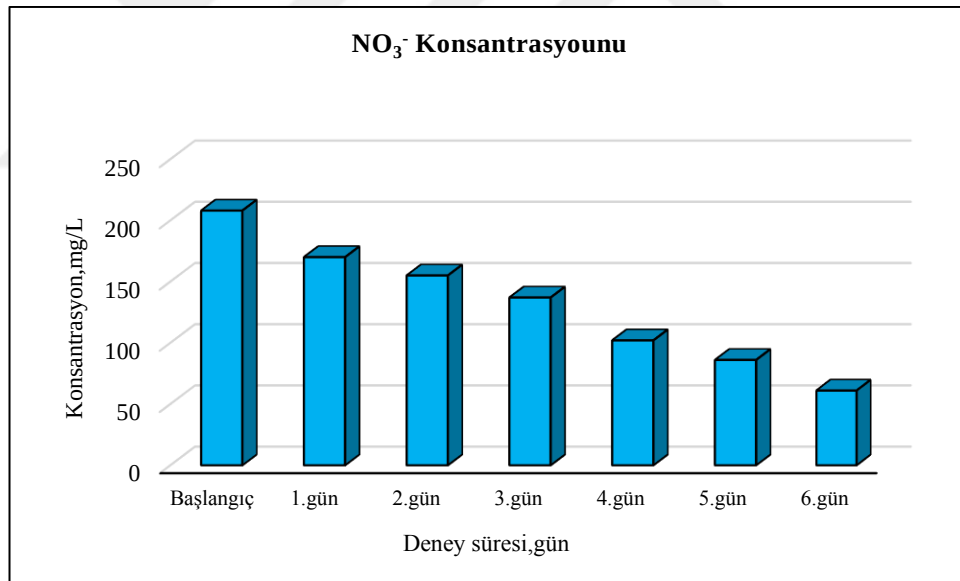
4.2.4.3. Nitrat azotu (NO₃-N) giderimi

Reaktör çıkışından günlük olarak alınan numunelerde nitrat azotu konsantrasyon analizleri yapılmıştır.

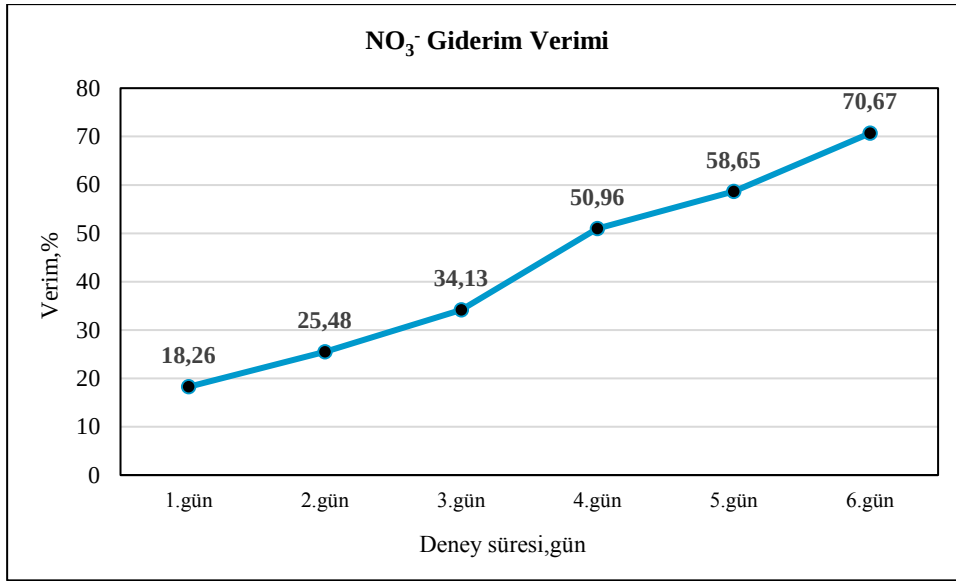
Günlük olarak reaktörden alınan numunelerin nitrat azotu konsantrasyonları ve nitrat azotu giderim verimleri Tablo 4.13.'de verilmiştir.

Tablo 4.13. NO₃⁻ giderimi ve verimi

NO ₃ ⁻ GİDERİMİ VE VERİMİ							
Gün	Başlangıç	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Konsantrasyon (mg/L)	208	170	155	137	102	86	61
Verim (%)	-	18,26	25,48	34,13	50,96	58,65	70,67



Şekil 4.19. 20:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrat azotu konsantrasyon değişimi



Şekil 4.20. 20:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık suda ki günlük nitrat azotu giderim verimi

20:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrat azotu konsantrasyon değişimi Şekil 4.19.'da verilmiştir. Günlük olarak yapılan analizlerin sonucuna göre, deneysel çalışmanın sona erdiği gün sonunda başlangıç nitrat azotu konsantrasyonunun 208 mg/L'den 61 mg/L'ye düştüğü gözlenmiştir.

20:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrat azotu giderim verimi Şekil 4.20.'de verilmiştir. Çalışma süresince nitrat azotu giderim miktarı doğrusal bir artış göstermiştir. Çalışmanın sona erdiği 6.günün sonunda nitrat azotu giderim verimi %70,67 olarak gerçekleşmiştir.

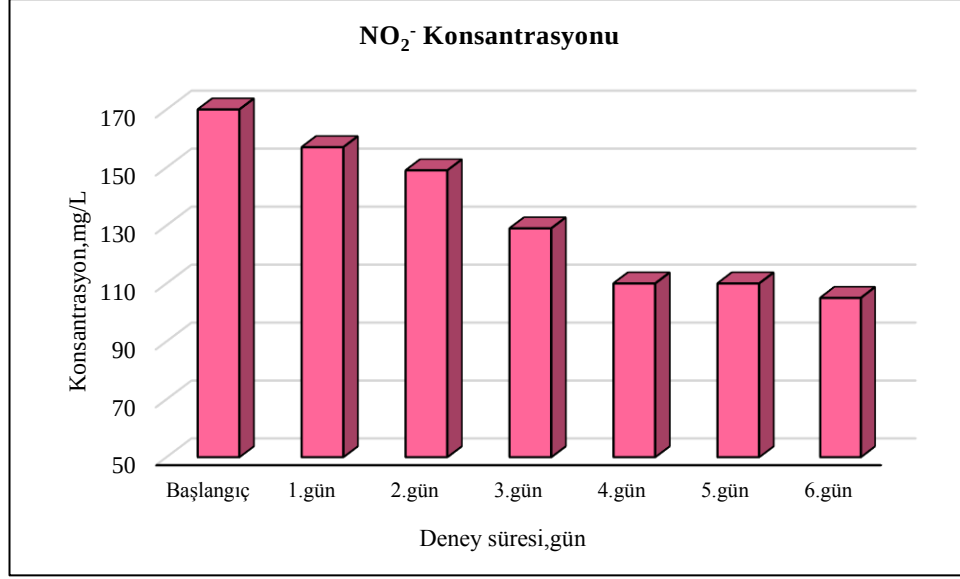
4.2.4.4. Nitrit azotu (NO₂-N) giderimi

Reaktör çıkışından günlük olarak alınan numunelerde nitrit azotu konsantrasyon analizleri yapılmıştır.

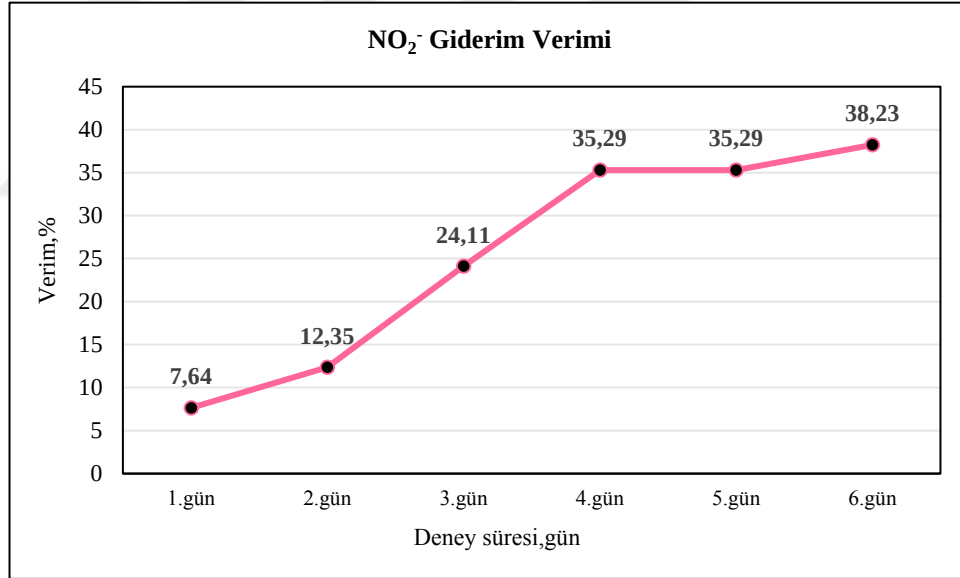
Günlük olarak reaktörden alınan numunelerin nitrit azotu konsantrasyonları ve nitrit azotu giderim verimleri Tablo 4.14'de verilmiştir.

Tablo 4.14. NO₂⁻ giderimi ve verimi

NO ₂ ⁻ GİDERİMİ VE VERİMLERİ							
Gün	Başlangıç	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Konsantrasyon (mg/L)	170	157	149	129	110	110	105
Verim (%)	-	7,64	12,35	24,11	35,29	35,29	38,23



Şekil 4.21. 20:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrit azotu konsantrasyon değişimi



Şekil 4.22. 20:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrit azotu giderim verimi

20:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrit azotu konsantrasyon değişimi Şekil 4.21.'de verilmiştir. Günlük olarak yapılan analizlerin sonucuna göre, 6.günün sonunda başlangıç nitrit azotu konsantrasyonunun 170 mg/L'den 105 mg/L'ye düştüğü tespit edilmiştir.

20:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük nitrit azotu giderim verimi Şekil 4.22.'de verilmiştir. Nitrit azotu giderim verimi %38,23 olarak sınırlanmıştır.

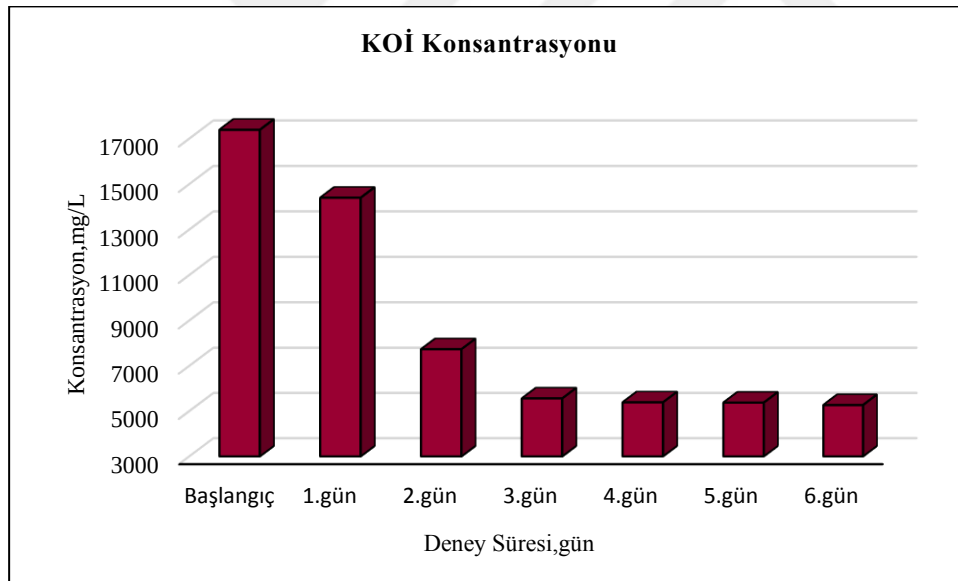
4.2.4.5. KOİ giderimi

Reaktör çıkışından günlük olarak alınan numunelerde KOİ konsantrasyon analizleri yapılmıştır.

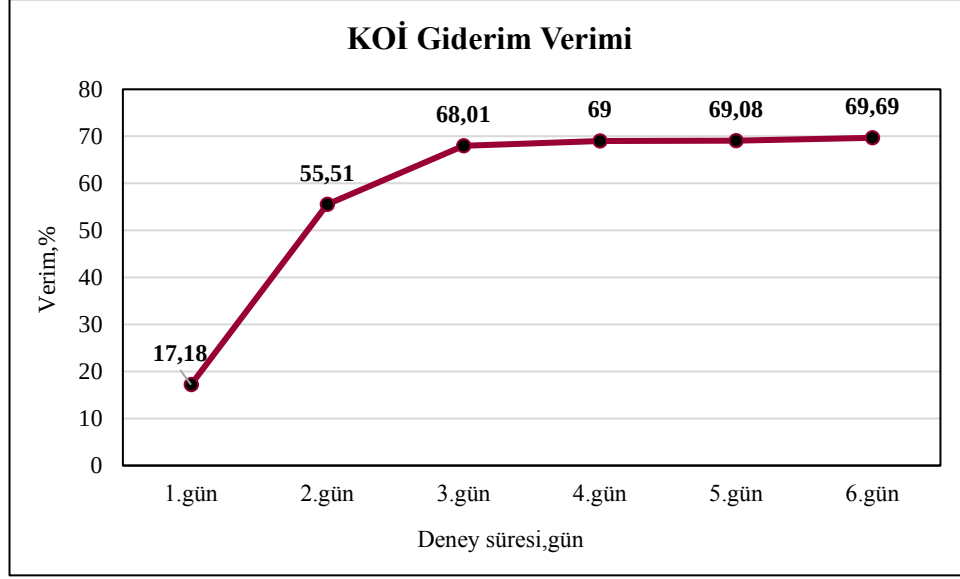
Günlük olarak reaktörden alınan numunelerin KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderim verimleri Tablo 4.15'de verilmiştir

Tablo 4.15. KOİ giderimi ve verimi

KOİ GİDERİMİ VE VERİMLERİ							
Gün	Başlangıç	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Konsantrasyon (mg/L)	17389	14400	7736	5562	5390	5376	5269
Verim (%)	-	17,18	55,51	68,01	69	69,08	69,69



Şekil 4.23. 20:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük KOİ konsantrasyon değişimi



Şekil 4.24. 20:1 N/P oranında atık suyun *C.Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük KOİ giderim verimi

20:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük KOİ konsantrasyon değişimi Şekil 4.23.'de verilmiştir. Günlük olarak yapılan analizlerin sonucuna göre, deneysel çalışmanın sonunda KOİ konsantrasyonunun 17389 mg/L'den 5269 mg/L'ye düştüğü gözlenmiştir.

20:1 N/P oranında atık suyun *Chlorella Vulgaris* biyofilmi ile arıtımında atık sudaki günlük KOİ giderim verimi Şekil 4.24.'de verilmiştir. Atık sudaki KOİ giderim verimi %69,69 olarak gerçekleşmiştir.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada elektrokagülasyon prosesi ile arıtılmış biyodizel atık suyunda farklı N/P oranlarında *Chlorella Vulgaris* ile biyofilm tabakası oluşumu sonucunda atık suyun arıtılabilirlik çalışması yapılmıştır. Çalışma 16:1 ve 20:1 olmak üzere iki farklı N/P oranında yürütülmüştür. Reaktörde çalışma esnasında oluşan biyofilm tabakası üzerinden geçirilen atık suyun PO_4^{3-} , NH_4^+ NO_3^- , NO_2^- ve KOI giderim verimleri incelenmiştir.

Mikroalg biyokütlenin atık su ortamında yetiştirilmesi, gerekli makro elementler olan karbon, azot ve fosforun ekonomik olarak sağlanması anlamına gelmektedir. Lu ve arkadaşları (2015) çalışmalarında düşük maliyetle biyokütle verimini artırmak için atık suların karışımına dayanan mikroalg yetiştirmişlerdir. *Chlorella sp.* kullandıkları çalışmalarında farklı atık suların karışımında mikroalg biyokütle veriminin (0,675–1,538 g/L) arttığını, dışardan besin maddesi ilavesi olmadığı için ekonomik bir yöntem olduğunu raporlamışlardır [112].

Mikroalglerin gelişimi için gerekli olan nütrient miktarı sitokiyometrik olarak hesaplanmıştır ve C/N/P oranı 106:16:1 olarak belirlenmiştir. Bu besin maddelerinden birinin yetersiz olması durumunda yeterli alg gelişimi görülmez [113]. Deneysel çalışmalarımızda kullanılan elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılmış olan biyodizel atık suyu mikroalglerle arıtılabilmek için gerekli karbon kaynağına sahiptir. Fakat biyodizel atık suyunda azot ve fosfor bulunmamaktadır. N/P oranı 5:1'den küçük olduğunda azot eksikliği, 30:1'den büyük olduğunda ise fosfor eksikliği yaşanmaktadır [114]. Bu nedenle deneylerde kullanılacak olan atık sulara 16:1 ve 20:1 oranı esas alınarak mikroalglerin gelişimi için azot kaynağı olarak $NaNO_3$, fosfor kaynağı olarak K_2HPO_4 eklenmiştir.

Mikroalglerin yüzeye bağlanması 2 aşamada gerçekleşir. İlk aşama alg hücrelerinin yapışması, ikinci aşamada alg hücrelerinin film tabakası oluşturarak yüzeye adsorpsiyonudur. İlk yapışma kritik olduğundan kolay olması için yüzeyin pürüzlü, gözenekli ve hidrofilik bir yapının olması önemlidir [115]. Biyofilm tabakasının oluşumu için seçilen yüzey, biyokütle oluşum miktarını ve atık su arıtma verimini de

etkileyecektir. Christenson ve arkadaşının (2012) yaptığı bir çalışmada uygun büyüme için substrat seçiminde, polipropilen ip ve naylon ipte hasat edilebilir bir büyüme olmadığını pamuk ipte ise daha fazla büyüme olduğunu tespit etmişlerdir [116]. Deneysel çalışmamızda *Chlorella Vulgaris*'in biyofilm tabakası oluşturmaya için pamuklu bir yüzey tercih edilmiştir.

Işık yoğunluğu ile beraber fotonsentetik aktivite doygunluk noktasına kadar artmaktadır [72]. Chang ve arkadaşları (2016) *Chlorella* gelişiminin en yüksek $180 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$, en düşük ışık yoğunluğu $70 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ altında azaldığını tespit etmişlerdir [64]. Sukacova ve arkadaşlarının (2015) yaptığı çalışmada ise algal biyofilmin 24 saatlik sürekli yapay aydınlatma deneyi sırasında atık sudan toplam fosforun $97 \pm 1\%$ 'inin giderildiğini belirtmişlerdir [117]. Deneysel çalışmalarımız sürekli aydınlık ortamda $100 \mu\text{mol foton/m}^2\text{s}$ ışık yoğunluğu bulunan lamba sisteminin varlığında yürütülmüştür. Reaktör için sağlanan ışık yoğunluğu ve aydınlatma periyodu verimi daha önce yapılan çalışmalar ile desteklenmektedir.

Işık yoğunluğu, doygunluk noktasının üzerine çıktığında kloroplastlardaki ışık reseptörleri zarar görür ve fotosentez hızı düşer [72]. Bu bilgi doğrultusunda 6 günlük periyodik deneysel çalışma sonucunda alg yüzeyinde meydana gelen sararmaların üst tabakada zamanla oluşan fotoinhibisyon neticesinde oluşmuş olabileceği düşünülebilir.

Deneysel çalışmalarımızda reaktördeki pamuklu yüzeye tutunması için sisteme aynı miktarda verilen mikroalglerin biyofilm tabakası üzerinde büyüyen biyokütle oluşum miktarları incelendiğinde, 16:1 N/P oranının korunduğu deneyde 2,579 g biyokütle oluşumu, 20:1 N/P oranı ile yapılan deneyde 3,963 g biyokütle oluşumu gözlenmiştir. Biyofilm oluşumu sırasında alt tabakada yapıştırıcı görevi gören EPS salgılanır [118]. Shen ve arkadaşları (2016) yaptığı çalışmada EPS'nin yapışma için önemli olduğunu ve miktarından çok bileşiminin önemini bildirmişlerdir. Azot kaynakları glisin ve nitrat ile yaptıkları çalışmada nitrat konsantrasyonu artınca önce yapışma oranının arttığını daha sonra azaldığını bildirmişlerdir. Azalma sebebini de EPS bileşimindeki karbonhidratın artıp, protein oranının düşmesine ve dağınık EPS miktarının artışına bağlı olduğunu öne sürmüşlerdir. Glisin kullanılan deneyde ise yapışma oranı artmış ve EPS bileşimindeki protein miktarı da artmıştır. Yani yapışma oranı ile EPS'nin protein içeriği ve sıkı EPS bileşimi arasında bir bağıntı bulunmuştur [115]. Sonuç olarak biyokütle üretimi ve yapışma oranı arttıkça biyofilm oluşum tabakası da

artmıştır.Yapmış olduğumuz 20:1 N/P oranındaki deneysel çalışmada Chlorella Vulgaris'in salgılamış olduğu EPS miktarının fazla olduğu bu nedenle biyofilm oluşum miktarının arttığı düşünülebilir.

Johnson ve Wen (2010) yaptığı çalışmada süt atık suyu ile biyodizel hammaddesi üretmek için Chlorella sp. kullanılarak polistiren köpük yüzeyinde algal tutunmanın gerçekleşmesini sağladılar. Oluşturdıkları sistemde köpük üzerinde oluşan algal biyofilmi “birinci büyüme” olarak nitelendirdiler ve hasat ettiler. Köpük üzerinde kalan alg kalıntıları ile sistemi tekrar başlatıp “yeniden büyüme” olarak nitelendirip deneylerine devam ettiler. 15 gün sonunda yeniden büyüme evresinde daha fazla biyokütle ürettiklerini kaydettiler. İlk büyümede TN, amonyum ve TP giderim verimleri sırasıyla ; %78,66, %98,69 ve %90,04 iken, yeniden büyüme de TN, amonyum, TP giderim verimleri sırasıyla; %76,34, %99,91 ve % 62,34 olarak bulundu. Buradan TN ve amonyumda giderim verimlerinin benzerlik gösterdiği fakat fosfor gideriminde ilk büyümenin başarılı olduğu sonucuna ulaşıldı [119].

Mikroalglerin besin alım kapasiteleri vardır. Mikroalgler besinleri inorganik formda aldığı için organik ve partikül formdaki N ve P atık su içinde kalabilir veya biyofilm içinde hapsolup mineralize olabilirler. Bu durum mikroalglerin besinleri tercih edilen oranda ve ihtiyacı kadarını absorbe ettiğini göstermektedir [120].

Deneysel çalışmalarımızda 16:1 ve 20:1 N/P oranlarında yapılan deneylerde PO_4^{3-} giderim verimi incelendiğinde, sırasıyla %66,66 ve %81,33 olarak gerçekleşmiştir. Fosfor fitoplanktonik organizmaların DNA ve RNA yapılarının ana bileşeni olması ve ATP sentezinde görev alması sebebiyle iki deneysel çalışmada da PO_4^{3-} giderim verimi yüksektir [120]. Mikroalgler atık sudaki fosfatı kullanmışlardır. Öztürk'ün (2014) mikroalglerin atık su arıtımında kullanımı ile ilgili yaptığı bir çalışmada fosfor gideriminin biyokütle artışıyla doğru orantılı olduğunu bildirmiştir [56]. Çalışmamızda elde edilen veriler ile daha önce yapılan bu çalışma örtüşmektedir. Yapmış olduğumuz her iki deneysel çalışmada da yüzeye tutunan mikroalglerin biyofilm oluşturmaya paralel olarak günlük fosfor gideriminin arttığı söylenebilir.

Çalışmalarımızda 16:1 N/P oranında yapılan deneyde azot giderimi incelendiğinde, NH_4^+ %100, NO_3^- %74,25 ve NO_2^- %21,98 olarak gerçekleşmiştir.

20:1 N/P oranında yapılan deneyde azot giderimi incelendiğinde ise, NH_4^+ %100, NO_3^- %70,67 ve NO_2^- %38,23 olarak gerçekleşmiştir.

Mikroalglerin birincil azot kaynağı olarak amonyumu kullandığını bildirmişlerdir. Amonyum asimilasyonunda bir redoks reaksiyonu bulunmamasından dolayı daha az enerji gerektiren bu durum amonyumun ilk tercih edilmesine neden olur [121]. Yapılan her iki deneyde de başlangıç amonyum azotu konsantrasyon miktarı düşüktür ve deney süresi içinde amonyum azotu tükenmiştir. Mikroalglerin nitratı, amonyum ve üre miktarının doygunluk seviyesinin altında olduğu durumlarda kullanımı söz konusu olduğu belirtilmiştir [122]. Çalışmada kullanılan atık su ortamında amonyum azotu miktarının çok düşük olmasından dolayı, *Chlorella Vulgaris* azot formlarından olan nitrat azotu ve nitrit azotunu kullanmak durumunda kalmış olabilir.

Suyun ihtiva ettiği karbonlu maddenin karbondioksit'e çevrilinceye kadar ilave edilmesi gereken oksijen miktarına KOİ denir. Mikroalgler enerji elde etmesi için karbondioksiti kullanırlar ve atık suda bulunan karbonlu maddelerden bu ihtiyaçlarını karşılarlar. Bu şekilde sudaki KOİ giderimi sağlanmış olur [122]. Deneysel çalışmalarımızda 16:1 ve 20:1 N/P oranlarında yapılan deneylerde KOİ giderim verimi incelendiğinde, sırasıyla %80,02 ve %69,69 olarak gerçekleşmiştir.

20:1 N/P oranında yapılan deneysel çalışma incelendiğinde oluşan biyofilm bulunduğu yüzeyde katman oluşturmaya başlamıştır. Gelişmiş biyofilmlerde yüzeye en yakın alg hücrelerinin besinlere olan erişimi üst katmanlara oranla sınırlıdır. Besin alımı sınırlanır, hücreler zamanla ölür ve biyofilmde dökülmeler meydana gelir [123]. Deneyimizde gelişen biyofilmde de zamanla kalınlaşmanın arttığı ve daha sonra sabitlendiği gözlenmiştir.

Yüzeyden uzaktaki hücreler ışık alamazken yüzeydeki hücrelerin sürekli ışık altında olması da olumsuz etki oluşturur. Alg biyofilminin normal kalınlığı 20 µm'dir. 20 µm altında kalan hücreler ışık alamaz. Bu durumda 200-350 µm seviyelerinde ortamın tamamen karanlık olduğu anlamına gelir. Mikroalgler sıkı tabaka olarak büyümeyi tercih ederler [124]. Li ve arkadaşları (2011) nütrient giderimi, biyokütle ve biyodizel üretim verimini araştırdıkları çalışmada KOİ giderim verimini %90,8 olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca zamanla alg biyokütle büyümesindeki azalmanın sebebinin yüksek alg yoğunluğunun oluşumu sırasında biyokütlenin gölgede kalmasından kaynaklanan yeterli ışık alamama olarak belirtmişlerdir [125]. 20:1 N/P oranında yapılan deneyimizde de oluşan pamuklu yüzeyde meydana gelen ilk hücresel bağlanmanın üzerinde gerçekleşen alg adsorpsiyonu ve büyümesi sonucunda oluşan kalınlaşma, alt

tabakanın kendi kendini gölgelemesine neden olmuş KOİ giderim verimi düşmüş olabilir.

Quan ve arkadaşlarının (2020) yaptığı bir çalışmada *Scenedesmus obliquus* ile katı atık sızıntı suyunun arıtılmasında 3:1 7:1 16:1 33:1 N/P oranlarında çalışılmış ve ilk üç günde çeşitli N/P oranlarıyla kontrol grubu ve deney grupları arasında mikroalg biyofilm yoğunluğunda çok düşük bir fark oluştuğunu bildirmişlerdir. Bunun nedeninin, fosforun ilk üç günde tüm gruplarda yeterli olmasına bağlı olduğunu öne sürmüşlerdir. Oluşan biyofilm yoğunluğuna göre, 16:1 N/P oranı altında en yüksek KOİ giderimi (%64,3) ve azot giderimi (%81,6) sağlandığını bildirmişlerdir [126].

Biyodizel atık suyunun *Chlorella Vulgaris* biyofilm tabakasında arıtılması amacıyla kurulan reaktör düzeneğinde dikkat edilmesi gereken parametrelerden birisi de atık su debisidir. Oluşan biyofilm tabakası yüzeyinin kurumaması için deneme çalışmalarında, farklı alg ve atık su oranlarında çalışılmış mevcut reaktör için minimum atık su miktarı 0,5 L olarak karar verilmiştir. Peristaltik pompa ile sağladığımız suyun geri devir daim hızı deneysel çalışma boyunca aynı tutuldu ve oluşan biyofilm tabakasının bütünlüğü korunacak şekilde ayarlandı.

Yapılan farklı bir çalışmada düşük dönüş hızının mikroalglerin gelişiminde rol oynadığını düşük dönüş hızında mikroalglerin havayla temas süresinin arttığını bu nedenle kurumaya başladığı bildirilmiştir [124].

Mikroalglerin büyüme hızı bulunduğu yüzeyden çok türleriyle ilişkilidir [124]. Bu nedenle biyofilm sistemi ile arıtma yapılırken dikkat edilmesi gereken önemli nokta mikroalg türünün seçilmesidir [124]. Bağlanma ve biyofilm gelişiminde etkili olan EPS her alg türünün üretebildiği bir madde değildir. [123]. Irvig ve Allen (2011) yaptığı bir çalışmada *Chlorella Vulgaris*'in biyofilm oluşturmamasının, steril olmayan koşullarda diğer organizmalar tarafından EPS üretmesine bağlı olduğunu, steril ortamda ise EPS üretme yeteneğinin düşük olduğu ve az miktarda biyofilm oluşturduğunu bildirmişlerdir [127].

Wei ve arkadaşlarının (2008) yaptığı bir çalışmada BG11 ortamında geliştirilmiş, beş farklı alg kültürü *Chlorella Pyrenoidosa*, *Scenedesmus Obliquus*, *Anabaena Flosaquae*, *Synechococcus Elogatus*, *Microcystic Aeruginosa* ile biyofilm oluşturuldu. Dolgu yüzeyi biyofilm oluşmadan önce beyaz, sonra açık yeşil ve en son koyu yeşile dönüştü. Bu durum kuvvetli alg büyümelerine işaret etti. Deney sonunda sırasıyla TP,

TN, NH₃-N, KOİ giderim verimleri %95,38, %83,93, %82,38, ve %92,31, olarak bulunmuştur [128].

Sınmaz ve arkadaşlarının (2022) yaptığı çalışmada mezbahane atık sularının *Chlorella Vulgaris* tarafından pH 10,5’da amonyum ve fosfat giderimi incelendiğinde sırasıyla %99 ve %96,43 giderim verimi sonucuna ulaşılar [129].

Aslan ve Kapdan (2006) yaptıkları bir çalışmada sentetik atık sularda *Chlorella Vulgaris* kullanarak sudaki azot ve fosfor giderimini incelemiş azot için %72 ve fosfor için %28 giderme verimi elde etmişlerdir [130].

Yılmaz ve Budak (2018) yaptığı bir çalışmada *Chlorella Vulgaris*’in nütrient giderim verimini toplam azot ve toplam fosfor için sırasıyla %95,3 ve %92,7 olarak tespit etmişlerdir [131].

Posadas ve arkadaşları (2013) yaptığı çalışmada atık sularda C, N, P gideriminde alg ve bakteriyel biyofilm biyoreaktörlerinin bakteriyel biyofilm biyoreaktörlerinden daha verimli olduğu sonucuna ulaşmışlardır [132].

Yapılan bu çalışmaların neticesinde farklı endüstriyel atık sularda uyum sağlamış *Chlorella Vulgaris*’in nütrient giderimi ve KOİ gideriminde oldukça başarılı olduğu görülmektedir.

Deneyisel çalışmadan elde edilen veriler incelendiğinde biyodizel atık sularında da *Chlorella Vulgaris*’in ileri atık su arıtımı gerçekleştirme potansiyeli olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] B.Ayvaz, A.O. Kuşakçı, F. Öztürk, & E.B. Karakoç, “Biyodizel Yakıtlar İçin Çok Dönemli Tedarik Zinciri Ağ Tasarımı: Türkiye Örneği,” Gazi University Journal Of Science, Part C: Design And Technology, Vol.6(4), Pp.862-876. (2018).
- [2] Serhat Şeker, “Biyodizel Üretimi ve Katkı Maddelerinin Yakıt Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi,” Gazi Üniversitesi, 2007.
- [3] M. Saif, U. Rehman, N. Rashid, A. Saif, T. Mahmood, And J. Han, “Potential Of Bioenergy Production From Industrial Hemp (Cannabis Sativa): Pakistan Perspective,” Renew. Sustain. Energy Rev., Vol. 18, Pp. 154–164, 2013.
- [4] Gizlenci, Ş,Acar, M.” Enerji Bitkileri Tarımı ve Biyoyakıtlar (Biyomotorin, Biyoetanol, Biyomas)”,Enerji Bitkileri ve Biyoyakıtlar Sektörel Rapor, S.15, 2008.
- [5] Betül Erçek Serin, “Çay Tohumu Biyodizelinin Motorin ve Etanol ile Karışımlarının Tek Silindirli Bir Dizel Motorda Farklı Enjektör Basınçlarındaki Motor Performansı, Egzoz ve Gürültü Emisyonlarına Etkilerinin Araştırılması,” Necmettin Erbakan Üniversitesi, 2022.
- [6] Berkan Aydın, “Nano Yakıt Katkı Maddesi İlave Edilen Biyodizel Dizel Karışımının Motor Performans ve Emisyon Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi,” Karabük Üniversitesi, 2022.
- [7] Emre Canbaz, “ Kenevir Yağından Elde Edilen Biyodizelin Dizel Motor Parametrelerine Etkilerinin İncelenmesi ,” Karabük Üniversitesi, 2022.
- [8] K. Ngamlardpokin, S.Kumjadpai, P.Chatanon, U.Tungmanee, S.Chuenchuanom, P. Jaruwat, “Remediation Of Biodiesel Wastewater By Chemical- And Electro-Coagulation: A Comparative Study,” Journal Of Environmental Management, Vol.92, No.10, Pp.2454–2460,2011.
- [9] M.Berrios,R.L.Skelton, “Comparison Of Purification Methods For Biodiesel,” Chemical Engineering Journal, Vol.144,No.3,Pp. 459–465,2008.
- [10] O.Chavalparit,M.Ongwandee, “Optimizing Electrocoagulation Process For The Treatment Of Biodiesel Wastewater Using Response Surface Methodology,” Journal Of Environmental Sciences, Vol.21,No.11,Pp. 1491–1496,2009.
- [11] N.Nasir,Z.Daud, “Performance Of Aluminium Sulphate And Polyaluminium Chloride İn Biodiesel Wastewater,” Journal Of Mechanical Engineering And Sciences, Vol.7, No.1,Pp. 1189–1195,2014.
- [12] Nazire Pınar Tanattı, “ Biyodizel Atıksularının Elektrokoagülasyon ve İleri Oksidasyon Yöntemleri ile Arıtılabilirliği,”Sakarya Üniversitesi, 2015.
- [13] Abdurrahman Serkan Altınsoy, “Biyodizel Üretimi, Motorlarda Kullanımı ve Türkiye’deki Kaynakların İncelenmesi,” İstanbul Teknik Üniversitesi,2007.

- [14] M.T.Mata,A.A.Matins,N.S.Caetano, “Microalgae For Biodiesel Production And Other Applications: A Review.” Renewable And Sustainable Energy Reviews, Vol.14,No.1,Pp.217-232,2010.
- [15] F.Ma,M.A.Hanna,“Biodiesel Production: A Review.” Bioresource Technology, Vol.70,No.1,Pp. 1-15,1999.
- [16] G.Akgül,S.Sözer,M.Culfa, “Atık Yağlardan Biyodizel Üretiminde Yenilikçi Biyokömür Katalizörü,” Tübvav Bilim Dergisi, Vol.10,No.4,Pp.29-39,2017.
- [17] J.M.N.Pauline, R. Sivaramakrishnan,A. Pugazhendhi,T. Anbarasan,A. Achary, “Transesterification Kinetics Of Waste Cooking Oil And Its Diesel Engine Performance.” Fuel,Vol. 285, 119108, 2021.
- [18] S.K.Bhatia,R.K.Bhatia,J.M.Jeon,A.Pugazhendhi,M.K.Awasthi,D.Kumar,G.K umar,J.J.Yoon,Y,H,Yang, “An Overview On Advancements In Biobased Transesterification Methods For Biodiesel Production: Oil Resources, Extraction, Biocatalysts, And Process Intensification Technologies.” Fuel, Vol.285, 119117 2021.
- [19] E.Aktaş,Ö.Demir.U.Deniz, “Biodiesel Production Methods,” International Journal Of Energy And Smart Grid, Vol.5,No.1,Pp. 1-10, 2020.
- [20] Tuba Ağca, “Yağlardan Biyodizel Üretimi ve Atık Yağlardan Oluşan Atıkların Minimizasyonu-Örnek Tesis İncelenmesi,” Erciyes Üniversitesi,2019.
- [21] D.Y.Leung,X.Wu,M.K.H.Leung, “A Review On Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification,” Applied Energy,Vol.87,No.4,Pp. 1083-1095,2010.
- [22] Müslim Yıldız, “Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi ve Karakterizasyonu.,” Namık Kemal Üniversitesi,2008.
- [23] A.Demirbas,A.Bafail,W.Ahmad,M.Sheikh, “Biodiesel Production From Non-Edible Plant Oils,” Energy Exploration & Exploitation,Vvol.34,No.2,Pp.290-318,2016.
- [24] Alptekin, E,Çanakçı, M , “Biyodizel ve Türkiye’deki Durumu,” Mühendis ve Makine, Vol.47,No.561,Pp. 57-64,2006.
- [25] V.B. Veljković,I.B. Banković-Ilić,O.S.Stamenković, “Purification Of Crude Biodiesel Obtained By Heterogeneously-Catalyzed Transesterification,” Renewable And Sustainable Energy Reviews, VOL.49, Pp. 500-516,2015
- [26] Sinan Kölgelir, “Biyodizel Üretim Atığından Gliserin Eldesi,” Pamukkale Üniversitesi, 2020.
- [27] Mert Mehmet Nayır, “Kanola Yağından Baz Katalizli Transesterifikasyon Yöntemi ile Biyodizel Üretiminde Reaksiyon Parametrelerinin Optimizasyonu,” . Ondokuz Mayıs Üniversitesi,2018.
- [28] T. Sokač,M. Gojun,A.J.Tušek,A. Šalić,B. Zelić, “Purification Of Biodiesel Produced By Lipase Catalysed Transesterification By Ultrafiltration: Selection Of Membranes And Analysis Of Membrane Blocking Mechanisms.” Renewable Energy,Vol.159,Pp.642-651,2020.
- [29] J.M.Fonseca,H.G.Teleken.V.C.Almeida,C.Silva,” Biodiesel From Waste Frying Oils: Methods Of Production And Purification,” Energy Conversion And Management, Vol.184,Pp. 205-218,2019.

- [30] S.Aktar, G E. Cebe, “Alglerin Genel Özellikleri, Kullanım Alanları ve Eczacılıktaki Önemi,” Ankara Ecz. Fak. Dergisi, Vol.39, No.3, Pp.237-264, 2010.
- [31] A.A. Gamal, “Biological Importance Of Marine Algae,” Saudi Pharmaceutical Journal, Vol.18, No.1 Pp.1-25, 2010.
- [32] Ammar Alsoho, “Alglerden Tek ve İki Aşamalı Transesterifikasyon Teknolojisi ile Biyodizel Üretiminin Karşılaştırılması,” Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 2019 Çizelge
- [33] İ.AK, “Sucul Ortamın Ekonomik Bitkileri; Makro Algler,” Dünya Gıda Dergisi, Vol.12, Pp.88-97, 2015.
- [34] Esra İlhan, “Lipit İçeren Mikro Alglerin (*Chlorella Emersonii* ve *Botryococcus Braunii*) Atıksuların İleri Arıtımında Kullanımı,” Fırat Üniversitesi, 2015.
- [35] Y. Chisti, “Biodiesel From Microalgae. Biotechnology Advances,” Vol.25, No.3, Pp. 294–306, 2007.
- [36] C.Safi, B.Zebib, O. Merah, P. Y.Pontalier, C. Vaca-Garcia, “Morphology, Composition, Production, Processing And Applications Of *Chlorella Vulgaris*: A Review.” Renewable And Sustainable Energy Reviews, Vol. 35, Pp.265-278, (2014).
- [37] R.Ramaraj, Y. Unpaprom, N. Dussadee, “Cultivation Of Green Microalga, *Chlorella Vulgaris* For Biogas Purification,” International Journal Of New Technology And Research, Vol.2, No.3, 263569, 2016.
- [38] Feyzullah Yılmaz, “*Chlorella Vulgaris*’de Biyodizel Hammaddesi Üretimi Üzerine Borlu Bileşiklerin Etkilerinin Değerlendirilmesi,” İstanbul Medeniyet Üniversitesi, 2019.
- [39] Yiğit Sabri Ünlü, “Ems (Etil Metansülfonat) Mutajenez Yöntemiyle *Chlorella Vulgaris*’in Biyokütlesinin Arttırılması,” İstanbul Üniversitesi, 2016.
- [40] Oktor, K, “Mikroalglerin Çevre Teknolojilerindeki Yeri,” Çevre Bilim ve Teknoloji, Pp.337-338 ,2018.
- [41] J. Zhang, T.B.T.Tran, B.Taidi, P. Lu, P. Perré, “*Chlorella Vulgaris* Heterotrophic Colony Development And Interaction,” Algal Research, Vol. 49, 101907, (2020).
- [42] E. W. Becker, “Micro-Algae As A Source Of Protein,” Biotechnology Advances, Vol.25 No.2, Pp. 207-210, 2007.
- [43] Pamir H, “Fermentasyon Mikrobiyolojisi Ders Kitabı”, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara, Syf: 36-39, 1985.
- [44] Ece Gezgin Demir, “Mısır Yetiştiriciliğinde *Chlorella Vulgaris* Beyerinck[Beijerinck] Ve *Arthrospira Platensis* Gomont Taksonlarının in vitro ve Kalite Parametrelerine Etkisi,” Kocaeli Üniversitesi, 2020.
- [45] Ayşe Gül Can , “Mikroalg (*Chlorella Vulgaris* Beijerinck) Kullanımının Guar (*Cyamopsis Tetragonoloba* (L.) Taub.) Fidelerinde Tuza Tolerans Üzerine Etkisi,” Çankırı Karatekin Üniversitesi, 2019.
- [46] Gülru Özakman, “Selenyumun *Chlorella Vulgaris* Rbcl ve Psab Genlerinin Ekspresyon Seviyeleri Üzerindeki Etkileri,” Üsküdar Üniversitesi, 2018.

- [47] Şebnem Kurhan, “Fulvik ve Humik Asidin *Chlorella Vulgaris* ve *Spirulina Platensis* Gelişimine Etkisinin Belirlenmesi,” Ankara Üniversitesi,2012.
- [48] Fatma Baydaş, “Farklı İki Mikroalg (*Scenedesmus Dimorphus* ve *Chlorella Vulgaris*) ve Kuru Ekmek Mayası (*Saccharomyces Cerevisiae*) ile Beslenen *Moina Micrura* (Kurz, 1874)’Nın Besin Alma Aktivitesinin Araştırılması,”Fırat Üniversitesi,2010.
- [49] Sena Özdemir, “Sera Organik Domates Yetiştiriciliğinde *Chlorella Vulgaris* Beyerinck [Beijerinck]’ın Biyogübre Olarak Kullanımının Bitki Gelişimi, Verim ve Meyve Kalitesi Üzerine Etkileri,” Ege Üniversitesi,2014.
- [50] G.Canelli, L. Neutsch, R.Carpine, S. Tevere, F. Giuffrida, Z. Rohfritsch,F. Dionisi, C.J.Bolten, A. Mathys, “*Chlorella Vulgaris* İn A Heterotrophic Bioprocess: Study Of The Lipid Bioaccessibility And Oxidative Stability,” Algal Research,Vol. 45, 101754, 2020.
- [51] Hasan İlkay Yılmaz, “ *Chlorella Vulgaris* Kullanılarak Cu(I) ve Pb(I) Ağır Metallerinin Biyosorpsiyonu.” Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, 2019.
- [52] Şükrüye Er, “İki Farklı Herbisitin *Arthrospira Platensis* Gomont ve *Chlorella Vulgaris* Beyerinck (Beijerinck) Alglerinin Gelişimi Ve Antioksidan Parametrelerinin Üzerine Etkisi,”Sakarya Üniversitesi,2019.
- [53] I. T. K. Ru, Y. Y.Sung, M.Jusoh, M. E. A. Wahid, T. Nagappan, “*Chlorella Vulgaris*: A Perspective On Its Potential For Combining High Biomass With High Value Bioproducts,” Applied Phycology,Vol.1,No.1,Pp. 2-11, 2020
- [54] R.Qiu,S.Gao,P.A.Lopez,K.L.Ogden, “Effects Of Ph On Cell Growth, Lipid Production And Co2 Addition Of Microalgae *Chlorella Sorokiniana*, Algal Research,Vol. 28,Pp.192-199,2017.
- [55] Coutteau, P. “ Micro-Algae,” P. 7-48, In: Lavens, P. & Sorgeloos, P. (Eds.), “ Manual On The Production And Use Of Live Food For Aquaculture”,Fao Fisheries Technical Paper 361. Fao, Rome, 1996.
- [56] M. T.Ahmad, M. Shariff, F.Md. Yusoff, Y. M.Goh, S. Banerjee, “Applications Of Microalga *Chlorella Vulgaris* İn Aquaculture,” Reviews İn Aquaculture, Vol.12,No 1,Pp. 328-346, 2020.
- [57] Demet Kılınç Öztürk, “Lipit İçeren Bazı Mikro Alglerin İleri Atıksu Arıtımında Kullanımı ve Biyodizel Potansiyellerini Araştırılması,” Fırat Üniversitesi,2014.
- [58] Nur Ağırman, “*Chlorella Vulgaris* ve *Scenedesmus Acutus*’un Gelişimi, Pigment Oluşumu, Lipit ve Protein İçeriği Üzerine Farklı Stres Faktörlerinin Etkileri,” Fırat Üniversitesi 2015.
- [59] A.Difusa, J.Talukdar, M. C.Kalita, K. Mohanty, V. V. Goud, “Effect Of Light İntensity And Ph Condition On The Growth, Biomass And Lipid Content Of Microalgae *Scenedesmus* Species,” Biofuels, Vol.6,No.1-2,Pp. 37-44, 2015.
- [60] J. Gonzalez-Camejo, A. Viruela, M. V.Ruano, R. Barat, A. Seco, J. Ferrer, “Effect Of Light İntensity, Light Duration And Photoperiods İn The Performance Of An Outdoor Photobioreactor For Urban Wastewater Treatment,” Algal Research, Vol.40, 101511. 2019.

- [61] M.F.Blair,B.Kokabian,V.G.Gude, ““Light And Growth Medium Effect On Chlorella Vulgaris Biomass Production,” Journal Of Environmental Chemical Engineering,Vol.2,Issue.1,Pp.665-674,2014
- [62] H. X. Chang, Y. Huang, Q.Fu, Q.Liao, X. Zhu, “Kinetic Characteristics And Modeling Of Microalgae Chlorella Vulgaris Growth And Co2 Biofixation Considering The Coupled Effects Of Light İntensity And Dissolved İnorganic Carbon,” Bioresource Technology,Vol. 206,Pp. 231-238,2016.
- [63] L.Blinová, A.Bartošová, K. Gerulová, “Cultivation Of Microalgae (Chlorella Vulgaris) For Biodiesel Production,” Research Papers Faculty Of Materials Science And Technology Slovak University Of Technology,Vol. 23,No.36,Pp. 87-95, 2015.
- [64] A.Converti,A.A.Casazza,E.Y.Ortiz,P.Perego,M.D.Borghi, “Effect Of Temperature And Nitrogen Concentration On The Growth And Lipid Content Of Nannochloropsis Oculata And Chlorella Vulgaris For Biodiesel Production,” Chemical Engineering And Processing: Process Intensification,Vol.48,Issue.6,Pp.1146-1151,2009.
- [65] M.Sakarika,M,Kornaros, “Effect Of Ph On Growth And Lipid Accumulation Kinetics Of The Microalga Chlorella Vulgaris Grown Heterotrophically Under Sulfur Limitation,” Bioresource Technology,Vol.219,Pp.694-701,2016.
- [66] Elcik, H.Çakmakcı, M. “Mikroalg Üretimi ve Mikroalglerden Biyoyakıt Eldesi,” Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, Vol.32,No.3, Pp.795-820,2017.
- [67] H. K.Yılmaz, “Mikroalg Üretimi İçin Fotobiyoreaktör Tasarımları,” Su Ürünleri Dergisi,Vol.23,No.2,Pp. 327-332,2006.
- [68] S.Çalışkan Eleren, B.Oner, “Sustainable And Eco-Friendly Raw Materials For Biofuels: Microalgae,” Pamukkale University Journal Of Engineering Sciences-Pamukkale Üniversitesi Muhendislik Bilimleri Dergisi,Vol. 25. No.3,Pp. 304-319, 2019
- [69] Mustafa Gezici, “Biyodizel Üretimine Uygun Mikroalglerin Gelişimine Bazı Yetiştirme Parametrelerinin Etkisinin Belirlenmesi,” Ankara Üniversitesi,2012.
- [70] Uzeyle Elcik, “Atıksu Kullanılarak Düz Plaka Fotobiyoreaktörde Mikroalg Kültivasyonu,” Yıldız Teknik Üniversitesi,2016.
- [71] A. Demirbas, “Use Of Algae As Biofuel Sources,” Energy Conversion And Management, Vol.51,No.12, Pp.2738-2749,2010.
- [72] İ.AKYURT, Y.ŞAHİN, “ Planktonlar ve Fotobiyoreaktörler,” Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi,Vol. 1no.1,Pp. 83-92,2010.
- [73] L. Brennan, P. Owende, “Biofuels From Microalgae—A Review Of Technologies For Production, Processing, And Extractions Of Biofuels And Co-Products,” Renewable And Sustainable Energy Reviews, Vol.14,No.2, Pp.557-577, 2010.
- [74] Y. Shen, W. Yuan, Z. J. Pei, Q.Wu, E . Mao, “Microalgae Mass Production Methods,” Transactions Of The ASABE, Vol.52,No.4,Pp. 1275-1287,2009

- [75] H. Kargın, “Akuakültürde Mikroalg Üretim Sistemleri ve Fotobiyoreaktörler Dünyada ve Ülkemizde Kullanımı,” *Mediterranean Fisheries And Aquaculture Research*, Vol.3,No.3,Pp. 112-130, 2020.
- [76] A. Bahadar, M. B. Khan, “Progress In Energy From Microalgae: A Review,” *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, Vol.27,Pp. 128-148,2013.
- [77] E.Ozcicek, E.Can, K.Yilmaz, Ş.Seyhaneyıldız Can, “Usage Of Microalgae As A Sustainable Food Source In Aquaculture,” *Su Urunleri Dergisi*, Vol. 34,No.3, 2017.
- [78] R.Harun, M.Singh, G. M.Forde, M. K. Danquah, “Bioprocess Engineering Of Microalgae To Produce A Variety Of Consumer Products,” *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, Vol.14,No.3, Pp.1037-1047, 2010.
- [79] B. K. Zayadan, A. K. Sadvakasova, A. A Çusserbayeva, K.Bolatkhan, A. M.Baizhigitova, N. R.Akmukhanova,R.A.Sidarov,M.A.Sinetova, D. A. Los, “Waste-Free Technology Of Wastewater Treatment To Obtain Microalgal Biomass For Biodiesel Production,” *International Journal Of Hydrogen Energy*, Vol. 42,No.12,Pp. 8586-8591,2017.
- [80] F.Almomani, B. Örmeci,” Assessment Of Algae-Based Wastewater Treatment In Hot Climate Region: Treatment Performance And Kinetics,”*Process Safety And Environmental Protection*, Vol.141,Pp. 140-149,2020.
- [81] W. S. Chai, W. G.Tan, H. S. H. Munawaroh, V. K. Gupta, S. H.Ho, P. L.Show, “ Multifaceted Roles Of Microalgae In The Application Of Wastewater Biotreatment: A Review,”*Environmental Pollution*, Vol.269, 116236, 2021.
- [82] F.Rinna, S. Buono, I. T. D.Cabanelas, I. A. Nascimento, G. Sansone, C. M. A. Barone, Wastewater Treatment By Microalgae Can Generate High Quality Biodiesel Feedstock. *Journal Of Water Process Engineering*, Vol.18, Pp.144-149, 2017.
- [83] F. A. Ansari, M. Nasr, I. Rawat, F. Bux, “ Artificial Neural Network And Techno-Economic Estimation With Algae-Based Tertiary Wastewater Treatment,”*Journal Of Water Process Engineering*, Vol.40, 101761,2021.
- [84] I.Ambat, W. Z.Tang, M. Sillanpää, “Statistical Analysis Of Sustainable Production Of Algal Biomass From Wastewater Treatment Process,” *Biomass And Bioenergy*, Vol.120, Pp.471-478, 2019.
- [85] M. Kesaano, R. C. Sims, “Algal Biofilm Based Technology For Wastewater Treatment,” *Algal Research*, Vol.5,Pp. 231-240, 2014.
- [86] A.Mantzorou, F. Ververidis, “Microalgal Biofilms: A Further Step Over Current Microalgal Cultivation Techniques,” *Science Of The Total Environment*,Vol 651,Pp. 3187-3201, 2019.
- [87] Evans, L. V. “Biofilms: Recent Advances In Their Study And Control,” *CRC Press*,S.189-204,2000).

- [88] S. S. Rosli, W. N. A. Kadir, C. Y. Wong, F. Y. Han, J. W. Lim, M. K. Lam, S. Yusup, W. Kiatkittipong, K. Kiatkittipong, A. Usman, "Insight Review Of Attached Microalgae Growth Focusing On Support Material Packed In Photobioreactor For Sustainable Biodiesel Production And Wastewater Bioremediation," *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, Vol. 134, 110306, 2020.
- [89] X. Zhang, H. Yuan, Z. Jiang, D. Lin, X. Zhang, "Impact Of Surface Tension Of Wastewater On Biofilm Formation Of Microalgae *Chlorella* Sp.," *Bioresource Technology*, Vol. 266, Pp. 498-506, 2018.
- [90] Y. Ye, Y. Huang, A. Xia, Q. Fu, Q. Liao, W. Zeng, Y. Zheng, X. Zhu, "Optimizing Culture Conditions For Heterotrophic-Assisted Photoautotrophic Biofilm Growth Of *Chlorella Vulgaris* To Simultaneously Improve Microalgae Biomass And Lipid Productivity," *Bioresource Technology*, Vol. 270, Pp. 80-87, 2018.
- [91] S. M. Rincon, H. M. Romero, W. M. Aframehr, H. Beyenal, "Biomass Production In *Chlorella Vulgaris* Biofilm Cultivated Under Mixotrophic Growth Conditions," *Algal Research*, Vol. 26, Pp. 153-160, 2017.
- [92] Y. Su, A. Mennerich, B. Urban, "The Long-Term Effects Of Wall Attached Microalgal Biofilm On Algae-Based Wastewater Treatment," *Bioresource Technology*, Vol. 218, Pp. 1249-1252, 2016.
- [93] S. F. Mohsenpour, S. Hennige, N. Willoughby, A. Adeloye, T. Gutierrez, "Integrating Micro-Algae Into Wastewater Treatment: A Review," *Science Of The Total Environment*, Vol. 752, 142168, 2021.
- [94] A. Saravanan, P. S. Kumar, S. Varjani, S. Jeevanantham, P. R. Yaashikaa, P. Thamarai, B. Abirami, C. S. George, "A Review On Algal-Bacterial Symbiotic System For Effective Treatment Of Wastewater," *Chemosphere*, Vol. 271, 129540, 2021.
- [95] T. Cai, S. Y. Park, Y. Li, "Nutrient Recovery From Wastewater Streams By Microalgae: Status And Prospects," *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, Vol. 19, Pp. 360-369, 2013.
- [96] F. M. Ghazal, E. S. M. Mahdy, M. S. A. El-Fattah, A. E. G. Y. El-Sadany, Y. Elg, N. M. E. Doha, "The Use Of Microalgae In Bioremediation Of The Textile Wastewater Effluent," *Nature And Science*, Vol. 16, No. 3, Pp. 98-104, 2018.
- [97] R. A. Azeez, "A Study On The Effect Of Temperature On The Treatment Of Industrial Wastewater Using *Chlorella Vulgaris* Alga," *Eng. & Tech. Journal*, Vol. 28, No. 4, 2010.
- [98] Kemal Salıcı, "Sulu Çözeltilerden Malachite Green Gideriminde Elektrokoagülasyon Yönteminin Kullanılabilirliğinin Araştırılması," *Mersin Üniversitesi*, 2021.
- [99] Şermin Delipınar, "Maya Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyon İle Arıtımı" *Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü*, 2007.
- [100] M. Y. A. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga, D. L. Cocke, "Electrocoagulation (Ec)—Science And Applications," *Journal Of Hazardous Materials*, Vol. 84, No. 1, Pp. 29-41, 2001.

- [101] Nazire Pınar Tanattı, “Kanatlı Hayvan Kesimhane Atıksularının Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtılabilirliği,” Sakarya Üniversitesi, 2009.
- [102] Üçgöl, İ, İskender, K. “Tekstil Endüstrisi Atık Suyunun Renk Giderimi İçin Elektrokoagülasyon Yöntemi Uygulaması”, Yekarum, Vol. 2.No.1, 2013.
- [103] Arzu Nur Yücel, Endüstriyel Atıksularda Bulunan Çoklu Boyar Maddelerin Elektrokoagülasyonla Giderilmesi, Sakarya Üniversitesi, 2021
- [104] E. Bulut, “Tekstil Atıksularından C.I. Bazik Mavi 3 Boyarmaddesinin Elektrokimyasal Uygulama ile Giderilmesi,” Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Vol.20,No.3, Pp. 521-531, 2016.
- [105] Ece Sever, “Meşrubat Sanayi Atıksularının Arıtımında Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyon Yöntemlerinin Değerlendirilmesi,” Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, 2021.
- [106] N.Daneshvar, A. R. Khataee, N. Djafarzadeh, “The Use Of Artificial Neural Networks (Ann) For Modeling Of Decolorization Of Textile Dye Solution Containing Cı Basic Yellow 28 By Electrocoagulation Process,” Journal Of Hazardous Materials, Vol.137,No.3, Pp. 1788-1795, 2006.
- [107] Hülya Öztürk, “Gri Suların Elektrokoagülasyon ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi,” Gebze Teknik Üniversitesi, 2017
- [108] [108] Seda Güney, “Elektrokoagülasyon Prosesinin Çevre Mühendisliğindeki Uygulamaların Araştırılması,” Uludağ Üniversitesi, 2013
- [109] Kaan Ergün, Hibrit Alüminyum-Demir Elektrotlar Kullanılarak Petrokimya Rafinerisi Atıksuyunun Elektrokoagülasyon ile Arıtılması, Mersin Üniversitesi, 2021.
- [110] C.An, G.Huang, Y. Yao, S. Zhao, “Emerging Usage Of Electrocoagulation Technology For Oil Removal From Wastewater: A Review,” Science Of The Total Environment, Vol.579, Pp. 537-556, 2017.
- [111] Miranda, C. T, Pinto, R. F, De Lima, D. V, Viegas, C.V, Da Costa, S. M, Azevedo, S. M. “Microalgae Lipid And Biodiesel Production: A Brazilian Challenge”, American Journal Of Plant Sciences, Vol.6,No.15, Pp. 2522, 2015.
- [112] Lu, Q., Zhou, W., Min, M., Ma, X., Chandra, C., Doan, Y.T., Ma, Y., Zheng, H., Cheng, S., Griffith, R, Chen, P., Chen, C., Urriola, P.E, Shurson, G.C., Gislerød, H.R., Ruan, R., “Growing Chlorella Sp. On Meat Processing Wastewater For Nutrient Removal And Biomass Production”, Bioresource Technology, Vol.198, Pp. 189-197, 2015.
- [113] Ali Osman Çeker, “Mikroalgler ile Nütrient Giderimi,” Kocaeli Üniversitesi, 2018.
- [114] Gonçaves, A. L, Pires, J. C, Simões, M, “ A Review On The Use Of Microalgal Consortia For Wastewater Treatment”, Algal Research, Vol. 24, Pp. 403-415, 2017.
- [115] Shen, Y, Zhu, W, Chen, C, Nie, Y, Lin, X, “ Biofilm Formation İn Attached Microalgal Reactors”, Bioprocess And Biosystems Engineering, Vol. 39, No.8, Pp. 1281-1288, 2016.

- [116] Christenson, L. B, Sims, R. C. “Rotating Algal Biofilm Reactor And Spool Harvester For Wastewater Treatment With Biofuels By-Products,” *Biotechnology And Bioengineering*, Vol.109,No.7, Pp.1674-1684, 2012.
- [117] Sukačová, K., Trtílek, M., Rataj, T, “ Phosphorus Removal Using A Microalgal Biofilm In A New Biofilm Photobioreactor For Tertiary Wastewater Treatment”, *Water Research*, Vol. 71,Pp. 55-63,2015.
- [118] Hu, Y, Xiao, Y, Liao, K, Leng, Y, Lu, Q, “ Development Of Microalgal Biofilm For Wastewater Remediation: From Mechanism To Practical Application”, *Journal Of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 96,No.11,Pp. 2993-3008,2021.
- [119] Johnson Mb, Wen Z. “Development Of An Attached Microalgal Growth System For Biofuel Production”,*Appl Microbiol Biotechnol*,85:525–34,2010.
- [120] Boelee, N. C, Temmink, H, Janssen, M, Buisman, C. J. N, Wijffels, R. H, “Nitrogen And Phosphorus Removal From Municipal Wastewater Effluent Using Microalgal Biofilms,”*Water Research*, Vol. 45,No.18,Pp. 5925-5933, 2011.
- [121] Ferhat Barut, “Pamuk ve Polyester Boyama-Baskı Yapan Bir Tekstil Endüstrisi Atıksuyunda Azot Giderimi”, *Namık Kemal Üniversitesi*,2015.
- [122] Kemal Şimşek, “Endüstriyel Atıksu Arıtımında Mikroalg Kullanımı, *Ege Üniversitesi*,2019.
- [123] Katarzyna, L., Sai, G., Ve Singh, O. A, “Non-Enclosure Methods For Non-Suspended Microalgae Cultivation: Literature Review And Research Needs”, *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, Vol. 42,Pp. 1418-1427, 2015.
- [124] Zhuang, L. L., Yu, D., Zhang, J., Liu, F. F., Wu, Y. H., Zhang, T. Y, Hu, H. Y. “The characteristics and influencing factors of the attached microalgae cultivation: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.94,pp. 1110-1119,2018.
- [125] Li, Y., Chen, Y.F., Chen, P., Min, M., Zhou, W., Martinez, B., Zou, J., Ruan, R., “ Characterization Of A Microalga *Chlorella* Sp. Well Adapted To Highly Concentrated Municipal Wastewater For Nutrient Removal And Biodiesel Production,”*Bioresource Technology*, Vol.102,No.8, Pp.5138-5144,2011.
- [126] Quan, X, Hu, R, Chang, H, Tang, X, Huang, X, Cheng, C., ... Yang, L. Enhancing Microalgae Growth And Landfill Leachate Treatment Through Ozonization. *Journal Of Cleaner Production*, Vol.248, 119182, 2020.
- [127] Irving, T. E, Allen, D. G, “Species And Material Considerations In The Formation And Development Of Microalgal Biofilms”, *Applied Microbiology And Biotechnology*, Vol.92,No.2,Pp. 283-294, 2011.
- [128] Wei, Q., Hu, Z., Li, G., Xiao, B., Sun, H., & Tao, M., “Removing Nitrogen And Phosphorus From Simulated Wastewater Using Algal Biofilm Technique”, *Frontiers Of Environmental Science & Engineering In China*, Vol.2,No.4,Pp. 446-451,2008.

- [129] Katircioğlu Sınmaz, G., Erden, B., & Şengil, İ. A, “Cultivation Of Chlorella Vulgaris In Alkaline Condition For Biodiesel Feedstock After Biological Treatment Of Poultry Slaughterhouse Wastewater”, International Journal Of Environmental Science And Technology, Pp.1-10,2022.
- [130] [130] Aslan S, Kapdan I.K, “Batch Kinetics Of Nitrogen And Phosphorus Removal From Synthetic Wastewater By Algae,”Ecological Engineering,Vol.28,No.1,Pp. 64–70, 2006.
- [131] Yılmaz, S,Budak, F. “ Endüstriyel Atıksularda Mikroalgal Nutrient Giderimi ve Biyodizel Üretim Verimliliği: Süt Endüstrisi Örneği,” Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Vol.33,No.4,Pp. 89-96,2018.
- [132] Posadas, E, García-Encina, P. A, Soltau, A, Domínguez, A, Díaz, I, Muñoz, R, “Carbon And Nutrient Removal From Centrates And Domestic Wastewater Using Algal–Bacterial Biofilm Bioreactors”, Bioresource Technology, Vol.139, Pp.50-58,2013.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad

:Büşra ÇELİK

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : Devam ediyor, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği

KAZANILMIŞ ÖDÜLLER:

- 2017-2018 1. Dönem-Sakarya Üniversitesi Yüksek Onur Belgesi
- 2017-2018 2. Dönem-Sakarya Üniversitesi Yüksek Onur Belgesi

TEZDEN TÜRETİLEN ESER

- Tanattı, N. P., Mehmetbaşoğlu, M., Şengil, İ. A., Erden B., Çelik B., Kaya,K., Treatment of Biodiesel Wastewater Using Microalgal Biofilms, 2nd International Conference on Innovations in Natural Science and Engineering, Kyiv Ukraine, 07-10 Eylül 2018.