

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**YÜKSEK SICAKLIK-BASINÇ ÖN ARITMA PROSESİNİN
SİYANOBAKTERİ'DEN METAN ÜRETİM POTANSİYELİNİN
GELİŞTİRİLMESİ İÇİN OPTİMİZASYONU**

Murat ŞAHAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AĞUSTOS 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**YÜKSEK SICAKLIK-BASINÇ ÖN ARITMA PROSESİNİN
SİYANOBAKTERİ'DEN METAN ÜRETİM POTANSİYELİNİN
GELİŞTİRİLMESİ İÇİN OPTİMİZASYONU**

Murat ŞAHAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AĞUSTOS 2019

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK SICAKLIK-BASINÇ ÖN ARITMA PROSESİNİN
SİYANOBAKTERİ'DEN METAN ÜRETİM POTANSİYELİNİN
GELİŞTİRİLMESİ İÇİN OPTİMİZASYONU

Murat ŞAHAN
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez
Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından
FYL-2018-3427 nolu proje ile desteklenmiştir.

AĞUSTOS 2019

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK SICAKLIK-BASINÇ ÖN ARITMA PROSESİNİN
SİYANOBAKTERİ'DEN METAN ÜRETİM POTANSİYELİNİN
GELİŞTİRİLMESİ İÇİN OPTİMİZASYONU

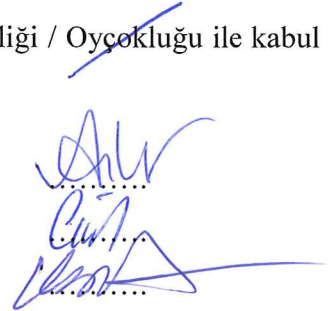
Murat ŞAHAN
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 02/08/2019 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. N. Altınay PERENDECİ (Danışman)

Doç. Dr. Çiğdem MORAL

Dr. Öğr. Üyesi Vedat YILMAZ



ÖZET

YÜKSEK SICAKLIK-BASINÇ ÖN ARITMA PROSESİNİN SİYANOBAKTERİ'DEN METAN ÜRETİM POTANSİYELİNİN GELİŞTİRİLMESİ İÇİN OPTİMİZASYONU

Murat ŞAHAN

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. N. Altınay PERENDECİ

Ağustos 2019; 73 sayfa

Bu yüksek lisans tezinde ülkemiz su kaynağından izole edilen ve enerji üretim potansiyeline sahip siyanobakteri'den metan üretilmesi, metan üretim veriminin artırılması için yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin uygulanması ve yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin proses optimizasyonunun yapılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda yüksek lisans tezinde öncelikle *Desertifilum tharense* siyanobakterisi üretilmiş, kültür spesifik parametreleri tespit edilmiş, karakterizasyonu yapılmış, metan üretim veriminin artırılması amacıyla *Desertifilum tharense* siyanobakterisine yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi uygulanmış ve metan üretimi açısından yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin optimizasyonu yapılmıştır.

Desertifilum tharense kuru ağırlık, spesifik büyüme hızı, maksimum üretkenlik ve CO₂ fiksasyon değerleri sırasıyla 3,61 g/L, 0,36 1/Gün, 0,35 g/L.Gün ve 0,06 g/gün olarak tespit edilmiştir. *Desertifilum tharense*'nin karbon (C) miktarı %50,2 ve toplam organik karbon miktarı (TOK) ise %48,9 olarak bulunmuştur. Bu bulgular, *Desertifilum tharense* karbon içeriğinin organik karbondan kaynaklandığını ve biyoyakıt üretiminde biyokütle kaynağı olarak kullanılabileceğini ifade etmektedir. Ham *Desertifilum tharense* numunesinin BMP değeri 261,8 mLCH₄/gUKM olarak ölçülmüştür.

Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi etkilerinin incelenmesi ve optimum proses koşullarının saptanması amacıyla Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) metodu kullanılmıştır. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinde reaksiyon sıcaklığının artırılması ile çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) ve ekstrakte olabilen madde ve lipid miktarı artarken, biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) miktarı düşmüştür. Yüksek sıcaklık-basınç ile muamele edilen numunelerin BMP değerleri 201,5 – 235 mLCH₄/gUKM aralığında ve ham numuneden düşük olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar *Desertifilum tharense*'den biyoyakıt metan üretimi için yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin uygun olmadığını göstermektedir. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin optimizasyonu (optimum proses koşulları) Design Expert paket programı optimizasyon modülü yardımıyla maksimum metan üretimi ve maliyet açısından yapılmış ve elde edilen optimizasyon koşulları ve sonuçları validasyon deneyleri ile karşılaştırılmıştır. Maksimum BMP üretimi için 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 20 dk. reaksiyon süresi optimum koşullar olarak önerilmiştir. Önerilen model ile bu koşullarda 227,1 mLCH₄/gUKM metan üretilbileceği tahmin edilmiş ve validasyon deneyinde ise 211,4 mLCH₄/gUKM metan üretilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışması sonucunda *Desertifilum tharense* siyanobakterisinin metan üretimi amacıyla biyokütle kaynağı olarak kullanımının uygun, ancak metan üretimi öncesinde yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi kullanılmasının gerekli olmadığı tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Biyoenerji, Biyogaz, Biyokütle, Mikroalg, Yenilenebilir enerji, Yüksek sıcaklık-basınç

JÜRİ: Prof. Dr. N. Altınay PERENDECİ

Doç. Dr. Çiğdem MORAL

Dr. Öğr. Üyesi Vedat YILMAZ



ABSTRACT

OPTIMIZATION OF HIGH TEMPERATURE-PRESSURE PRE-TREATMENT PROCESS FOR THE ENHANCEMENT OF METHANE PRODUCTION FROM CYANOBACTERIA

Murat ŞAHAN

MSc Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. N. Altınay PERENDEÇİ

August 2019; 73 pages

In this master thesis, it was aimed to produce methane from cyanobacteria isolated from the water sources of our country which has energy production potential, to apply high temperature-pressure pretreatment process to increase its methane production efficiency and to make process optimization of the pretreatment process. In this context, firstly *Desertifilum tharense* cyanobacteria were produced, culture specific parameters were determined, characterization analyses were performed, *Desertifilum tharense* cyanobacterium was subjected to high temperature-pressure pretreatment process in order to increase methane production efficiency and the pretreatment process was optimized for methane production.

Dry weight, specific growth rate, maximum productivity and CO₂ fixation values of *Desertifilum tharense* were determined as 3.61 g/L, 0.36 1/day, 0.35 g/L.day and 0.06 g/day, respectively. *Desertifilum tharense* had a carbon (C) content of 50.2% and total organic carbon content (TOC) of 48.9%. These findings indicate that *Desertifilum tharense* carbon content is derived from organic carbon and can be used as a biomass source in biofuel production. The BMP of raw *Desertifilum tharense* sample was measured as 261.8 mLCH₄/gVS.

In order to investigate the effects of high temperature-pressure pretreatment process and to determine the optimum process conditions, Response Surface Methodology (RSM) Central Composite Design (CCD) was used. Increasing the reaction temperature in high temperature-pressure pretreatment process increased the amount of dissolved chemical oxygen demand (sCOD) and the amount of extractable matter and lipids, while the amount of biochemical methane potential (BMP) decreased. BMP values of the samples treated with high temperature-pressure were measured in the range of 201.5 – 235 mLCH₄/gVS and lower than the raw sample. These results revealed that the high temperature-pressure pretreatment process is not suitable for the production of biofuel methane from *Desertifilum tharense*. Optimization of the high temperature-pressure pretreatment process (optimum process conditions) was carried out in terms of maximum methane production and cost with the help of Design Expert software optimization module and the obtained optimization conditions and results were compared with validation experiments. 200°C reaction temperature and 20 min. reaction time conditions were proposed as optimum for maximum BMP production. With the proposed model, it was estimated that 227.1 mLCH₄/gVS methane could be produced under these conditions and 211.4 mLCH₄/gVS methane was produced in the validation experiment.

As a result of the master thesis, it was determined that *Desertifilum tharensense* cyanobacterium can be used as a suitable biomass source for methane production. However, it was not necessary to use high temperature-pressure pretreatment process prior to the methane production.

KEYWORDS: Bioenergy, Biogas, Biomass, High temperature-pressure Microalgae, Renewable energy

COMMITTEE: Prof. Dr. N. Altınay PERENDECİ

Assoc. Prof. Dr. Çiğdem MORAL

Asst. Prof. Dr. Vedat YILMAZ



ÖNSÖZ

Dünya genelinde hızla artan nüfus ve gelişen teknolojiyle birlikte enerjiye olan ihtiyaç da artış göstermiş ve bu durum yeni enerji kaynakları bulma gerekliliğini beraberinde getirmiştir. Son yıllarda mevcut enerji kaynaklarına ek olarak biyokütle enerjisi kullanımı ile bu soruna alternatif çözümler aranmaktadır. Biyokütle enerjisi, sürdürülebilir enerji kaynağı olmasının yanı sıra çevre yönetimi sağlaması, çevre dostu olması ve kalkınmayı hedeflemesi nedeniyle tüm dünyada geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

Bu yüksek lisans tezinde *Desertifilum tharense* siyanobakterisinden metan üretilmesi, metan üretim veriminin artırılması için yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin uygulanması ve yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin metan üretimi için optimizasyonunun yapılması hedeflenmiştir.

Siyanobakteri'den yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi ile kombine anaerobik fermentasyon yoluyla metan üretiminin zenginleştirilmesinin hedeflendiği bu yüksek tez çalışması optimum ön arıtma proses koşullarının belirlenmesiyle literatüre katkı sağlayarak anaerobik teknolojilerin geliştirilmesine ışık tutma potansiyeline sahiptir.

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında sahip olduğu bilgi ve tecrübesiyle beni en iyi şekilde yönlendiren, sabrı ve anlayışıyla her konuda bana destek olan, çalışmaktan onur duyduğum danışman hocam Prof. Dr. N. Altınay PERENDECİ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

115Y334 nolu TÜBİTAK proje yürütücüsü Dr. Öğr. Üyesi Vedat YILMAZ hocama saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Akdeniz Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümünden değerli hocalarım Arş. Gör. Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR'a ve Arş Gör. Fatih YILMAZ'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında tecrübelerini benimle paylaşıp laboratuvara hızlı bir şekilde adapte olmamı sağlayan arkadaşım Çevre Yüksek Mühendisi Alper BAŞAR'a, 115Y334 nolu TÜBİTAK projesinde birlikte çalıştığım arkadaşım Mona FARDİNPOOR'a ve diğer çalışma arkadaşlarım Hilal ÜNYAY ve Kaya ÇAKMAK'a destekleri için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu	3
2.1.1. Türkiye’nin yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyacı ve gerekliliği	3
2.2. Biyokütle Enerjisi.....	4
2.3. Mikroalgler, Siyanobakteriler ve Kullanım Alanları	5
2.3.1. Mikroalg seçimi ve mikroalg üretimini etkileyen faktörler.....	7
2.4. Mikroalglerden Metan Üretimi	7
2.4.1. Mikroalglerin biyoyakıt olarak ticarileşme durumu.....	9
2.5. Ön Arıtma Yöntemleri.....	10
2.5.1. Fiziksel ön arıtma yöntemleri	10
2.5.2. Kimyasal ön arıtma yöntemleri	10
2.5.3. Biyolojik ön arıtma yöntemleri	11
2.5.4. Mikroalglerle uygulanan ön arıtma yöntemleri	11
2.6. Yüksek Sıcaklık-Basınç Ön Arıtma	12
2.7. Anaerobik Arıtma.....	14
2.8. Proses Optimizasyonu	16
2.8.1. Cevap yüzey yöntemi (CYY)	17
2.8.2. Merkezi kompozit tasarım (MKT)	17
2.9. Tez Çalışmasının Amacı	17

3. MATERYAL VE METOT	19
3.1. <i>Desertifilum tharense</i> Kültürünün Üretimi, Hasatı ve Muhafaza Edilmesi	19
3.1.1. <i>Desertifilum tharense</i> kültürü üretim süreci	19
3.1.2. <i>Desertifilum tharense</i> kültürü üretim protokolü	20
3.1.3. <i>Desertifilum tharense</i> kültürünün hasat edilmesi ve muhafazası	22
3.2. <i>Desertifilum tharense</i> Büyüme Kinetiği ve Spesifik Özellikleri	22
3.3. <i>Desertifilum tharense</i> Numunesi Karakterizasyon Analizleri	23
3.3.1. Toplam katı madde (TKM) analizi	23
3.3.2. Uçucu katı madde (UKM) analizi	23
3.3.3. Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (tKOİ) analizi	24
3.3.4. Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) analizi	24
3.3.5. pH analizi	24
3.3.6. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit) analizi	24
3.3.7. Toplam kjeldahl azotu (TKN) analizi	24
3.3.8. Toplam organik karbon (TOK) analizi	25
3.3.9. Çözünmüş ve toplam protein analizi	25
3.3.10. Toplam şeker (glukoz) analizi	25
3.3.11. Toplam fosfor analizi	26
3.3.12. Elementel kompozisyon analizi	26
3.3.13. Teorik BMP ve üst ısı değeri hesaplanması	26
3.4. Merkezi Kompozit Tasarım Metodu ile Yüksek Sıcaklık-Basınç Ön Arıtma Deneylerinin Planlanması	27
3.5. Yüksek Sıcaklık-Basınç Ön Arıtma Deney Sistemi	28
3.6. Ön Arıtma Etkinlik Analizleri	29
3.6.1. pH	29
3.6.2. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit)	30
3.6.3. Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ)	30

3.6.4. Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP)	30
3.6.4.1. Makro element çözeltisi.....	31
3.6.4.2. Mikro element çözeltisi	31
3.6.4.3. NaHCO ₃ çözeltisi.....	31
3.6.4.4. Anaerobik aşı çamuru	31
3.6.4.5. Gaz kompozisyon analizi.....	32
3.6.4.6. Biyogaz ölçümü	32
3.6.4.7. Metan miktarının hesaplanması	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1. <i>Desertifilum tharense</i> Karakterizasyon Sonuçları.....	34
4.2. Yüksek Sıcaklık-Basınç Ön Arıtma Sonuçları.....	36
4.2.1. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneyleri sırasında tespit edilen buhar basıncı.....	36
4.2.2. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın pH üzerine etkisi	36
4.2.3. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın çKOİ üzerine etkisi	37
4.2.4. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın ekstrakte olabilen madde ve lipit üzerine etkisi.....	39
4.2.5. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın BMP üzerine etkisi.....	41
4.3. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) Model Sonuçları	43
4.3.1. çKOİ için MKT model sonuçları.....	45
4.3.2. Ekstrakte olabilen madde ve lipit için MKT model sonuçları.....	53
4.3.3. BMP için MKT model sonuçları	57
4.4. Yüksek Sıcaklık-Basınç Ön Arıtma Prosesinin Optimizasyon ve Validasyon Sonuçları.....	60
5. SONUÇLAR	63
6. KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Yüksek Sıcaklık-Basınç Ön Arıtma Prosesinin Siyanobakteri’den Metan Üretim Potansiyelinin Geliştirilmesi İçin Optimizasyonu” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

..02../..08../2019

Murat ŞAHAN

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	: Santigrat Derece
dk.	: Dakika
g	: Gram
kCal	: Kilokalori
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre

Kisaltmalar

ANOVA	: Varyans Analizi
BMP	: Biyokimyasal Metan Potansiyeli
CYY	: Cevap Yüzey Yöntemi
CYG	: Cevap Yüzey Grafikleri
çKOİ	: Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
GC	: Gaz Kromatografisi
KG	: Kontur Grafikleri
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
OECD	: Ekonomik Kalkınma ve İş birliği Örgütü
TK	: Toplam Karbon
TKM	: Toplam Katı Madde
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TOK	: Toplam Organik Karbon
TEİAŞ	: Türkiye Elektrik İletim Anonim Şirketi
UKM	: Uçucu Katı Madde
YSB	: Yüksek Sıcaklık-Basınç

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Organik maddelerin anaerobik parçalanma sürecinde meydana gelen reaksiyonlar ve bu reaksiyonları katalizleyen mikroorganizma grupları	16
Şekil 3.1. a) Gazi Üniversitesi, Yaşam Bilimleri Merkezi, Mikroalg Laboratuvarından temin edilen <i>Desertifilum tharense</i> aşısı; b) Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünde <i>Desertifilum tharense</i> üretim süreci.....	19
Şekil 3.2. <i>Desertifilum tharense</i> üretiminde kullanılan ekipmanlar a) Hava pompası; b) Hava dağıtım kiti c) Hava hortumları ve taşı d) Işık şiddeti ölçüm cihazı.....	20
Şekil 3.3. a) <i>Desertifilum tharense</i> 'nin üretim tanklarında üretilmesi; b) Hasat edilmesi	22
Şekil 3.4. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma reaktör sistemi	29
Şekil 3.5. Biyogaz miktarı ölçüm düzeneği	32
Şekil 3.6. Gaz kompozisyonunun belirlenmesi.....	32
Şekil 4.1. Farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında ölçülen pH değerleri...	37
Şekil 4.2. Farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında ölçülen çKOİ değerleri.....	38
Şekil 4.3. Ham <i>Desertifilum tharense</i> numunesine göre farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> numunelerinin çKOİ değişim sonuçları	39
Şekil 4.4. Farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında ölçülen ekstrakte olabilen madde ve lipit değerleri.....	40
Şekil 4.5. Ham <i>Desertifilum tharense</i> numunesine göre farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında muamele edilen <i>Desertifilum tharense</i> numunelerinin ekstrakte olabilen madde ve lipit değişim sonuçları	41
Şekil 4.6. Farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında ölçülen BMP değerlerinin zamanla değişimi	42
Şekil 4.7. Farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında elde edilen normalize kümülatif BMP değerleri.....	43
Şekil 4.8. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde çKOİ değişimine (tüm değerler) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	47
Şekil 4.9. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde çKOİ değişim (tüm değerler) CYG ve KG; a) Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve reaksiyon süresi (dk.) CYG; b) Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve reaksiyon süresi KG	48
Şekil 4.10. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde çKOİ değişimine (ortalama değerler) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı.....	50
Şekil 4.11. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde çKOİ değişim (ortalama değerler) CYG ve KG; a) Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve süresi (dk.) CYG; b) Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve süresi (dk.) KG	52

Şekil 4.12. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde ekstrakte olabilen madde ve lipit'e (ortalama değerler) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	55
Şekil 4.13. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde ekstrakte olabilen madde ve lipit ortalama değerler için CYG ve KG; a) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk.) CYG; b) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk.) KG	56
Şekil 4.14. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde BMP'ye (ortalama değerler) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı	58
Şekil 4.15. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde BMP (ortalama değerler) CYG ve KG; a) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk.) CYG; b) Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk.) KG	59



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Mikroalglerin kullanım alanları	6
Çizelge 2.2. Çeşitli mikroalglerin metan üretim potansiyelleri	8
Çizelge 2.3. Algal biyoyakıtların ticarileşmesi için girişimde bulunan şirketler.....	9
Çizelge 2.4. Literatürde yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi kullanılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar.....	12
Çizelge 3.1. BG11 besiyeri bileşimi	20
Çizelge 3.2. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde kullanılan bağımsız değişkenlerin kodlanmış seviye ve aralıkları	27
Çizelge 3.3. Design Expert tarafından önerilen deney setleri.....	28
Çizelge 3.4. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları.....	31
Çizelge 3.5. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları	31
Çizelge 4.1. <i>Desertifilum tharense</i> büyüme kinetiği ve spesifik özellikleri	34
Çizelge 4.2. <i>Desertifilum tharense</i> karakterizasyon analiz sonuçları	35
Çizelge 4.3. YSB ön arıtma deneylerinde ölçülen buhar basıncı değerleri	36
Çizelge 4.4. Literatürde bulunan bazı siyanobakterilerin biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) değerleri ile bu tez çalışmasında kullanılan <i>Desertifilum tharense</i> 'nin BMP değeri	42
Çizelge 4.5. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (tümü) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar	44
Çizelge 4.6. Yüksek sıcaklık ve basınç ön arıtma deneylerinde merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (ortalama) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar.....	44
Çizelge 4.7. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde çKOİ değişim (tüm değerler) modeline ait ANOVA testi sonuçları.....	45
Çizelge 4.8. Yüksek sıcaklık ve basınç ön arıtma deneylerinde çKOİ değişim (tüm değerler) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	45
Çizelge 4.9. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde çKOİ değişim (ortalama değerler) modeline ait ANOVA testi sonuçları.....	49
Çizelge 4.10. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde çKOİ değişim (ortalama değerler) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	49
Çizelge 4.11. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtım deneylerinde ekstrakte olabilen madde ve lipid (ortalama değerler) modeline ait ANOVA testi sonuçları	53
Çizelge 4.12. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtım deneylerinde ekstrakte olabilen madde ve lipid (ortalama değerler) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	53
Çizelge 4.13. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde BMP (ortalama değerler) modeline ait ANOVA testi sonuçları.....	57
Çizelge 4.14. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde BMP (ortalama değerler) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları	57

Çizelge 4.15. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde minimum maliyet için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar.....	60
Çizelge 4.16. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde maksimum BMP üretimi için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar	61
Çizelge 4.17. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde minimum maliyet için validasyon deney sonuçları	61
Çizelge 4.18. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde maksimum BMP üretimi için validasyon deney sonuçları.....	61
Çizelge 5.1. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin maksimum metan ve minimum maliyet ile metan üretimi için model tahmin değerleri ile validasyon deney sonuçları	64



1. GİRİŞ

Dünya genelinde hızla artan nüfus ve gelişen teknolojiyle birlikte enerjiye olan ihtiyaç da artış göstermiş ve bu durum yeni enerji kaynakları bulma gerekliliğini beraberinde getirmiştir. Son yıllarda mevcut enerji kaynaklarına ek olarak biyokütle enerjisi kullanımı ile bu soruna alternatif çözümler aranmaktadır. Biyokütle enerjisi, sürdürülebilir enerji kaynağı olmasının yanı sıra çevre yönetimi sağlaması, çevre dostu olması ve kalkınmayı hedeflemesi nedeniyle tüm dünyada geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

Hızla artan dünya nüfusu, sanayileşme ve fosil yakıtların aşırı kullanımına bağlı olarak yaşanan çevresel sorunların bölgesel ve ülkesel boyuttan uzaklaşarak küresel bir sorun haline gelmesi, hükümetlerin yenilenebilir enerji kaynaklarına bakış açısını değiştirmiştir. Enerjide dışa bağımlı olmak istemeyen ve enerji arzında sorun yaşayan ülkeler, fosil yakıtlara bağlı olarak artan çevresel sorunların da etkisiyle, sahip oldukları alternatif enerji kaynaklarını artırmaya ve çeşitlendirmeye çalışmaktadırlar. Bu nedenle, yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanma yönündeki çalışmalar büyük önem kazanmış ve enerji açığını karşılamak için büyük bir potansiyele sahip biyokütle enerjisine yönelik çalışmalar hızlanmıştır. Ekonomik ve çevresel açıdan olumlu özellikleri dikkate alındığında biyoenerji konusuna olan ilgi giderek artmaktadır.

Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil kökenli yakıtların yoğun bir şekilde kullanımı ise sera gazı oluşumuna kaynak teşkil ederek küresel iklim değişikliğine ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Fosil kökenli yakıtlara alternatif olarak, artan enerji ihtiyacının çevre dostu yenilenebilir enerji kaynakları ile karşılanabilmesi için yürütülen çalışmalar hız kazanmıştır.

Yenilenebilir enerji üretiminde kullanılan ve önemli bir hammadde olarak değerlendirilen arıtma çamurları ile bitkisel, hayvansal ve evsel atıkların kaynak olarak kullanıldığı biyokütleden üretilen yenilenebilir enerji birçok ülkede gelişen ve yaygınlaşan araştırma alanlarından biri olma yolundadır.

Algler veya yosunlar alternatif bir enerji kaynağı olarak düşünülmesinden çok uzun yıllar önce hayvancılıkta besin katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Artan enerji talebinin sonucu olarak son yıllarda biyokütle enerjisi araştırmaları hız kazanmıştır. Bu araştırmalar neticesiyle algler umut vadeden bir biyokütle enerji kaynağı olarak kabul görmüştür. Mikroalglerin yapısında; karbonhidrat, protein, yağ ve vitamin bulunmaktadır. Genelde mikroalgler %15-77 yağ içerebilmektedir. Diğer yağ bitkileriyle karşılaştırıldığında, yüksek yağ oranı ve büyüme verimine sahip olmaları mikroalgleri biyodizel ve biyogaz üretimi için cazip kılmaktadır (UluKardeşler ve Ulusoy 2012).

Yağ içeriğinin yüksek olması nedeniyle mikroalglerden, biyodizel, biyoetanol, biyohidrojen ve biyogaz üretilmektedir. Anaerobik parçalanma ile üretilen biyogazın enerji kaynağı olarak kullanılması, mikroalglerden biyogaz üretimi konusundaki çalışmaların son yıllarda önem kazanmasını sağlamıştır. Mikroalglerin mineral kompozisyonu anaerobik mikrofloranın gereksinimini karşılayabilecek niteliktedir. Karbon, azot ve fosfor gibi ana bileşenlerin yanı sıra mikro nütrientleri içeren mikroalgler metanojenesis için uygun bir biyokütledir. Bununla birlikte, anaerobik parçalanma prosesindeki atık materyallerden bir veya daha fazlasının parçalanmasının zor olması

durumunda, bu atıkların biyolojik parçalanabilirliğinin geliştirilmesi için ön arıtma işleminin uygulanması gerekli olabilmekte ve ön arıtma işleminin uygulanmasıyla biyogaz üretim veriminin artırılması sağlanmaktadır.

Bazı mikroalglerin biyoparçalanması güç olmaktadır. Mikroalglerin hücre duvarlarının yüksek karbonhidrat içeriği hidroliz prosesinde dirence neden olmakta ve mikroalgler bakteriler tarafından güçlükle parçalanmaktadır. Bu sebeple mikroalg biyokütlesinden verimli bir şekilde biyogaz üretilebilmesi için uygulanması gereken proses iki aşamalıdır. Birinci aşamada mikroalg hücre duvarına liziz uygulanarak hücre içeriğinin açığa çıkarılması ve ikinci aşamada ise çözünür organik madde içeriği bakımından zengin olan hücre içeriğinden biyogaz üretmek için anaerobik parçalanma prosesinin uygulanmasını içermektedir.

Bu yüksek lisans tezinin amacı, ülkemiz tatlı su kaynaklarından izole edilen ve enerji üretim potansiyeline sahip siyanobakteri'den metan üretilmesi, metan üretim veriminin artırılması için yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin uygulanması ve yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin proses optimizasyonunun yapılmasıdır.

Siyanobakteri'den yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi ile kombine anaerobik fermantasyon yoluyla metan üretiminin zenginleştirilmesinin hedeflendiği bu yüksek lisans tezinde optimum ön arıtma proses koşullarının belirlenmesiyle literatürdeki boşluğun doldurularak anaerobik teknolojilerin geliştirilmesine ışık tutulması hedeflenmiştir.

Literatürde, ülkemiz tatlı su kaynaklarından izole edilen mikroalg ya da siyanobakteri biyokütlesinden metan üretimi amacıyla yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma ile substrat ulaşılabilirliğini arttırarak anaerobik parçalanmayı zenginleştirmek amacıyla ön arıtma prosesinin optimizasyonunun yapıldığı bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu kapsamda, bu yüksek lisans tez çalışmasının sonuçları ile yenilenebilir bir kaynaktan yenilenebilir enerji üretimine yönelik proses geliştirilmesi ile proses optimizasyonunun yapılması konularında literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu

Dünya’da birincil enerji talebindeki artışın yaklaşık %70’ini elektrik oluşturmaktadır. Yenilenebilir enerjinin kullanım oranının, hızlı bir şekilde artması ve bugün %7 olan bu oranın 2040’a kadar dörtte bire ulaşmasıyla, güç üretiminde kullanılan yakıtların karışımı bariz bir şekilde dönüşüme uğrayacaktır. Buna rağmen kömürün, 2040 yılına kadar güç üretiminde en büyük enerji kaynağı olmayı sürdürmesi beklenmektedir. Toplam taşımacılık talebi iki katına çıkmasına rağmen taşımacılıkta enerji talebi yalnızca %25 oranında artmıştır, bu da araç verimliliğindeki artışları yansıtmaktadır. Alternatif yakıtların (özellikle doğal gaz ve elektrik) penetrasyonunun artışına rağmen, taşımacılık sektöründe petrolün egemenliğinin devam etmesi beklenmektedir (2040 yılında yaklaşık %85) (BP 2018).

Fosil yakıt rezervlerinin riskli limitleri, enerjinin sürdürülebilir kalkınmadaki önemini giderek artırmaktadır. Küresel enerji tüketiminin 2040 yılına kadar yüzde 28 artacağı öngörülmektedir. Bu artışın büyük bir bölümünün OECD dışında kalan ve gelişmekte olan ülkelerden kaynaklanacağı tahmin edilmektedir. Gelişmekte olan ülkelerin yüksek ekonomik büyüme oranları enerji tüketimlerini artırmaktadır. Başta Çin ve Hindistan olmak üzere, OECD dışında kalan ülkelerin enerji tüketimi, OECD ülkelerinin toplam enerji tüketimini geride bırakmakta ve bu farkın önümüzdeki yıllarda daha da artarak devam edeceği düşünülmektedir (Anonim 1).

Ülkemizde elektrik üretimi, üretimdeki pay sırasına göre, doğal gaz, hidroelektrik, taş kömürü ve linyit, ithal kömür, rüzgâr, motorin ve fueloil gibi sıvı yakıtlar, jeotermal, biyogaz ve güneş enerjisi ile karşılanmaktadır. Türkiye elektrik enerjisi kurulu gücü 2017 yılında 85.200 MW iken, Haziran 2019 itibarıyla kurulu güç 90.420 MW’a artmıştır. 2017 yılı, kurulu güçte doğal gazın payı yüzde 27,1, hidroliğin payı yüzde 32 ve kömürün payı yüzde 21,9 olarak açıklanmıştır. TEİAŞ verilerine göre 2017 yılında toplam 3822 santral üzerinden gerçekleşen üretim, Haziran 2019 itibarıyla 7957 santrale ulaşmıştır. EÜAŞ’ın bu üretim içindeki payı, Ekim 2018’de yüzde 20,9 ve Haziran 2018 verilerine göre yüzde 21,6 olarak gerçekleşmiştir (TEİAŞ 2019).

2.1.1. Türkiye’nin yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyacı ve gerekliliği

Türkiye ekonomisinin enerjide dışa bağımlılığı kritik önemde olup, iç veya dış ekonomik ve siyasal sorunlara yol açabilmektedir. Enerji açığı sorununun çözülmesi, Türkiye’nin hedeflerine ulaşması açısından belirleyici öneme sahiptir. Türkiye’nin ithalatta dışa bağımlılığını azaltarak, enerji tüketiminde kaynak çeşitliliğini arttırması açısından yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesi ülkenin stratejik öncelikleri arasında yer almaktadır. Günümüz dünyasında yaşam kalitesi ve insani gerekliliklerin yanında global ekonomide büyümenin sürdürülebilirliği için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim gereklidir (Günüşen Varlık ve Yılmaz 2017).

2.2. Biyokütle Enerjisi

Dünyada ve ülkemizde, enerji üretiminde fosil yakıtların kullanım payının oldukça yüksek olması, artan nüfusla birlikte enerji kaynaklarının kullanımındaki artış ve buna bağlı olarak fosil yakıt rezervlerinin sürekli olarak azalması, enerjiyi hem üretirken hem de tüketirken çevre üzerinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır (Acar 2013). Petrol fiyatlarının yükselmesinden dolayı petrolde dışa bağımlılığın azaltılması, kaynakların sınırlı olması ve çevre problemleri nedeniyle yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının kullanımı gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı geniş olan ve çevreyi kirliletmeyen yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi biyokütledir. Biyokütle, yenilenebilir olmasının yanında, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlaması, çevrenin korunmasına katkısı, elektrik enerjisi üretimi, içten yanmalı motorlu taşıtlar için yakıt elde edilebilmesi gibi nedenlerden dolayı stratejik bir enerji kaynağı olarak görülmektedir (Kızılaslan ve Ünal 2015). Bitkisel, hayvansal ve evsel atıklar ile arıtma çamurlarının kaynak olarak kullanıldığı biyokütleden üretilen yenilenebilir enerji gelişen ve yaygınlaşan araştırma konularındandır.

Biyokütle için mısır, buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkiler, otlar, yosunlar, denizdeki algler, hayvan dışkıları, gübre ve sanayi atıkları, evlerden atılan tüm organik çöpler (meyve ve sebze artıkları) kaynak oluşturmaktadır. Petrol, kömür, doğal gaz gibi tükenmekte olan enerji kaynaklarının kısıtlı olması, ayrıca bu kaynakların çevre kirliliği oluşturması nedeni ile biyokütle kullanımının enerji üretim sorununa katkıda bulunması giderek önem kazanmaktadır (Anonim 2).

Bitkiler ve canlı organizmalardan oluşan biyokütle, genelde güneş enerjisini fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak adlandırılmaktadır. Biyokütle, bir türe veya çeşitli türlerden oluşan bir topluma ait yaşayan organizmaların belirli bir zamanda sahip olduğu toplam kütle olarak da tanımlanabilmektedir.

Fotosentez yoluyla organik maddeler sentezlenirken, biyokütle tarafından üretilen ve tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijen de atmosfere verilmektedir. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucunda ortaya çıkan CO₂ ise, daha önce bu maddelerin üretilmesi sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sürecinde çevre, CO₂ salımı açısından korunmuş olacaktır. Bitkiler yalnız besin kaynağı değil, aynı zamanda çevre dostu tükenmez ve yenilebilir enerji kaynaklarıdır.

Bitkilerin toprak altında milyonlarca yıl kalmasıyla oluşan fosil yakıtlar, aslında yukarıda tanımlanan biyokütle ile aynı özellikleri taşımalarına karşın yer altındaki basınç ve sıcaklıkla değişimine uğradıklarından, yakıldıklarında havaya birçok zararlı madde emisyonu vermektedirler. Ayrıca, milyonlarca yılda oluşan bu birikimin kısa süre içinde yakılması havadaki CO₂ dengesinin bozulmasına yol açmakta ve bu da küresel ısınmaya neden olmaktadır (Anonim 2).

2.3. Mikroalgler, Siyanobakteriler ve Kullanım Alanları

Mikroalgler, fotosentez yoluyla atmosferik oksijeni üretmektedirler. Ayrıca, sudaki besin zincirinde ilk adımı oluşturmaktadırlar. Aslında proteinler, karbonhidratlar ve lipidler bakımından zengin kompozisyonları göz önüne alındığında, insan beslenmesi, yem, tarım, su ürünleri yetiştiriciliği ve kozmetik ürünleri gibi çok çeşitli sektörlerde birçok faydalı ürünün üretim kaynağı olarak kullanılmaktadırlar (Jankowska vd. 2017).

Siyanobakteriler (mavi-yeşil algler), insanlar tarafından gıda olarak kullanılan fotosentetik prokaryotlardır. Aynı zamanda mükemmel bir vitamin ve protein kaynağı olarak kabul edilmişlerdir. Ayrıca, bazı kimyasalların üretiminde kullanılabildikleri gibi, yenilenebilir yakıt ve biyoaktif bileşik kaynağı olarak da kullanıma potansiyellerinin olduğu bilinmektedir. Antiviral, anti-tümör, antibakteriyel, anti-HIV ve bir gıda katkı maddesi olarak kullanımları konularında da araştırmalar yapılmaktadır (Singh vd 2005).

Yapılan araştırmalara göre, yakın gelecekte mikroalgler ve siyanobakterilerin aşağıda sıralanan nedenlerle çevresel ve ekonomik anlamda sürdürülebilir kalkınmaya katkıda bulunarak rekabetçi bir temiz enerji ve üçüncü nesil biyoyakıtlar üreteceğini kabul etmektedir (Jankowska vd. 2017):

-Üretilen kg biyokütle başına yaklaşık 2 kg CO₂ fotosentez yoluyla biyolojik olarak bağlanabilmektedir.

-Tükenmez, üretken bir doğal kaynaktır.

-Günlük hasat (toplam kültür hacminin yaklaşık %30'u) mümkündür.

-Verimli topraklara ihtiyaçları yoktur, insan beslenmesi amacıyla üretilen ve kullanılan ürünlerle rekabet etmeleri gerekmez.

-Denizde, tatlı, acı ve atık sularda yetiştirilmeleri mümkündür.

Mikroalgler çeşitli ticari uygulamalar için yüksek potansiyele sahip substrattır. Balık, sığır, domuz ve kümes hayvanları için yem ve besin kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, kozmetik sanayiinde, ilaç endüstrisinde, kilo kontrolü için sağlık endüstrisinde ve insani tüketimi için besin takviyesi olarak kullanılmaktadır (Jankowska vd. 2017). Çizelge 2.1'de mikroalglerin kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Mikroalglerin kullanım alanları (Borowitzka 2013)

Türler (Grup)	Ürün	Uygulama Alanları	Üretim Yerleri	Kaynaklar
<i>Odontella aurita</i> (Bacillariophyta)	Yağ asitleri	Eczacılık, Kozmetik, Bebek maması	Göletler	Pulz ve Groß 2004
<i>Phaedactylum tricornutum</i> (Bacillariophyta)	Yağlar, Yağ asitleri	Beslenme, Yakıt üretimi	Göletler, Koylar, Fotobiyoreaktörler	Yongmanit chai ve Ward 1991; Acien- Fernandez vd. 2003
<i>Chlorella vulgaris</i> (Chlorophyta)	Biyokütle	Doğal besin, Gıda takviyesi, Yem	Göletler, Koylar, Fotobiyoreaktörler	Lee 2001
<i>Dunaliella salina</i> (Chlorophyta)	Karotenoidler β-karoten	Doğal besin, Gıda takviyesi, Yem	Göletler, Lagünler	Jin ve Melis 2003; Del Campo vd. 2007
<i>Haematococcus pluvialis</i> (Chlorophyta)	Karotenoidler Astaxanthin	Doğal besin, Eczacılık, Yem	Göletler, Fotobiyoreaktörler	Del Campo vd. 2007
<i>Isochrysis galbana</i> (Chlorophyta)	Yağ asitleri	Hayvan beslenmesi	Göletler, Fotobiyoreaktörler	Molina Grima vd. 1994; Pulz ve Gross 2004
<i>Muriellopsis sp.</i> (Chlorophyta)	Karotenoidler, Lutein	Doğal besin, Gıda takviyesi, Yem	Göletler, Fotobiyoreaktörler	Blanco vd. 2007
<i>Porphyridium cruentum</i> (Rhodophyta)	Polisakkaritler	Eczacılık, Kozmetik, Beslenme	Fotobiyoreaktörler	Reboloso Fuentes vd. 2000
<i>Lyngbya majuscula</i> (Siyanobakteri)	Bağışıklık düzenleyici	Eczacılık, Beslenme	-	Singh vd. 2005
<i>Spirulina</i> (Siyanobakteri)	Fikosiyani n, Biyokütle	Doğal besin, Kozmetik	Göletler, Doğal Göllere	Lee 2001; Vieira Costa vd. 2003

2.3.1. Mikroalg seçimi ve mikroalg üretimini etkileyen faktörler

Mikroalg tür seçimi kullanım amacına göre değişmektedir. Örneğin, kirlenmiş bir bölgeden toplanan türler, kontaminantlara daha dayanıklı olacağı için atıksu arıtımında kullanılabilir. Benzer şekilde, yağ içeren bir bölgeden toplanan türler, besin olarak yağ kullanıp, bünyelerinde depolayacakları için yağ biriktirme yetenekleri gelişmiş olacaktır ve biyoyakıt üretiminde kullanılabilirler. Doğru mikroalg türünün seçimi için belirli parametrelerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Genel olarak, seçilecek mikroalg türü sıcaklık, ışık, pH, besin miktarı, karbon miktarı ve bakteriyel kontaminasyon gibi çevresel değişimlere dirençli olmalıdır. Özellikle biyoyakıt üretimi için yapılan büyük ölçekli mikroalg kültürasyonunda başarılı olabilmek için o bölgenin belirli çevresel ve iklimsel koşullarına adapte olmuş yerli mikroalg türleri seçilmelidir. Mikroalglerin üretiminde, biyolojik, biyolojik olmayan ve işletme parametrelerinden kaynaklanan birçok faktör etkili olmaktadır. Işık, sıcaklık, besin maddesi, oksijen, karbondioksit, pH, tuzluluk ve toksik kimyasallar biyolojik olmayan faktörlerdendir. Bakteri, fungi virüs gibi patojenler ve diğer alg türlerinden kaynaklanan rekabet ortamı ise biyolojik faktörler içerisinde yer almaktadır. Ayrıca, karıştırma, seyreltme oranı, hasat sıklığı, gibi işletme parametreleri de mikroalgal büyükle üretimini etkilemektedir (Elcik ve Çakmakçı 2017).

Bu tez kapsamında seçilen *Desertifilum tharense* siyanobakterisi, 16S rRNA genine sahip, filamentli ve literatürde henüz yerini alan bir siyanobakteri türüdür (Dadheech vd. 2014). Literatürde *Desertifilum tharense* siyanobakterisi ile ilgili çalışmalar tür belirleme amaçlıdır.

Mikroalg seçimini etkileyen parametreler, *Desertifilum tharense*'nin Ülkemiz ve Akdeniz – Ege bölgesinden izole edilmiş olması ve *Desertifilum tharense* siyanobakterisinden metan üretimi amacıyla yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma ile substrat ulaşılabilirliğini artırarak anaerobik parçalanmayı zenginleştirmek amacıyla ön arıtma prosesinin optimizasyonunun yapıldığı bir çalışmanın literatürde bulunmaması, bu türün seçiminde ve tez çalışmasında kullanımında etken olmuştur.

2.4. Mikroalglerden Metan Üretimi

Alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi gerekliliği ve sürdürülebilir atık yönetimindeki etkin rolü nedeniyle organik maddelerin anaerobik parçalanması konusunda yapılan araştırmalar ve teknolojik uygulamalar son 30 yılda artmış ve gelişmiştir.

Yağ içeriğinin yüksek olması nedeniyle mikroalglerden, biyodizel, biyoetanol, biyohidrojen ve biyogaz gibi biyoyakıtlar üretilebilmektedir. Anaerobik parçalanma ile üretilen biyogazın enerji kaynağı olarak kullanılabilmesiyle, mikroalglerden biyogaz üretimi son yıllarda önem kazanmıştır (Holms Nielsen vd. 2009). Mikroalglerin mineral kompozisyonu anaerobik mikrofloranın gereksinimini karşılar niteliktedir. Karbon, azot ve fosfor gibi ana bileşenlerin yanı sıra demir, kobalt, çinko gibi mikro nütrientleri içeren mikroalgler metanojenesis için uygun bir biyokütledir (Sialve vd. 2009). İlk kez Golueke vd. (1957) mikroalgleri anaerobik parçalamaya tabii tutmuşlardır. Mikroalglerde selüloz ve lignin içeriğinin sifıra yakın olması anaerobik parçalanma için olumlu bir katkı oluşturmalarına rağmen, günümüzde diğer biyokütle kaynaklarından biyogaz üretimi daha

az maliyet ile gerçekleştirilmektedir (Sturm ve Lamer 2011).

Pek çok farklı mikroalg türlerinin (*Scenedesmus spp.*, *Chlorella spp.*, *Euglena spp.*, *Oscillatoria spp.*, *Synechocystis sp.*, *Spirulina sp.*, *Euglena sp.*, *Micractinium sp.*, *Melosira sp.*, *Oscillatoria sp.*) birlikte veya tek başına kullanılmaları durumunda anaerobik parçalanma ile metan üretiminde potansiyel substrat olabilecekleri tespit edilmiştir. Mussgnug vd. (2010) benzer türler arasında bile çok farklı metan üretim potansiyellerinin elde edildiğini ve esas belirleyici faktörün hücre duvarının yapısı olduğunu belirtmişlerdir. Mikroalglerin teorik metan potansiyellerinin 480–800 mL CH₄/guçucu katı madde (UKM) olduğu belirtilmiştir (Sialve vd. 2009). Pek çok farklı çalışmada kullanılan anaerobik parçalanma deney koşullarının farklı olması nedeniyle karşılaştırma sınırlı olsa da elde edilen sonuçlar incelendiğinde rakamların oldukça geniş bir aralıkta olduğu görülmektedir. Çizelge 2.2’de farklı alg türlerinin metan üretim potansiyelleri sunulmuştur.

Çizelge 2.2. Çeşitli mikroalglerin metan üretim potansiyelleri

Mikroalg Türü	Metan Üretim Verimi (mLCH ₄ /gUKM)	Kaynak
<i>Chlorella vulgaris</i>	50–300	González-Fernández vd. 2012
<i>Chlorella vulgaris</i>	240	Ras vd. 2011
<i>Chlorella vulgaris</i>	140	Mendez vd. 2014a
<i>Chlorella vulgaris</i>	286	Lakaniemi vd. 2011
<i>Chlorella vulgaris</i>	322	Lu vd. 2013
<i>Euglena gracilis</i>	485	Mussgnug vd. 2010
<i>Nannochloropsis oculata</i>	204	Buxy 2013
<i>Scenedesmus obliquus</i>	287	Mussgnug vd. 2010
<i>Scenedesmus sp.</i>	240	González-Fernández vd. 2012
<i>Scenedesmus</i>	140	Ramos-Suárez ve Nely Carreras 2014
<i>Tetraselmis sp.</i>	420	Bohutskyi vd. 2014

Mikroalglerin kompozisyonunda bulunan karbonhidrat, yağ ve protein değerleri dikkate alındığında teorik metan potansiyellerinin pratikte elde edilenden oldukça fazla olduğu dikkat çekicidir (Keymer vd. 2013). Mikroalgler azotu kolaylıkla tüketmeleri nedeniyle protein bakımından zengindirler, yüksek azot içeriğinin anaerobik parçalanmada metan üretimine engel olabileceği Gonzalez-Fernandez vd. (2012a) tarafından belirtilmiştir. Bazı mikroalglerin biyoparçalanması güç olmaktadır. Yine bazı mikroalglerin hücre duvarlarının yüksek karbonhidratlar içermesi nedeniyle hidrolize direnç göstermekte ve bakteriler tarafından güçlükle parçalanmaktadır. *Ankistrodesmus*, *Chlorella*, *C. emersonii*, *C. protothecoides*, *C. vulgaris* ve *Nitzschia* alglerinin karbonhidrat oranları %14-54 arasında olup *C. protothecoides* en yüksek değere sahiptir (Diltz ve Pullammanappallil 2013).

2.4.1. Mikroalglerin biyoyakıt olarak ticarileşme durumu

Mikroalgal yakıtlar henüz ticarileşmiş değildir. Mikroalgal biyoyakıt üretiminin ticarileşmesindeki en önemli engel üretim maliyetinden kaynaklanmaktadır. Gelecekte fosil yakıt rezervlerinin ihtiyacı karşılayamayacak duruma gelmesi ve çevresel etkileri göz önünde bulundurulduğunda mikroalg esaslı biyoyakıt üretimi daha fazla önem kazanacaktır. Mikroalglerden yakıt üretiminin, ham petrol fiyatlarının ≥ 100 \$/varil'i geçmesi durumunda ekonomik olarak uygulanabilir olacağı düşünülmektedir. Hali hazırda birçok şirket mikroalgal biyoyakıtların ticarileşmesi için girişimlerini sürdürmektedir. Bu şirketlerin %78'i Amerika'da, %13'ü Avrupa'da ve kalan %9'u diğer bölgelerde bulunmaktadır. Çizelge 2.3'te mikroalgal biyoyakıt üretiminin ticarileşmesi için yatırım yapan bazı şirketlerin listesi verilmiştir. Ayrıca, birçok araştırma grubu ve devlet kurumu algal biyoyakıtların ticarileşmesine katkıda bulunmaktadır (Elcik ve Çakmakçı 2017).

Çizelge 2.3. Algal biyoyakıtların ticarileşmesi için girişimde bulunan şirketler (Elcik ve Çakmakçı 2017)

Şirket İsmi	Bulunduğu Ülke	İnternet Adresi
Algenol Biofuels	Bonita Springs, FL, ABD	www.algenolbiofuels.com
Aquaflow	Nelson, Yeni Zelanda	www.aquaflowgroup.com
Alga Fuel	S.A., Sines, Portekiz	www.a4f.pt
Bioalgene	Seattle, WA, ABD	www.bioalgene.com
Bionavitas, Inc.	Redmond, WA, ABD	www.bionavitas.com
Cellana	Hawaii, ABD	www.cellana.com
Community Fuels	Encinitas, CA, ABD	www.communityfuels.com
Diversified Energy	Gilbert, Arizona, ABD	www.diversified-energy.com
Eni	İtalya	www.eni.com
Galp Energia	Lisbon, Portekiz	www.galpenergia.com
HR Biopetroleum	Hawaii, ABD	www.hrbiopetroleum.com
Ingrepo B.V.	Zutphen, Hollanda	www.ingrepo.nl
LiveFuels, Inc.	San Carlos, CA, ABD	www.livefuels.com
Neste Oil	Helsinki, Finlandiya	www.nesteoil.com
Origin Oil	Los-Angeles, CA, ABD	www.originoil.com
PetroAlgae Inc.	Melbourne, FL, ABD	www.petroalgae.com
Phyco Biosciences	Chandler, AZ, ABD	www.phyco.net

2.5. Ön Arıtma Yöntemleri

Anaerobik parçalanma prosesindeki atık materyallerden bir veya daha fazlasının parçalanmasının zor olması durumunda, bu atıkların biyolojik parçalanabilirliğinin geliştirilmesi için ön arıtma işleminin uygulanması gerekli olabilmekte ve ön arıtma ile biyogaz üretim veriminin artırılması sağlanmaktadır. Genellikle ön arıtma metotları liziz (hücre tahribi) kavramı üzerine kurulmuştur. Ön arıtma yöntemleri uygulandığında hücre içeriğinin (lizat) serbest kalmasıyla mikrobiyal hücreler lizize ya da ölüme maruz kalmaktadır. Hücre içeriğinin çözünmesiyle ortaya çıkan lizat çözünür kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) bakımından zengindir. Parçalanma ile oluşan organik kökenli substrat mikrobiyal metabolizma tarafından yeniden kullanılma potansiyeli sunmaktadır (Low ve Chase 1999).

Hücre duvarının bozulması ve hücre içeriğinin serbest kalması için genellikle fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön arıtma yöntemleri ile bu yöntemlerin kombinasyonları kullanılabilmektedir.

2.5.1. Fiziksel ön arıtma yöntemleri

Fiziksel ön arıtma yöntemleri genel olarak; mekanik, ultrasonikasyon ve mikrodalga yöntemlerinden oluşmaktadır. Mekanik ön arıtma yöntemleri esas olarak partikül boyutunu küçültmek ve kristal yapıyı parçalamak için kullanılmaktadır. Bu yöntem kullanılarak, spesifik yüzey alanı artırılmakta ve hidroliz için enzim aktivitesi yükseltilmesi sağlanmaktadır. Ultrasonikasyon ve mikrodalga uygulaması literatürde en sık kullanılan iki mekanik yöntemdir. Ultrasonikasyon uygulamasının mikroalg hücre bozulması için en etkili mekanik yöntem olduğu düşünülmektedir. Akustik dalgalar hücrelerin içinde kavitasyon sağlamak için kullanılmaktadır. Uygulanan mikro-türbülans yüksek hızda yoğun karıştırma ve şok dalgaları sağlamakta ve basınç hücre bozulmasına yol açmaktadır. Genellikle, çıkış gücü ve maruz kalma süresi bu ön arıtmanın verimliliğini etkileyen ana parametrelerdir. Mikrodalga uygulanması durumunda (300 MHz ila 300 GHz frekansında değişen elektromanyetik enerji), salınımlı elektrik alanları sürtünme kuvvetleri ile suyun sıcaklığının artmasını sağlamaktadır (Cavinato vd. 2017).

2.5.2. Kimyasal ön arıtma yöntemleri

Alkali ve asit reaktifleri veya çözücüler gibi kimyasallar hücre polimerlerini çözündürmek için kullanılmaktadır. Solventler esas olarak spesifik biyokimyasalların ekstraksiyonu için kullanılmaktadır (Günerken vd. 2015). Buna karşılık, düşük maliyetli asit ve alkali reaktifleri, mikroalgların anaerobik biyobozunmasını arttırmak için test edilmiştir. Biyokütle şişmesinin bir sonucu olarak selülozun yüzey alanını genişletmek ve karbonhidratların glikosidik bağının ayrılması nedeniyle selüloz kristallliğini azaltmak için alkali ön arıtma yöntemleri uygulanmaktadır. Mikroalg biyokütlesi üzerinde alkali ön arıtmayla ilgili araştırmalar düşük metan üretim artışı olduğunu göstermiştir (Mendez vd. 2014b).

Asit ön arıtma, mikroalg biyokütlesinin hücre duvarı hidrolizinde alkali reaktiflerinden daha etkilidir. Asit ön arıtmanın, mikroalg karbonhidratları ve proteinleri hidrolize ettiği de bildirilmiştir. Bununla birlikte, artan organik madde çözünürlüğüne

rağmen, metan üretimi, biyogaz üretimini engelleyen kompleks moleküllerin oluşumuna neden olmuştur (Mendez vd. 2013).

Genel olarak, mikroalg anaerobik biyobozunurluğunu arttırmak için ön arıtma yöntemi olarak kimyasalların eklenmesi düşük enerji gerektiren bir işlemdir, ancak pH değişiklikleri, verimi azaltan bileşiklerin oluşumu, ekipman korozyonu ve kimyasalların maliyeti dezavantajlarıdır (Cavinato 2017).

2.5.3. Biyolojik ön arıtma yöntemleri

Biyolojik ön arıtma, karmaşık biyokütle polimerlerini değiştirmek ve bozmak için doğrudan mikroorganizmaların veya mikroorganizmalardan elde edilen ve katalizör olarak kullanılan enzimlerin uygulanmasını içermektedir (Fang 2013). Selüloz, proteazlar, lipazlar, esterazlar ve pektinaz gibi dış enzimler mikroalg hücre hidrolizinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Mahdy vd. 2014; Günerken vd. 2015). Harici enzim ilavesi, yüksek seçiciliğe sahip, önleyici yan ürünler içermeyen ve hafif çalışma koşullarında (pH ve sıcaklık) daha az enerji harcayan bir ön arıtma olarak kabul edilmektedir. Ancak, temel dezavantajları, optimum enzim karışımını formüle etmenin maliyeti ve karmaşıklığıdır (Demuez vd. 2015). Optimum maliyet için yerinde enzim üretimi kullanılabilir (Cavinato 2017).

2.5.4. Mikroalgelere uygulanan ön arıtma yöntemleri

Literatürde mikroalglerin ön arıtımında öne çıkan teknikler arasında; mikrodalga (Passos vd. 2013a), ultrasonikasyon (Cho vd. 2013), termal (Passos vd. 2013b), termokimyasal (Mendez vd. 2013), yüksek basınçlı termal hidroliz (Keymer vd. 2013), hidrotermal (Passos ve Ferrer 2015), termal-hidroliz (Alzate vd. 2012) ve alkali (Bohutskyi vd. 2014) uygulamaları dikkati çekmektedir.

Literatür çalışmalarında ön arıtmanın etkileri üzerine birbirine zıt sonuçlar da göze çarpmaktadır. Örneğin; termal ön arıtmanın uygulandığı *Chlorella sp.* ve *Spirulina maxima* mikroalglerinin metan potansiyellerinde olumlu bir artış sağlanamamasına rağmen (Bohutskyi vd. 2014), *Scenedesmus sp.* (González-Fernández vd. 2013), *Nannochloropsis salina* (Schwede vd. 2013), *Spirulina maxima* (Alzate vd. 2012) ve atıksuda büyüyen mikroalg kültürü (Passos vd. 2013b) denemelerinde metan üretiminde önemli bir artış görülmüştür.

Fiziksel ön arıtma yöntemlerinden birisi olan termal ön arıtma literatürde en çok uygulanan ön arıtma yöntemleri arasında olup, net enerji katkısı sunduğu ortaya konulmuştur (Passos ve Ferrer 2014; Schwede vd. 2013). 70°C sıcaklıkta ön arıtma anaerobik parçalanmada %22-24 artışa neden olurken, 90°C sıcaklıkta metan üretiminde %48 artış görülmüştür (Gonzalez-Fernandez vd. 2012b). *Nannochloropsis salina* mikroalgine 100-120°C'de 2 saat ön arıtma uygulanması sonucunda metan üretiminde %108 artış elde edilmiştir (Schwede vd. 2013). *Chlorella sp.* ve *Scenedesmus sp.* mikroalg karışımı için 120°C'de 30 dk. termal ön-arıtma ile metan üretiminde %20 artış (Cho vd. 2013) elde edilirken, farklı mikroalg karışımlarına 110 ve 140°C'de 15 dk. ön-arıtma ile metan potansiyelinin %11-60 miktarında arttığı belirtilmektedir (Alzate vd. 2012). Passos vd. (2013b), *Chlamydomona* ve *Nitzschia* mikroalg karışımının 75-95°C aralığında termal ön-arıtımın metan üretiminde %12-61 oranında artışa neden olduğunu,

bununla birlikte biyokütlenin seyreltik olması (<1% UKM) durumunda enerji dengesinin karşılanmadığını ve biyokütle konsantrasyonun yüksek olması (>3% UKM) ile enerji gereksinimlerinin karşılanabildiğini belirtmiştir. *Chlorella Vulgaris*'in biyo-parçalanması için termal ön-arıtma ile birlikte sodyum hidroksit (NaOH) ve sülfürik asidin (H₂SO₄) de kullanıldığı çalışmada, en fazla metan üretimi herhangi bir kimyasal ajanının kullanılmadığı 40 dk. reaksiyon süresi ve 120°C reaksiyon sıcaklığının uygulandığı termal ön arıtmada tespit edilmiştir (Mendez vd. 2013). Yüksek basınçta termal hidrolizin etkisinin incelendiği bir başka çalışmada ise (Mendez vd. 2014b) 140, 160 ve 180°C reaksiyon sıcaklıkları denenmiş ve en fazla parçalanma ve biyogaz üretiminin 160°C'de gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Literatürde siyanobakteriler için uygulanan kimyasal ve biyolojik ön arıtma yöntemleri konusunda çalışma bulunmamaktadır.

2.6. Yüksek Sıcaklık-Basınç Ön Arıtma

Biyogaz üretiminde metan veriminin artırılması amacıyla uygulanan ön arıtma yöntemlerinden biri olan yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinde, makro moleküler bileşenler daha düşük molekül ağırlıklı türevlere indirgenmekte veya çözünür monomerik maddeler olarak salınmaktadırlar (Wilson ve Novak 2009).

Çizelge 2.4'te literatürde mevcut yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi ile ilgili yapılan çalışmalar, bu çalışmalarda kullanılan ön arıtma koşulları ve elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 2.4. Literatürde yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi kullanılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar

Çalışmanın Amacı	Kullanılan Alg	Yüksek sıcaklık-basınç Ön Arıtma Koşulu	Elde Edilen Sonuç		Kaynak
			Ön Arıtma Öncesi	Ön Arıtma Sonrası	
Mikroalge uygulanan yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosenin, organik madde çözünürlüğü ve biyogaz verimi üzerine etkisi	<i>Chlorella vulgaris</i>	140°C, 3 bar, 10 ve 20 dk.	0,156 L CH ₄ /grKOİ (0,091 L CH ₄ /gr UKM)	0,226 L CH ₄ /gr KOİ (0,131 L CH ₄ /gr UKM)	Mendez vd. 2014a
		160°C, 6 bar, 10 ve 20 dk.		0,259 L CH ₄ /gr KOİ (0,151 L CH ₄ /gr UK)	
		180°C, 10 bar, 10 ve 20 dk.		0,232 L CH ₄ /gr KOİ (0,135 L CH ₄ /gr UKM)	

Çizelge 2.4'in devamı.

Çalışmanın Amacı	Kullanılan Alg	Yüksek sıcaklık-basınç Ön Arıtma Koşulu	Elde Edilen Sonuç		Kaynak
Mikroalge uygulanan lipit ekstraksiyonu sonrası oluşan materyale yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma uygulanması metan verimine etkisi	<i>Scenedesmus</i>	170°C, 800 kPa, 30 dk.	0,18 L CH ₄ /gr UKM	0,24 L CH ₄ /gr UKM	Keymer vd. 2013
Üç farklı mikroalge uygulanan ön arıtmanın metan verimine etkisi	Alg biyokütlesi A: <i>Chlamydomonas</i> , <i>Scenedesmus</i> , <i>Nannochloropsis</i> .	110°C, 1 bar, 15 dk.	0.272 L CH ₄ /g UKM _{alg}	0.398 L CH ₄ /gUKM _{al} g	Alzate vd. 2012
	Alg biyokütlesi B: <i>Acutodesmus obliquus</i> , <i>Oocystis sp.</i> , <i>Phormidium</i> , <i>Nitzschia sp.</i>	140°C, 1,2 bar, 15 dk.	0.198 L CH ₄ /g UKM _{alg}	0.307 L CH ₄ /gUKM _{al} g	
	Alg biyokütlesi C: <i>Microspora</i>	170°C, 6,4 bar, 15 dk.	0.255 L CH ₄ /g UKM _{alg}	0.413 L CH ₄ /gUKM _{al} g	

Mendez vd. (2014a), *Chlorella vulgaris* mikroalg biyokütlesine sıcaklık ve basınç ön arıtma uygulaması, organik madde çözünürlüğünün gerçekleştiğini ve biyogaz üretiminin arttığını tespit etmişlerdir. 0,5 L'lik laboratuvar ölçekli bir reaktörde gerçekleştirilen çalışmada 0,2 L alg biyokütlesi kullanmışlardır. Reaktör 350 rpm sabit

karıştırma hızında çalıştırılarak farklı reaksiyon sıcaklıkları, basınçları ve sürelerinde (140°C, 3 bar, 10-20 dk; 160°C, 6 bar, 10-20 dk; 180°C, 10 bar, 10-20 dk.) ön arıtmanın mikroalge etkisini incelemişlerdir. Optimum koşullar; 160°C, 6 bar ve 20 dk. olarak belirlenmiş ve ön arıtmanın metan verimine %64 katkı sağladığını tespit etmişlerdir.

Keymer vd. (2013), *Scenedesmus* mikroalg biyokütlesine üç farklı ön arıtma yöntemi uygulamıştır. İlk yöntemde mikroalge lipit ekstraksiyonu uygulaması, ikinci yöntemde yüksek sıcaklık-basınç uygulaması ve son olarak lipit ekstraksiyonu ile yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın birlikte kullanılması ile bu yöntemlerin metan verimine etkilerini incelemişlerdir. Ön arıtma çalışmalarında; algler seramik bir kap içerisinde 55°C'de bir gece bekletilip daha sonra havanda toz haline getirilerek kullanılmışlardır. Lipit ekstraksiyonunda standart soxhlet metodu kullanılmıştır. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmada Parr reaktörü (Parr Instrument Company, USA), 170°C sıcaklık, 850 kPa basınç, 30 dk. süreyle ve 200 rpm reaktör karıştırıcı hızında çalıştırılmıştır. Ekstraksiyon ile yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın bir arada kullanıldığı uygulamada ise ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildikten sonra kalan biyokütle 55°C sıcaklıkta 48 saat süreyle bekletilmiş ve sonra Parr reaktöründe (Parr Instrument Company, USA), 170°C sıcaklık, 850 kPa basınç, 30 dk. süreyle ve 200 rpm reaktör karıştırıcı hızında ön arıtma uygulamışlardır. Sonuç olarak; ekstraksiyon ile yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın birlikte kullanıldığı yöntemle metan üretim veriminde %33 artış sağlanmıştır.

Alzate vd. (2012) tarafından belirtildiğine göre; üç farklı alg biyokütlesine (Alg biyokütlesi A: *Chlamydomonas*, *Scenedesmus*, *Nannochloropsis*. Alg biyokütlesi B: *Acutodesmus obliquus*, *Oocystis* sp., *Phormidium*, *Nitzschia* sp. Alg biyokütlesi C: *Microspora*) farklı ön arıtma yöntemleri (Termal, ultrases ve biyolojik ön arıtım) uygulanmıştır. %1 katı madde miktarı 200 ml çalışma hacminde çalışılmıştır. Termal yöntemde; 110°C, 140°C ve 170°C sıcaklıkta, 1 bar, 1,2 bar ve 6,4 bar sıcaklıkta ve 15dk. reaksiyon süresinde çalışılmıştır. A biyokütlesinde %68 metan verimi, B biyokütlesinde %65 metan verimi ve C biyokütlesinde ise %62 metan verimi elde edilmiştir.

2.7. Anaerobik Arıtma

Organik atıkların biyogaza dönüşümü için kullanılan anaerobik parçalanma prosesi, metan ve orta kalorifik değerde gazların üretilmesine olanak sağladığı için enerji verimli ve fiyat avantajlı bir biyoteknolojik proses olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda artan küresel enerji gereksinimi ve çevresel problemler de göz önüne alındığında; anaerobik parçalanma teknolojisi geniş bir şekilde kabul görmekte ve bütün dünyada yaygın olarak kullanılan, ilgi çeken ve etkinliği kanıtlanmış bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır (Van Lier vd. 2001). Anaerobik parçalanma, oksijensiz bir ortamda biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerin metan ve karbondioksit dönüşümü olarak tanımlanmaktadır (Khanal 2008). Anaerobik parçalanma; yüksek konsantrasyonlarda biyolojik olarak parçalanabilen substratların metana dönüşümünde yüksek kapasite, enerji metabolizmasının sınırlandırılmış olması nedeniyle düşük çamur üretimi ve elde edilen metanın kullanımı ile enerji kazanımı avantajlarına sahiptir (Steyer vd. 2002). Biyogaz; yüksek organik madde yüklü gıda ve içecek endüstrisi atıksularından, tarımsal ve hayvansal atıklardan, atık çamurdan ve evsel katı atığın organik fraksiyonundan konvansiyonel anaerobik çürütücülerle veya iki fazlı anaerobik fermentasyonla üretilmektedir (Rulkens 2008).

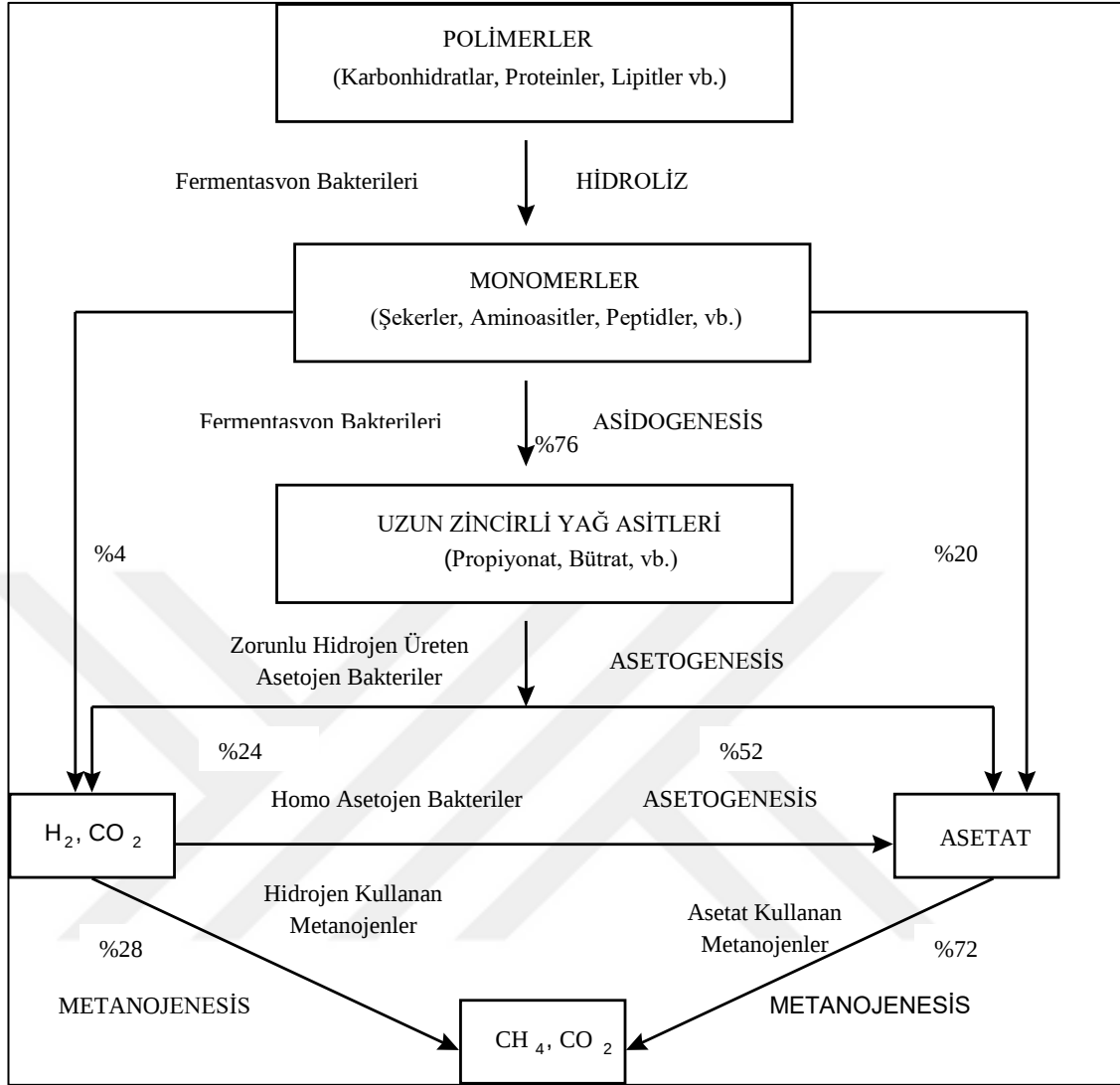
Anaerobik parçalanma atıkların bertarafını sağlamak ve enerji üretmek amacıyla günümüzde yoğun olarak tavsiye edilen yöntemlerden birisidir (Türker 2008). Anaerobik parçalanma prosesinde farklı bakteri türleri görev almaktadır ve anaerobik arıtma sonrası gaz karışımı olan biyogaz ile katı ve sıvı kısımdan meydana gelen fermente atık oluşmaktadır (Chynoweth vd. 2001). Arıtma sonucu meydana gelen enerjinin %10-12'si yeni hücre üretiminde kullanılmakta ve biyolojik olarak ayrıştırılabilen organik maddenin %85-90'ı ise biyogaz ve nihai ürünlere dönüştürülmektedir (McCarty 1964). Organik maddelerin anaerobik arıtımı sonucunda önemli bir temiz/alternatif enerji kaynağı olan biyogaz (%20-30 CO₂, %60-79 CH₄, %1-2 H₂S) oluşmaktadır. Standart basınç ve sıcaklıkta, giderilen 1 kg kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) başına ortalama 0,35 m³ metan gazı elde edilebilmektedir. 1 m³ metan gazı ise standart şartlarda 35.800 kJ/m³ ısı değere sahiptir. Biyogaz olarak adlandırılan CH₄ ve CO₂ karışımının ısıtma değeri, bileşimine bağlı olarak 2.200-30.000 kJ/m³ olarak verilmektedir (Ozturk 2007).

Atıksu veya katı atık içerisinde bulunan proteinler, karbonhidratlar (polisakkaritler) ve yağlar gibi kompleks makro moleküllerin son ürün olarak metan ve karbondioksit transformasyonu, farklı mikroorganizmaların bir dizi metabolik süreçleri sonucunda gerçekleşmektedir. Şekil 2.1'de partiküler organik maddelerin anaerobik parçalanma sırasında meydana gelen reaksiyonları KOİ akış yüzdeleriyle birlikte şematik olarak gösterilmiştir. Anaerobik biyolojik bozunma üç aşamada gerçekleşen bir biyokimyasal işlemdir. Bu aşamalar;

(1) Hidroliz: Karbonhidratlar, proteinler ve yağlar gibi kompleks organik bileşiklerin daha basit yapıları çözünür bileşikler olan amino asitler, şekerler ile uzun zincirli yağ asitleri ve gliserine dönüşümleri, fermentatif bakterilerin hücre dışı enzim salgılaması yoluyla gerçekleşmektedir. Bu basamak genel olarak hidroliz aşaması olarak tanımlanmaktadır.

(2) Asidogenesis ve Asetogenesis: Çözünmüş organik maddelerden uçucu yağ asitlerinin (ağırlıklı olarak asetik, propiyonik ve bütirik asitler) oluşumu asidogenesis olarak isimlendirilmektedir. Uzun zincirli uçucu organik asitlerin asetik asite dönüşümü ise asetogenesis olarak tanımlanmaktadır

(3) Metanojenesi: Asetik asit, CO₂ ve H₂'nin metan ve karbondioksit çevrimi olarak özetlenmektedir. (Speece, 2008).



Şekil 2.1. Organik maddelerin anaerobik parçalanma sürecinde meydana gelen reaksiyonlar ve bu reaksiyonları katalizleyen mikroorganizma grupları

2.8. Proses Optimizasyonu

Endüstriyel boyutta bir prosesin tasarlanması beraberinde büyük problemler getirmektedir. Bu problemlerin başında, kurulacak olan tesisin uygun şartlarda çalıştırılması, istenen kalitede ürünün elde edilmesi ve en ekonomik işletme maliyetinin sağlanması gelmektedir (Güven 2004). Proseslerde, ekonomik olarak en yüksek verimin elde edildiği koşulların belirlenmesi amacıyla optimizasyon yapılmaktadır. Analitik, sayısal ve dinamik yöntemler optimizasyon yapılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Optimizasyon işlemi mevcut veriler veya kontrollü deney sonuçları ile değişik koşullarda parametrelerin değişimlerinin istatistiksel olarak hesap edilerek seçilen parametrenin optimum değere sahip olduğu koşulların bulunması işlemidir. Modern istatistik teorisi, istatistiksel yöntemlerin geliştirilmesi ve kullanılması için optimizasyon

yöntemlerine sıkça başvurmaktadır. Lineer regresyon, varyans analizi ve deney dizaynlarında en küçük kareler yöntemi, maksimum olasılık tahmini ve üniform en güçlü test yöntemleri optimizasyon için yoğun olarak kullanılmaktadır (Rustagi 1994; Başar 2018). Bu çalışmada ön arıtma proses optimizasyonu için cevap yüzey yöntemi (CYY), merkezi kompozit tasarım yöntemi (MKT) kullanılmıştır.

2.8.1. Cevap yüzey yöntemi (CYY)

CYY bazı girdi değişkenleri ile bir veya daha çok çıktı değişkeni arasındaki ilişkiyi incelemektedir. İlk olarak George E.P. Box ve K.B. Wilson tarafından 1951 yılında kullanılmıştır (Neto vd. 2005). CYY deneysel dizayn ile ilişki içinde elde edilen deneysel verilere uygun empririk modelleri temel alan bir grup matematiksel ve istatistiksel tekniktir (Bezerra vd. 2008). Bu yöntemde lineer ve polinomial fonksiyonlar kullanılarak üzerinde çalışılan sistem tanımlanmaktadır. CYY, dikkatli bir tasarım ve deney analizi ile bir cevap veya çıktı değişkenini, onu etkileyen bir dizi belirleyici veya girdi değişkeni ile ilişkilendirmeyi amaçlamaktadır. Matematiksel dilde bu yöntemde araştırmacının aradığı öngörülen fonksiyonel ilişkidir (Box ve Draper 2007; Başar 2018).

2.8.2. Merkezi kompozit tasarım (MKT)

İstatistikte bir deney dizayn yöntemi olan MKT, faktöriyel deneyleri kullanmaya gerek duymadan cevap değişkeni için bir model oluşturmak amacıyla kullanılmaktadır. Tasarlanan deney gerçekleştirildikten sonra, sonuçların elde edilmesi için genel olarak regresyon kullanılmaktadır. Merkezi kompozit tasarım, tam faktöriyel veya parçalı faktöriyel dizayndan, genel olarak merkezden α uzaklıkta bulunan deneysel noktaların oluşturduğu yıldız dizaynından ve bir merkez noktasından meydana gelmektedir. Merkezi kompozit tasarımda deney sayısı $N=k^2+2k+c_p$ formülünden hesaplanmaktadır. Bu formülde N deney sayısı, k değişken sayısı ve c_p merkez noktanın tekrar sayısıdır (Başar 2018).

2.9. Tez Çalışmasının Amacı

Bu yüksek lisans tezinin amacı; *Desertifilum tharense* siyanobakterisinden metan üretilmesi, metan üretim veriminin artırılması için yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin uygulanması ve yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin metan üretimi için optimizasyonunun yapılmasıdır.

Bu kapsamda yüksek lisans tez çalışmasında öncelikle *Desertifilum tharense* siyanobakterisi üretilmiş, karakterizasyonu yapılmış ve metan üretim veriminin artırılması amacıyla *Desertifilum tharense* siyanobakterisine yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi uygulanmış ve maksimum metan üretimi açısından yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin optimizasyonu yapılmıştır. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma proses optimizasyonunda Cevap yüzey yöntemi (CYY), Merkezi kompozit tasarım (MKT) kullanılmıştır. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin deneysel tasarımı Design Expert 7.1.5 programı ile yapılmıştır. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametreleri kullanılarak program tarafından önerilen ön arıtma koşullarına göre deneyler yapılmış, belirlenen cevap değişkenlerinin analiz sonuçları Design Expert programına aktarılmıştır. MKT deney tasarımında, cevap değişkeninin modellenmesi, önerilen modelin uygunluğunun test edilmesi için ANOVA

testi uygulanmıştır. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi maksimum metan üretimi ve minimum proses maliyetinde maksimum metan üretimi açısından optimize edilmiş ve optimum proses koşulları tespit edilmiştir.



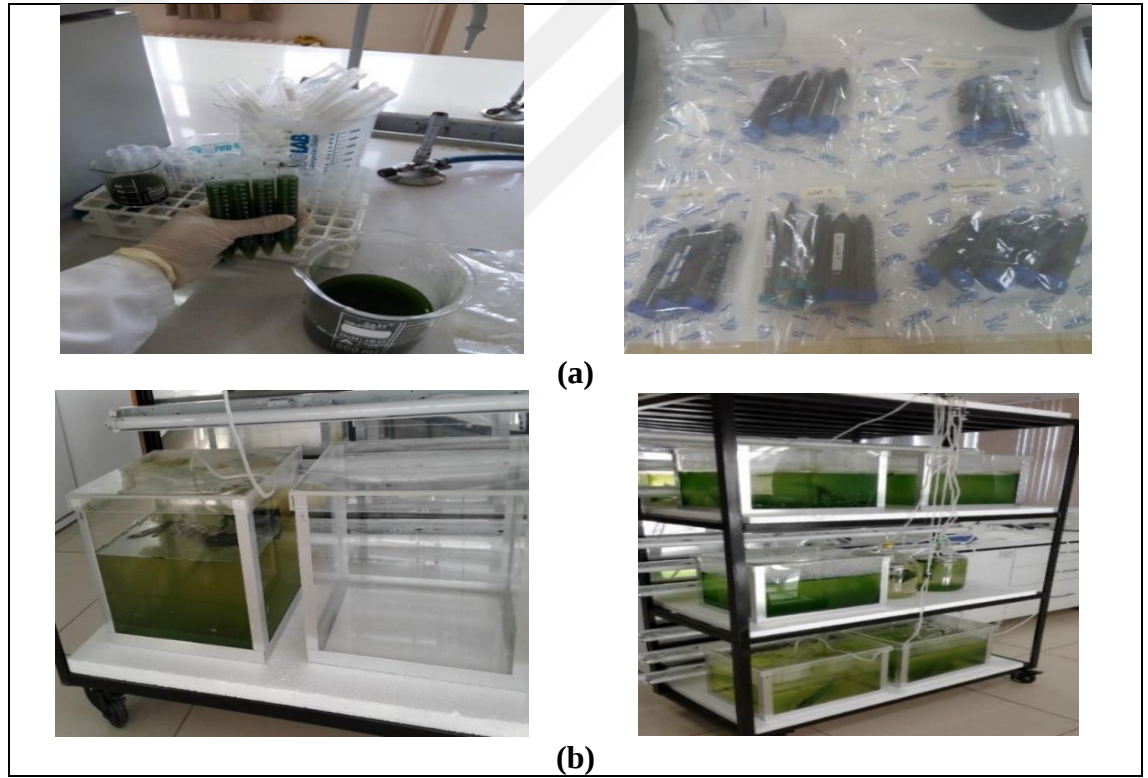
3. MATERYAL VE METOT

3.1. *Desertifilum tharense* Kültürünün Üretimi, Hasatı ve Muhafaza Edilmesi

3.1.1. *Desertifilum tharense* kültürü üretim süreci

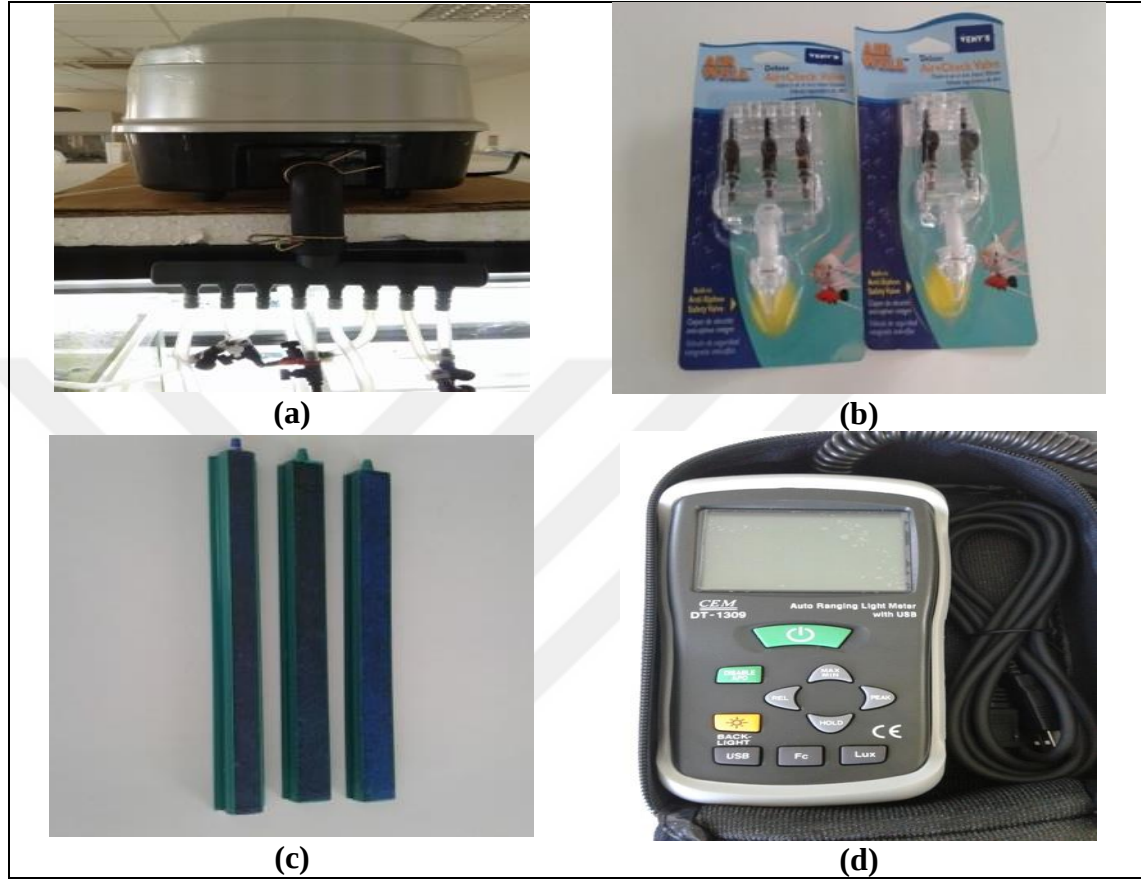
Yüksek lisans tez çalışmasında kullanılmak üzere, Gazi Üniversitesi, Yaşam Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan mikroalg laboratuvarından temin edilen *Desertifilum tharense*, BG11 besi ortamında ve 20 litrelik üretim tanklarında üretilmişlerdir. Üretim tanklarına, akvaryum motorları kullanılarak sürekli hava verilmiştir. Motorların çalışma kapasitesi ortalama 8W olup 2-4 çıkışlıdır. *Desertifilum tharense* $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de $48 \mu\text{mol/m}^2\text{s}$ (2400 lx) ışık altında üretilmiştir. Besiyerlerinin pH'ı konsantre (1M) ve seyreltik (0,01M) sülfürik asit ve sodyum hidroksit solüsyonları ile ayarlanmıştır.

Şekil 3.1 (a)'da Gazi Üniversitesi, Yaşam Bilimleri Merkezi, Mikroalg Laboratuvarından temin edilen *Desertifilum tharense* aşısı ve Şekil 3.1 (b)'de Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünde *Desertifilum tharense* üretim sürecine ait fotoğraflar verilmiştir.



Şekil 3.1. a) Gazi Üniversitesi, Yaşam Bilimleri Merkezi, Mikroalg Laboratuvarından temin edilen *Desertifilum tharense* aşısı; **b)** Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünde *Desertifilum tharense* üretim süreci

Desertiñilum tharense üretiminde; şeffaf pleksiglas malzemeden yapılmış siyanobakteri üretim tankları (Şekil 3.1b), florasan lamba ve armatürleri (Şekil 3.1b), hava pompası, (Şekil 3.2a), hava dağıtım kiti (AIR WELL Air + check valve) (Şekil 3.2b), hava dağıtım hortumları ve hava taşları (Şekil 3.2c) ile ışık şiddeti ölçüm cihazı (CEM, DT-1309) (Şekil 3.2d) kullanılmıştır.



Şekil 3.2. *Desertiñilum tharense* üretiminde kullanılan ekipmanlar **a)** Hava pompası; **b)** Hava dağıtım kiti **c)** Hava hortumları ve taşı **d)** Işık şiddeti ölçüm cihazı

3.1.2. *Desertiñilum tharense* kültürü üretim protokolü

Desertiñilum tharense üretiminde Çizelge 3.1’de sunulan BG11 (Rippka 1988) besiyeri kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. BG11 besiyeri bileşimi

BG 11 besiyeri bileşenleri		Konsantrasyon (g/L)	Hazırlanışı		
A	K ₂ HPO ₄	0,03	5 gr	+	50 mL saf su
B	MgSO ₄ .7H ₂ O	0,075	12,5 gr	+	50 mL saf su
C	CaCl ₂ .2H ₂ O	0,027	4,5 gr	+	50 mL saf su
D	Na ₂ CO ₃	0,02	3,3 gr	+	50 mL saf su

Çizelge 3.1'in devamı.

BG 11 besiyeri bileşenleri		Konsantrasyon (g/L)	Hazırlanışı		
E	Sitrik asit	0,006	1 gr	+	50 mL saf su
	Demir amonyum sitrat Na ₂ EDTA	0.006 0.00096	1 gr 0,16 gr		
A5	H ₃ BO ₃		0.286 gr + 10 mL saf su	+	40 mL saf su
	MnCl ₂ .4H ₂ O		0.81 gr + 10 mL saf su		
	ZnSO ₄ .7H ₂ O		0.0222 gr + 10 mL saf su		
	Na ₂ MoO ₄ .5H ₂ O		0.036 gr + 10 mL saf su		
	CuSO ₄ .5H ₂ O		0.008 gr + 10 mL saf su		
	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O		0.005 gr + 10 mL saf su		
F	NaNO ₃	1,5	7,5 gr	+	5 L saf su

Desertifilum tharense üretim protokolünde aşağıdaki adımlar izlenmiştir.

1. Kullanılan tüm malzemeler (cam malzemeler, otomatik pipet uçları, hava hortumu, hava taşı) 121°C'de 15 dk. otoklavlanarak sterilize edilmiştir.

2. A, B, C, D, E çözeltileri hazırlanarak kapaklı cam şişelerde ayrı ayrı otoklavlanmış (121°C, 15 dk.) ve sterilize edilmişlerdir.

3. A5 çözelti listesinde bulunan kimyasallar a ayrı ayrı kapaklı cam şişelerde otoklavlanmıştır. Otoklavlandıktan sonra, içerisinde 40 mL saf su olan 250 mL'lik bir cam şişeye sırasıyla karıştırılarak konulmuştur.

4. F çözeltisi hazırlanıp, 121°C, 15 dk. otoklavlanarak sterilize edilmiştir.

5. Sterilize edilen stok çözeltiler; steril kabinde ve alev altında F stok çözeltisine, A, B, C, D ve E stok solüsyonlarından 1,5 mL, A5 stok solüsyonundan 5 mL ilave edilerek bütün çözeltiler karıştırılmıştır.

6. Konsantre edilmiş *Desertifilum tharense* (yaklaşık 50 mL) 5L'lik BG11 besiyerine alınıp (SM), üretim tanklarına ekimde kullanılmak üzere stok olarak bekletilmiştir.

7. 20 L'lik üretim tanklarına yaklaşık olarak 20 mL SM konsantrasyonu olacak şekilde besiyeri eklenmiş ve *Desertifilum tharense* aşılansak büyük ölçekte üretim başlatılmıştır.

8. Steril suyla doldurulan üretim tanklarında yaklaşık olarak 12-15 L hava/L su pompalanmıştır.

9. Yeterli miktarda üretilen *Desertifilum tharense* hasat edilmiştir.

10. Bir sonraki üretim ve hasat için üretim tankları boşaltılıp yıkanmış, alkol ve seyreltik sodyum hidroksit çözeltisiyle temizlenmiştir.

11. Üretim tanklarında ortalama 1800-2000 lx ışık şiddeti sağlanmıştır. Işık şiddeti, ışık şiddeti ölçüm cihazı kullanılarak kontrol edilmiştir.

3.1.3. *Desertifilum tharense* kültürünün hasat edilmesi ve muhafazası

Hasat, genel olarak üretim tanklarının aşılmasından 3-4 hafta sonra yapılmıştır. Hasat basit bir şekilde üretilen *Desertifilum tharense* 'nin steril bir süzgeçten geçirilmesi ile yapılmıştır. Her üretim tankından ortalama 90-120 gr katı *Desertifilum tharense* biyokütlesi elde edilmiştir. Süzülen *Desertifilum tharense* santrifüjlenerek saklama kaplarında toplanmış ve ön arıtma işlemleri için yeterli miktara ulaşana kadar -20°C depolanmıştır. Şekil 3.3'te *Desertifilum tharense* 'nin üretim tanklarında üretilmesi (a) ve hasat edilmesi (b) verilmiştir.



Şekil 3.3. a) *Desertifilum tharense* 'nin üretim tanklarında üretilmesi; b) Hasat edilmesi

3.2. *Desertifilum tharense* Büyüme Kinetiği ve Spesifik Özellikleri

Desertifilum tharense 'nin kuru ağırlık (X), klorofil konsantrasyonu, spesifik büyüme hızı (μ), maksimum üretkenlik (P_{max}) ve CO_2 fiksasyon hızı (FCO_2) tespit edilmiştir. Kuru ağırlık Taştan vd. 2012 tarafından önerilen yöntemle göre yapılmıştır. Klorofil a içeriği Porra vd. 1989 tarafından önerilen yöntemle göre spektrofotometrik olarak 646,6 nm'de ölçülmüştür.

Spesifik büyüme hızı μ ve Chen (2005) tarafından önerilen Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\mu = (\ln X_2 - \ln X_1) / (t_2 - t_1) \quad (3.1)$$

Burada X_1 ve X_2 , sırasıyla t_1 ve t_2 zamanlarında ölçülen kuru ağırlıktır (g/L).

Maksimum üretkenlik (P_{max}) Yadav vd. (2015) tarafından önerilen Eşitlik 3.2 ile hesaplanmıştır.

$$P_{max} = X - X_0 / t - t_0 \quad (3.2)$$

Burada X ve X_0 sırasıyla t ve t_0 kültür sürelerine karşılık gelen başlangıç ve final biyokütle konsantrasyonudur.

CO₂ fiksasyon hızı (FCO_2) Pegallapati ve Nirmalakhandan (2013) ve Yadav vd. (2015) tarafından önerilen ve Eşitlik 3.3'te verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$F = aP_x V \quad (3.3)$$

Burada a birim biyokütle tarafından fikse edilen CO₂ miktarı (Biyokütlenin %50'sinin C olduğu kabulü ile $a=0,5$ ($44/12$) = 1,833 g CO₂ (g kuru hücre)-1), P_x ve V sırasıyla hacimsel biyokütle üretkenliği ve kültür hacmini ifade etmektedir.

3.3. *Desertifilum tharense* Numunesi Karakterizasyon Analizleri

Desertifilum tharense numunesinin karakterizasyonunun belirlenmesinde toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (tKOİ), çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), toplam Kjeldahl azotu (TKN), çözülmüş protein, toplam protein, toplam şeker (Anthrone), ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit), toplam organik karbon (TOK), toplam fosfor ve elementel bileşim (C-H-N-S) analizleri yapılmıştır.

Tüm karakterizasyon analizleri üç paralel olacak şekilde yapılmış ve tekrarlanabilir sonuçlar ortalama değer olarak sunulmuştur.

3.3.1. Toplam katı madde (TKM) analizi

TKM analizleri Standart Metot 2540-C'ye (APHA 2005) göre yapılmıştır. TKM, belirli miktarda numunenin 103-105°C'de sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutulması sonucunda oluşan ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür (Başar 2018).

3.3.2. Uçucu katı madde (UKM) analizi

UKM, TKM'nin organik kısmını temsil etmektedir. UKM analizi Standart Metot 2540-C'ye (APHA 2005) göre yapılmıştır. UKM, TKM içeriği bilinen numunenin 550°C'de fırında yakılması ve sabit tartıma getirilmesi sonucu gözlenen ağırlık kaybının

belirlenmesi ile ölçülmüştür (Başar 2018).

3.3.3. Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (tKOİ) analizi

KOİ analizleri Standart Metot 5220-B'ye göre yapılmıştır (APHA 2005). Kullanılan kimyasal oksijen ihtiyacı tayin yöntemi, 100-700 mg/L aralığı için geçerlidir. 0,1–0,5 g ağırlığında kurutulmuş *Desertifilum tharense* numunesi saf su ile 20 mL'ye $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile tamamen oksitlenmeyecek şekilde seyreltilmiştir. Örneğin içerisine kaynama taşı ilave edilerek, 0,4 g $HgSO_4$ ve 0,4 g Ag_2SO_4 eklenmiştir. Üzerine 40 mL derişik H_2SO_4 eklenmiş, örneğin bulunduğu rodajlı balon geri soğutucuya bağlanmış ve kaynama başladıktan sonra 15 dk. reaksiyon süresince beklenmiştir. Standart metoda göre KOİ analizinde kaynatma süresi 2 saattir. Kullanılan bu yöntemde H_2SO_4 miktarı arttırılarak reaksiyon süresi 2 saatten 15 dakikaya indirilmiştir (Korenaga vd 1990, Meredith 1990). Reaksiyon ortamı 10 dakika soğutulduktan sonra geri soğutucu 200 mL saf su ile yıkanmış ve süzüntü çözeltiye eklenmiştir. Soğutulan numuneye 2 damla ferroin indikatörü ilave edilerek 0,25 N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ çözeltisi ile titre edilmiştir. İndikatör renk değişimi sarımsı yeşilden - mavimsi yeşil - kırmızımsı kahverengi şeklindedir. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ çözeltisinin faktör tayini için tam olarak titre edilen çözeltiye 10 mL 0,25 N'lik $K_2Cr_2O_7$ ilave edilmiş ve 0,25 N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ çözeltisi ile geri titre edilmiştir. Şahit için aynı şartlarda örnek yerine 20 mL saf su kullanılmıştır (Güven 2004).

3.3.4. Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) analizi

çKOİ analizi Hach-Lange hazır test kitleri ile yapılmıştır. Analizin prensibi, oksitlenebilen maddelerin, gümüş sülfatın katalizör olarak bulunduğu ortamda 148°C'de 2 saat oksitlenmesi ve sülfürik asit - potasyum dikromat çözeltisi ile reaksiyona girmesi şeklindedir. Numunenin çKOİ (mg/L) değeri spektrofotometrede 605 nm dalga boyunda okunmuştur. çKOİ analizinde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılmıştır (Başar 2018).

3.3.5. pH analizi

Ön arıtma deneyleri başlangıcında ve sonunda pH değerleri WTW Inolab® Multi 9310 SET C marka pH metre cihazı ile ölçülmüştür.

3.3.6. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit) analizi

Ekstrakte olabilen madde ve yağ analizinde soxhlet metodu kullanılmıştır. Numunelerde mevcut ekstrakte olabilen maddelerin analizi için numune soxhlet kartuşu içinde petrolyum eter ile ekstraksiyona tabi tutularak petrolyum eter ve numune soxhlet balonunda toplanmıştır. Petrolyum eterin uzaklaştırılması amacıyla 70-80°C sıcaklıkta Heidolph 4000 rotary evaporatör cihazı kullanılmıştır. Evapore edilen numunelere 24 saat kurutma (105°C) uygulanmış ve ekstraksiyon balonlarının ağırlıkları ölçülerek mevcut yağ ile ekstrakte olabilen madde miktarı tespit edilmiştir (Bridoux vd. 1994).

3.3.7. Toplam kjeldahl azotu (TKN) analizi

TKN, organik azot ve amonyum azotunun toplam miktarlarıdır. TKN analizi Standart Metot 4500'e göre tayin edilmiştir (APHA 2005). TKN analizi; numunede

mevcut organik azotun H_2SO_4 , kjeldahl katalizörü ($CuSO_4$) ve sıcaklık uygulanarak ekstraksiyonla amonyum sülfata $[(NH_4)_2SO_4]$ dönüştürülmesi, soda ilavesi ile alkalinizasyondan sonra amonyumun borik asit (H_3BO_3) ile distilasyonunun yapılması ve hidroklorik asit ile titrasyonu prensibine dayanmaktadır. TKN analizi, Standart metotlara göre TKN analizinin katı atıklar için adapte edilmiş formu kullanılarak yapılmıştır (Buffiere vd. 2006).

TKN analizlerinde yakma, distilasyon ve titrasyonu otomatik olarak yapan Büchi Digest Automat K-438, Büchi Auto Kjeldahl Unit K-370 ve Radiometer TitraLab 840 kullanılmıştır. Numunelerin yakılmasında kullanılan sıcaklık programı $150^{\circ}C$ - 10 dk, $250^{\circ}C$ - 10 dk, $400^{\circ}C$ - 120 dk, $50^{\circ}C$ - 15 dk. ve soğutmadan oluşmaktadır.

3.3.8. Toplam organik karbon (TOK) analizi

Desertifilum tharense numunesi toplam organik karbon analizinde Shimadzu TOC-L analizörü ve katı örneklerin yakılmasında SSM – 5000 A Solid Sample Module kullanılmıştır. Toplam karbon (TK) ve inorganik karbon (İK) içeriklerinin cihaz ile ölçülmesinin ardından TOK değeri hesaplama ile tespit edilmiştir. TK değerinden İK değerinin çıkartılması numuneye ait TOK içeriğini vermektedir.

3.3.9. Çözünmüş ve toplam protein analizi

Toplam ve çözünmüş protein konsantrasyonu Lowry metodu kullanılarak analiz edilmiştir (Lowry vd. 1951). Metod peptidik bağların miktarını ölçmektedir. Protein konsantrasyonu mg/L BSA (Bovine serum albimun) eşdeğeri olarak belirlenmiştir. Standart bovine serum albumin çözeltileri (0, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L) hazırlanarak, standart konsantrasyonlara karşı absorbans değerleri 750 nm 'de okunmuş ve kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Tuz ve folin çözeltisi reaksiyonundan sonra, numunelerin absorbansı spektrofotometre yardımıyla 750 nm 'de ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi yardımıyla numune içerisindeki protein miktarı belirlenmiştir (Başar 2018).

1 g/L konsantrasyonda hazırlanan *Desertifilum tharense* numunesi 30 dakika karıştırılmıştır. Toplam protein analizi *Desertifilum tharense* içeren karışım numunesinden ve çözünmüş protein analizi ise karışım numunesinin 14500 rpm 'de 15 dakika santrifüjlenmesinden sonra elde edilen sıvı numuneden yapılmıştır.

3.3.10. Toplam şeker (glukoz) analizi

Toplam şeker (glukoz) konsantrasyonunun belirlenmesinde Anthrone metodu kullanılmıştır (Dreywood 1946). Anthrone metodu, karbonil gruplarının ($C=O$) miktarının ölçülmesi ile karbonhidrat konsantrasyonu belirlenmesi prensibine dayanmaktadır. Yöntem, yüksek sıcaklık ve asit konsantrasyonuna ($100^{\circ}C$ ve %98'lik H_2SO_4) maruz bırakılan polisakkaritlerin monomerlerine parçalanması sonrasında beş karbonlu (pentoz) ve altı karbonlu (heksoz) şekerlerin sırasıyla furfural ve hidroksimetilfurfurala çevrilmesi ve oluşan bu parçalanma ürünlerinin anthrone ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan renk değişiminin ölçümü esasına dayanmaktadır.

Şeker miktarı, standart glukoz kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında 0, 20, 40, 60, 80, 100

mg glukoz/L konsantrasyonları kullanılmıştır. Anthrone ve sülfürik asit reaksiyonundan sonra numunelerin absorbansı spektrofotometre yardımıyla 625 nm’de ölçülmüştür (Başar 2018).

3.3.11. Toplam fosfor analizi

Desertifilum tharense numunesi toplam fosfor içeriğinin tespit edilebilmesi için numuneler Standart Metod’da verilen sülfürik asit nitrik asit parçalanma (4500 PB) tekniği ile parçalanmıştır (APHA 2005). Parçalama işleminde Büchi Digest Automat K-438 kullanılmıştır. Daha sonra numunelerin toplam fosfor içerikleri molibden mavisi yöntemi ile ölçülmüştür (ISO 6878-1-1986, DIN 38405 D11-4). Numunenin toplam fosfor değerlerinin ölçülmesinde Hach-lange PO4-P kitleri ve Hach Lange DR5000 spektrofotometre kullanılmıştır.

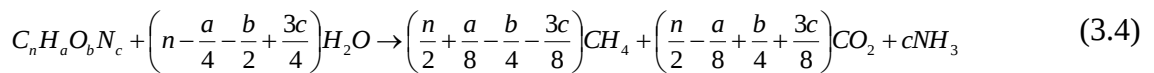
3.3.12. Elementel kompozisyon analizi

Desertifilum tharense numunesi elementel bileşimi (C, H, N, S) elementel analizör (LECO, CHNS-932) ile hizmet alımı yoluyla belirlenmiştir.

3.3.13. Teorik BMP ve üst ısı değer hesaplanması

Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi metan üretim miktarlarının tespitinde en yaygın uygulanan yöntem olup, biyogaz tesislerinin tasarım ve işletilmesine esas teşkil etmektedir. Ancak, BMP testi zaman alıcı ve uzmanlık isteyen bir test olduğu için biyogaz üretim potansiyelinin tespitinde farklı teorik metotlar da kullanılabilir. Bu metotlardan en yaygın kullanılanı elementel analiz içeriklerine bağlı olarak metan potansiyelinin hesaplanmasında kullanılan stokiyometrik eşitliği temel alan Buswell eşitliğidir. Ayrıca, elementel analiz içeriklerine bağlı olarak teorik kalorifik değerinin hesaplanmasında kullanılan modifiye Dulong Eşitliği ile de teorik metan potansiyeli hesaplanabilmektedir (Browne ve Murphy 2013).

Buswell eşitliği, maddenin karbon (C), oksijen (O), hidrojen (H) ve azot (N) elementlerine dayalı kimyasal kompozisyonunu temel alarak oluşturulan stokiyometrik eşitlik ile teorik metan potansiyellerinin hesaplanması için geliştirilmiştir (Symons ve Buswell 1933). Buswell Eşitliği, Eşitlik 3.4’te verilmiş olup, Eşitlik 3.5’te görülen Bu atığın nihai metan potansiyelini ifade etmektedir.



$$B_U = \frac{22.4 \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8} \right)}{12n + a + 16b + 14c} lCH_4 / gVS \quad (3.5)$$

Bu değeri, elementel kompozisyonu belirlenen madde içeriğinin tümünün biyolojik olarak parçalanabilir ve metana dönüşebilir olduğunu ifade etmektedir ve nihai

metan miktarı olarak tanımlanmaktadır. Her ne kadar elementel kompozisyonun ölçülmesi oldukça hızlı olduğu için Buswell Eşitliği ile metan potansiyelinin belirlenmesi avantajlı gözükse de Buswell Eşitliği maddenin tamamının organik olmadığı ve biyolojik olarak parçalanabilir ve parçalanamayan kısımlar arasında bir ayırım yapılamadığı için bu eşitlik ile maddenin metan potansiyelinden daha yüksek değerler hesaplanmaktadır (Lesteur vd. 2010).

Dulong formülü, bir yakıtta bulunan oksijenin su (H₂O) olarak bulunduğu ve bütün diğer elementlerin saf halde aynı yanma ısısına sahip oldukları kabulüyle atığın üst ısı değerinin hesaplanması için kullanılmaktadır. Yakıtın yanma ısısı Dulong formülü ile atığın elemental içeriğinden Eşitlik 3.6 ile hesaplanmaktadır (Tchobanoglous vd. 1993).

$$NKD = 145 \times C + 610 \times \left(H - \frac{1}{8} O \right) + 40 \times S + 10 \times N \quad (3.6)$$

Desertifilum tharense numunesi teorik BMP ve üst ısı değerleri sırasıyla Buswell Denklemi ve Dulong Denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Tchobanoglous vd. 1993; Lesteur vd. 2010).

3.4. Merkezi Kompozit Tasarım Metodu ile Yüksek Sıcaklık-Basınç Ön Arıtma Deneylerinin Planlanması

Desertifilum tharense'nin yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi koşullarının saptanması, yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın biyogaz üretim verimi üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla istatistiksel deney tasarım metodlarından biri olan cevap yüzey yöntemi merkezi kompozit tasarımı (MKT) yöntemi kullanılmıştır. MKT, bağımsız ve bağımlı değişkenler arasındaki ilişkilerin değerlendirilmesi ve her değişkenin etkisinin belirlenmesi için yararlı bir istatistiksel araçtır (Montgomery 2001).

MKT için Design-Expert® yazılımı kullanılmıştır. Merkezi kompozit iki faktörlü ve yüzey merkezli olarak uygulanmıştır. Her bağımsız değişkenin aralıkları, literatüre ve daha önceki deneysel tecrübelerle dayanarak belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin seviyeleri -1 ve +1 aralığında kodlanmıştır. İki bağımsız değişken; reaksiyon sıcaklığı 100-200°C ve reaksiyon süresi 10-20 dk. aralıklarında kullanılmıştır. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde kullanılan bağımsız değişkenlerin kodlanmış seviye ve aralıkları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde kullanılan bağımsız değişkenlerin kodlanmış seviye ve aralıkları

Bağımsız Değişkenler	Bağımsız Değişkenlerin Kodlanmış Seviye ve Aralıkları		
	Düşük Düzey (-1)	Merkez Seviye (0)	Yüksek Düzey (+1)
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	100	150	200
Reaksiyon süresi (dk.)	10	15	20

Bağımsız değişkenlerin ön arıtma prosesi üzerindeki etkinliklerinin belirlendiği çalışmada, deneysel tasarım ve optimizasyon için geliştirilmiş Design Expert® istatistiksel paket programının 7.0 sürümü kullanılmıştır. Deney setlerinin belirlenmesinde bağımsız değişkenler ve seviyeleri ile bağımlı değişken olarak belirlenen parametreler programa aktarılmıştır. Cevap yüzey tasarımı için yapılması gereken deney setleri Design Expert® programı tarafından önerilmiştir. Önerilen deney setleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Design Expert tarafından önerilen deney setleri

Deney No	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (dk.)
1	100	10
2	100	10
3	100	15
4	100	15
5	100	20
6	100	20
7	150	10
8	150	10
9	150	15
10	150	15
11	150	15
12	150	20
13	150	20
14	200	10
15	200	10
16	200	15
17	200	15
18	200	20
19	200	20

3.5. Yüksek Sıcaklık-Basınç Ön Arıtma Deney Sistemi

Desertifilum tharense hücre zarının yapısını bozarak enzimlerin substrata erişimini artırmak ve biyogaz üretimini zenginleştirmek amacıyla yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneyleri yapılmıştır. Bu kapsamda, Yüksek sıcaklık-basınç Reaktör Sistemi (PARR 5500 Series Compact Reactor – PARR 4848 Reactor Controller) kullanılmıştır.

Yüksek sıcaklık-basınç reaktör sistemi farklı reaksiyon sıcaklıkları (100-200°C) ve farklı reaksiyon sürelerinde (10-20 dk) çalıştırılmış ve bu değişkenlerin *Desertifilum tharense*'nin ön arıtımına etkisi araştırılmıştır. Ön arıtma deneylerinde reaktör içerisinde %1,5 katı madde *Desertifilum tharense* içeriğinin sağlanabilmesi için hesaplanan miktarda *Desertifilum tharense* numunesi reaktöre eklenmiş ve reaktör içeriği saf su ile

120 mL'ye tamamlanmıştır. Reaktör içeriğinin başlangıç pH değerleri ölçülmüş ve reaktör deney sistemine yerleştirilerek ön arıtma işlemi yapılmıştır. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneyleri 120 mL çalışma hacminde, yüksek sıcaklık-basınç reaktör sistemi (PARR 5500 Series Compact Reactor – PARR 4848 Reactor Controller) kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.4'te yüksek sıcaklık-basınç reaktör sistemi verilmiştir.



Şekil 3.4. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma reaktör sistemi

Belirlenen reaksiyon süresine ulaşıldıktan sonra reaktörde gerçekleşen reaksiyonların sonlandırılması amacıyla, reaktör haznesi su ve buz banyosuna alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğutulduktan sonra çıkış pH değerleri ölçülmüştür. Tüm ön arıtma deneyleri paralel yapılmıştır.

3.6. Ön Arıtma Etkinlik Analizleri

Bağımsız değişkenlerin sistem üzerindeki etkilerinin belirlenmesi, bağımlı değişkenler (cevapların) vasıtasıyla yapılmaktadır. Bu nedenle bağımlı değişkenlerin belirlenmesi önem taşımaktadır. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma etkinliğinin belirlenmesinde cevap değişkenleri olarak çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit) ve biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) parametreleri kullanılmıştır.

Reaktördeki katı – sıvı karışım 4400 rpm'de 5 dakika santrifüj edilerek katı ve sıvı fraksiyon ayrılmıştır.

3.6.1. pH

Ön arıtma deneyleri başlangıcında ve sonunda pH değerleri WTW Inolab® Multi 9310 SET C marka pH metre cihazı ile ölçülmüştür.

3.6.2. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit)

Ekstrakte olabilen madde ve yağ analizinde soxhlet metodu kullanılmıştır. Numunelerde mevcut ekstrakte olabilen maddelerin analizi için numune soxhlet kartuşu içinde petrolüym eter ile ekstraksiyona tabi tutularak petrolüym eter ve numune soxhlet balonunda toplanmıştır. Petrolüym eterin uzaklaştırılması amacıyla 70-80°C sıcaklıkta Heidolph 4000 rotary evaporatör cihazı kullanılmıştır. Evapore edilen numunelere 24 saat kurutma (105°C) uygulanmış ve ekstraksiyon balonlarının ağırlıkları ölçülerek mevcut yağ ile ekstrakte olabilen madde miktarı tespit edilmiştir (Bridoux vd. 1994).

3.6.3. Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ)

çKOİ analizi Hach-Lange hazır test kitleri ile yapılmıştır. Analizin prensibi, oksitlenebilen maddelerin, gümüş sülfatın katalizör olarak bulunduğu ortamda 148°C'de 2 saat oksitlenmesi ve sülfürik asit-potasyum dikromat çözeltisi ile reaksiyona girmesi şeklindedir. Numunenin çKOİ (mg/L) değeri spektrofotometrede 605 nm dalga boyunda okunmuştur. çKOİ analizinde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılmıştır.

3.6.4. Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP)

Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi uygulanmamış ham *Desertifilum tharense* numunesi ve ön arıtma uygulanmış numunelerin biyokimyasal metan potansiyellerinin belirlenmesinde standart biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi kullanılmıştır. Bu yöntem anaerobik aşı ile karıştırılmış belirli miktardaki atığın belirli bir sıcaklıkta inkübe edilmesi ve üretilen gaz hacmi ile gaz kompozisyonunun ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. BMP testi Carrere vd. (2009) ile Us ve Perendeci (2012) tarafından uygulanan yöntemle göre yapılmıştır. Önerilen yöntemle göre, BMP şişesi (500 mL kapasiteli) içerisindeki aktif aşı konsantrasyonunun 3-5 gr UKM/L ve substrat-aşı oranının 0,5 (katı numuneler için gr UKM/gr UKM, sıvı numuneler için gr KOİ/gr UKM) olması sağlanmıştır. Ayrıca, deney süresince aşı çamur aktivitesinin devam etmesi için uygun miktarda makro ve mikro besinler, reaktör içerisinde pH değişiminin tamponlanması amacıyla ise NaHCO₃ ilave edilmiştir. Numune, aşı ve gerekli besinlerin BMP şişesine ilave edilmesinden sonra ortamdaki oksijenin giderilmesi için N₂/CO₂ (%70/%30) gaz karışımı kullanılmıştır. Oksijenin giderilmesinden sonra şişeler sızdırmaz septum ile kapatılıp inkübatöre (35°C) yerleştirilmiş ve 80 günlük inkübasyon süresince oluşan biyogaz miktarı ve biyogaz içerisindeki metan yüzdesi tespit edilmiştir. Reaktörde oluşan biyogaz miktarı gaz-su yer değiştirme prensibi ile ölçülerek deney süresince kayıt edilmiştir. BMP testinde biyogaz içindeki gaz bileşenleri (metan, karbondioksit) PPQ kolona (10 m) sahip Varian CP 4900 Micro Gaz Kromatografi ile tespit edilmiştir. BMP testlerinde kullanılacak aktif anaerobik aşı çamur Antalya, Hurma atıksu arıtma tesisi anaerobik çamur çürütme reaktöründen alınmış ve anaerobik aşı çamur numunesi çamur kompozisyonun belirlenmesi için TKM, UKM ve pH analizleri yapılmıştır. Her bir numune için BMP testi üçlü paralel kesikli deney halinde yapılmıştır. Saf glikoz standart substrat kaynağı olarak kontrol amacıyla kullanılmıştır. Aşıdan kaynaklanan metan üretiminin belirlenmesi için anaerobik aşı çamuru şahit olarak kullanılmış ve hesaplamalarda aşının ürettiği metan miktarı düşülmüştür.

3.6.4.1. Makro element çözeltisi

İçeriğinde NH_4Cl (26,6 g/L), KH_2PO_4 (10 g/L), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6 g/L) ve $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3 g/L) kimyasal maddeler bulunan stok makro element çözeltisi hazırlanmış ve her bir BMP reaktörü içerisine Çizelge 3.4'te verilen konsantrasyonlar sağlanacak şekilde makro element çözeltisi ilave edilmiştir.

Çizelge 3.4. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları

Besin	Konsantrasyon (mg/L)
NH_4Cl	172
KH_2PO_4	65
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	39
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19

3.6.4.2. Mikro element çözeltisi

İçeriğinde $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2 g/L), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 g/L), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g/L), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g/L), ZnCl_2 (0,05 g/L), H_3BO_3 (0,05 g/L), Na_2SeO_3 (0,05 g/L), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,04 g/L), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,01 g/L) kimyasal maddeler bulunan stok mikro element çözeltisi hazırlanmış ve her bir BMP reaktörü içerisine Çizelge 3.5'te verilen konsantrasyonlar sağlanacak şekilde mikro element çözeltisi ilave edilmiştir.

Çizelge 3.5. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları

Besin	Konsantrasyon (mg/L)
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1
ZnCl_2	0,5
H_3BO_3	0,5
Na_2SeO_3	0,5
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,4
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1

3.6.4.3. NaHCO_3 çözeltisi

BMP testinde inhibisyonun önlenmesi için numune pH'sının uygun çözelti kullanılarak tamponlanması gerekmektedir. Her BMP reaktörü içerisinde NaHCO_3 konsantrasyonu 2,6 g/L olacak şekilde stok NaHCO_3 çözeltisi ilave edilmiştir.

3.6.4.4. Anaerobik aşı çamuru

BMP testinde kullanılan anaerobik aşı çamur Hurma Atıksu Arıtma Tesisi (AAT), anaerobik çamur çürütme ünitesinden sağlanmıştır. BMP testleri için kullanılan aşı çamurdan üretilen metan miktarı $\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$ cinsinden hesaplanmıştır ve numuneler için normalizasyon işlemi yapılmıştır.

3.6.4.5. Gaz kompozisyon analizi

BMP testinde oluşan gaz miktarının belirlenmesinde gaz-sıvı yer değiştirme metodu temel alınarak hazırlanan deney düzeneği (Şekil 3.5) kullanılmıştır. Deney düzeneği, dereceli silindir, asidik tuz çözelti haznesi ve bir adet pompadan oluşmaktadır. Deney düzeneğinde Masterflex marka peristaltik pompa, asitli tuz çözeltisinin dereceli silindire doldurulup boşaltılabilmesi için kullanılmıştır. Deney düzeneğinde, CO₂ gazının sudaki çözünürlüğünü engellemek için pH 1 olacak şekilde asidik tuz çözeltisi Standart Metot 2720'ye göre hazırlanmıştır (APHA 2005). BMP reaktörlerinde oluşan biyogaz miktarı ölçülerek kayıt edilmiştir (Başar 2018).



Şekil 3.5. Biyogaz miktarı ölçüm düzeneği

3.6.4.6. Biyogaz ölçümü

BMP reaktörleri içerisinde oluşan biyogaz bileşenleri (CH₄, CO₂ ve N₂) Varian CP-4900 Mikro gaz kromatografisi (GC) cihazı ile tespit edilmiştir. Kullanılan GC, termal iletkenlik dedektörü (online-TCD) ile donatılmış ve PPQ kolona (10 m) sahiptir (Şekil 3.6). Analiz metodunda kullanılan enjektör ve kolon sıcaklıkları sırasıyla 110°C ve 70°C'dir. Varian CP 4900 Micro GC'de helyum (25 mL/dk) taşıyıcı gaz olarak kullanılmaktadır (Başar 2018).



Şekil 3.6. Gaz kompozisyonunun belirlenmesi

CH₄, CO₂ ve N₂ gazlarının biyogaz içerisindeki yüzdeleri pik alanlarının hesaplanması ile tespit edilmiştir. Gaz bileşenlerinden CH₄ gazının % miktarının hesaplanmasında Eşitlik 3.7 kullanılmıştır.

$$\% \text{ Metan İçeriği} = (A_1 * (0,995) / A_2) * 100 \quad (3.7)$$

A₁, numuneye ait CH₄ gazının pik alanını, A₂ ise %99,5 saf CH₄ gazının pik alanını belirtmektedir (Başar 2018).

3.6.4.7. Metan miktarının hesaplanması

BMP reaktöründe üretilen metan miktarının hesaplanmasında aşağıda verilen Eşitlik 3.8 kullanılmıştır.

$$\text{mL CH}_4 = (V_h * (P_2 - P_1) / 100) * (273,15 / (T_1 + 273,15)) + ((V_g * (P_2 + P_1) * 0,5) / 100) * (273,15 / (T_2 + 273,15)) \quad (3.8)$$

V_h, BMP reaktöründeki boşluk hacmini, P₁ ve P₂ ard arda ölçüm günlerinde ölçülen metan gazının % değerlerini, T₁ inkübasyon sıcaklığını (°C), T₂ normal şartlar altındaki sıcaklık (°C) değerini, V_g ise ölçülen biyogaz hacmini belirtmektedir.

BMP reaktöründeki boşluk hacminin (V_h) hesaplanmasında ise Eşitlik 3.9 kullanılmıştır.

$$V_h = D_0 - D \quad (3.9)$$

Eşitlikte yer alan D₀ su dolu BMP reaktörünün ağırlığını, D ise BMP reaktörü ile numune, aşı ve çözümlerin beraber tartılan son ağırlığını temsil etmektedir (Başar 2018).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. *Desertifilum tharense* Karakterizasyon Sonuçları

Biyokütle kaynağı olarak mikroalg seçiminde kuru madde ağırlığı (X), spesifik büyüme hızı (μ), maksimum üretkenlik (P_{max}) ve CO_2 fiksasyon hızı (FCO_2) parametreleri metan üretim verimi için önem taşımaktadır. Çizelge 4.1. *Desertifilum tharense*’nin ölçülen ve hesaplanan büyüme kinetiği ve spesifik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. *Desertifilum tharense* büyüme kinetiği ve spesifik özellikleri

Parametre	<i>Desertifilum tharense</i>
Kuru ağırlık, X (g/L)	$3,61 \pm 0,26$
Klorofil a, $Chl\ a$ ($\mu\text{g/mL}$)	$0,73 \pm 0,24$
Spesifik büyüme hızı, μ (1/gün)	$0,36 \pm 0,007$
Maksimum üretkenlik, P_{max} (g/L.gün)	$0,35 \pm 0,027$
CO_2 fiksasyon oranı, FCO_2 (g/gün)	$0,06 \pm 0,005$

Çizelge 4.1’den görüleceği üzere *Desertifilum tharense* kuru ağırlık ve spesifik büyüme hızı değerleri sırasıyla 3,61 g/L ve 0,36 1/gün olarak bulunmuştur. *Desertifilum tharense*’nin spesifik büyüme hızı (μ) mikroalgler için tespit edilen sınırlar içerisindedir. Literatürde *Desertifilum tharense* için spesifik büyüme hızının hesaplandığı bir çalışma bulunmamaktadır. Bununla birlikte, Patel vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada *Synechocystis* için spesifik büyüme hızı $1,033 \pm 0,027$ 1/gün bulunmuştur.

Mikroalgler ve siyanobakteriler için yapılan çalışmalarda kuru ağırlık (X), spesifik büyüme hızı (μ), maksimum üretkenlik (P_{max}) ve CO_2 fiksasyon hızı (FCO_2) türden türe değişmektedir. Örneğin, Assunção vd. (2017) tarafından *Scenedesmus obliquus*, *Chlorella vulgaris* ve *Chlorella protothecoides* ile yapılan çalışmada en yüksek spesifik büyüme hızı 1,28 1/gün, maksimum üretkenlik 0,28 g/L.gün ve %10 CO_2 ’de teorik CO_2 fiksasyon hızı 0,56 g/L.gün *S. obliquus* için bulunmuştur (Assunção vd. 2017). Bu çalışmada *Desertifilum tharense* maksimum üretkenlik ve CO_2 fiksasyon oranı sırasıyla 0,35 g/L.gün ve 0,06 g/gün olarak bulunmuştur..

Desertifilum tharense numunesinin karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla; toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), toplam şeker (Anthrone), ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit), toplam Kjeldahl azotu (TKN), toplam ve çözünmüş protein, kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam fosfor ve elementel kompozisyon (CHNS) analizleri ile biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi yapılmıştır. *Desertifilum tharense* numunesi için tüm karakterizasyon analizleri üç paralel olarak çalışılmış ve sonuçlarda ortalama analiz değerleri verilmiştir. *Desertifilum tharense*’nin karakterizasyon analizlerine ait sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2’den görüleceği üzere *Desertifilum tharense* toplam katı madde ve uçucu katı madde içerikleri 97,4 g/kg ve 91 g/kg olarak ölçülmüştür. Numuneler

karakterizasyon analizleri öncesinde santrüflendiğinden toplam katı madde ve uçucu katı madde değerleri literatürde diğer türler için tespit edilen değerlerden yüksek tespit edilmiştir.

Desertifilum tharense'nin ekstrakte olabilen madde ve yağ miktarı %1,2 olarak ölçülmüştür. Literatürde farklı türler için ekstrakte olabilen madde ve yağ miktarı kuru madde ağırlığına göre %7-23 (Sialve vd. 2009) ve %2-22 (Becker 2007) aralığında rapor edilmiştir. *Desertifilum tharense* için ölçülen ekstrakte olabilen madde ve yağ miktarı literatürde algler için verilen değerlerden düşüktür.

Desertifilum tharense'nin protein içeriği 28,1 mg/L olarak ölçülmüştür. Literatürde farklı türlerin protein içerikleri geniş bir aralıkta %6-52 (Sialve vd. 2009) ve %6-71 (Becker 2007) tespit edilmiştir. Bu değerler, *Desertifilum tharense* için bulunan değerden oldukça yüksektir. Bununla birlikte, *Desertifilum tharense* için ölçülen değer, Gimenez vd. (2018) tarafından *Chlorella* spp. için ölçülen 20,2 mgPr/L değerine yakındır.

Elementel analiz sonuçlarından görüleceği üzere C miktarı %50,2 olarak ölçülmüştür. Toplam organik karbon miktarı (TOK) ise %48,9 olarak tespit edilmiştir. Bu, *Desertifilum tharense* karbon içeriğinin organik karbondan kaynaklandığını göstermektedir. Spesifik olarak, elementel analiz sonuçları farklı alg türleri için tespit edilen elementel analiz sonuçları ile aynı seviyededir (Bohutskyi vd. 2014).

Çizelge 4.2'den görüleceği üzere toplam Kjeldahl azotu miktarı 709,8 olarak ölçülmüştür. Bu değer %6,47 TKN değerine karşılık gelmektedir. *Desertifilum tharense*'nin toplam azot miktarı ise %7,07 olarak ölçülmüştür. *Desertifilum tharense* azot içeriğinin çoğunluğunun amonyum azotundan kaynaklandığı gözlenmiştir. *Desertifilum tharense* kalorifik değeri ise 5220 kcal/kg olarak tespit edilmiştir. Literatürde siyanobakterilerin kalorifik değerleri ile ilgili bir çalışmaya rastlanılmamış olmakla birlikte *Desertifilum tharense* için hesaplanan kalorifik değer linyit (2500-4800 kcal/kg) ve odun (3400 kcal/kg) (Anonim 3) gibi ticari yakıtlardan daha yüksektir.

Çizelge 4.2. *Desertifilum tharense* karakterizasyon analiz sonuçları

Parametre	<i>Desertifilum tharense</i>
pH	7,4
Toplam Katı Madde, TKM (g/kg)	97,4 ± 6,56
Uçucu Katı Madde, UKM (g/kg)	91 ± 4,28
Glukoz (mg/gUKM)	1099,8 ± 28,93
Ekstrakte Olabilen Madde ve Yağ (Lipit) (%)	1,2 ± 0,30
Toplam Kjeldahl Azotu, TKN (mg/gUKM)	709,8 ± 28,98
Toplam Protein (mg/L)	28,1 ± 1,27
Çözünmüş Protein (mg/L)	4,4 ± 0,40
Toplam Organik Karbon, TOK (%)	48,9
Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı, tKOİ (mg/L)	355 ± 53,03
Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı, çKOİ (mg/L)	106 ± 5,66
Toplam Fosfor, TP (mg/L)	5,1 ± 0,02

Çizelge 4.2'nin devamı.

Parametre	Desertifilum tharense
Elemental Analiz (%)	
C	50,17
H	7,07
N	5,87
S	0,48
C/N Oranı	8,55
Kalorifik Değer - Dulong Eşitliği (Kcal/kg)	5220

4.2. Yüksek Sıcaklık-Basınç Ön Arıtma Sonuçları

4.2.1. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneyleri sırasında tespit edilen buhar basıncı

Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneyleri sırasında ölçülen buhar basıncı değerleri Çizelge 4.3'te sunulmuştur. Reaksiyon sıcaklığının artırılması ile kapalı kapta buhar basıncı da artmıştır.

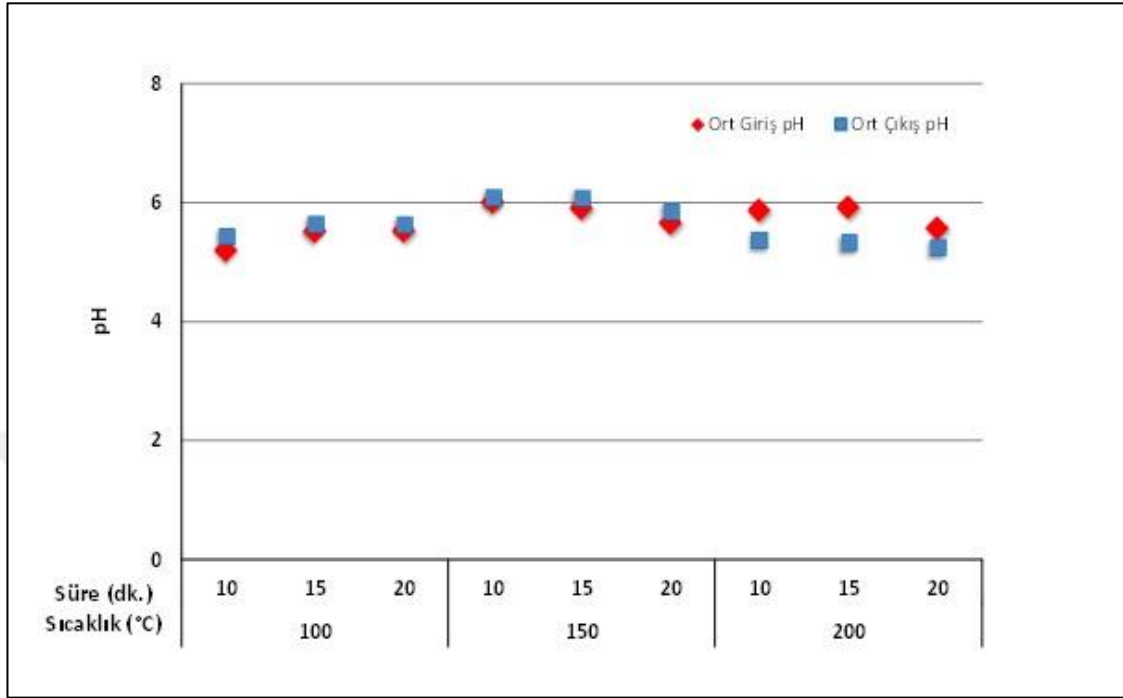
Çizelge 4.3. YSB ön arıtma deneylerinde ölçülen buhar basıncı değerleri

Deney No	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (dk.)	Ölçülen Basınç (Bar)
1	100	10	1
2	100	10	1
3	100	15	1
4	100	15	1
5	100	20	1
6	100	20	1
7	150	10	2
8	150	10	2
9	150	15	2
10	150	15	2
11	150	15	2
12	150	20	2
13	150	20	2
14	200	10	13
15	200	10	13
16	200	15	13
17	200	15	13
18	200	20	13
19	200	20	13

4.2.2. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın pH üzerine etkisi

Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın pH üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla ön arıtma öncesinde ve sonrasında numunelerin pH değerleri ölçülmüştür. Farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında yapılan deneylerin öncesinde ve sonrasında ölçülen pH değerleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1'den görüleceği üzere

yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi öncesinde ve sonrasında ölçülen pH değerleri sırasıyla 5,2-6,0 ve 5,3-6,1 aralığında değişmiştir. pH değerlerinde yüksek sıcaklık-basınç uygulaması ile önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4.1. Farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında ölçülen pH değerleri

200°C reaksiyon sıcaklığı ve 10, 15 ve 20 dk. reaksiyon süresi koşullarında uygulanan yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma sonrası pH değeri bir miktar düşmüştür. Literatürde, mikroalgelere veya siyanobakterilere uygulanan yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma öncesi ve sonrası pH ölçümü konusunda herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

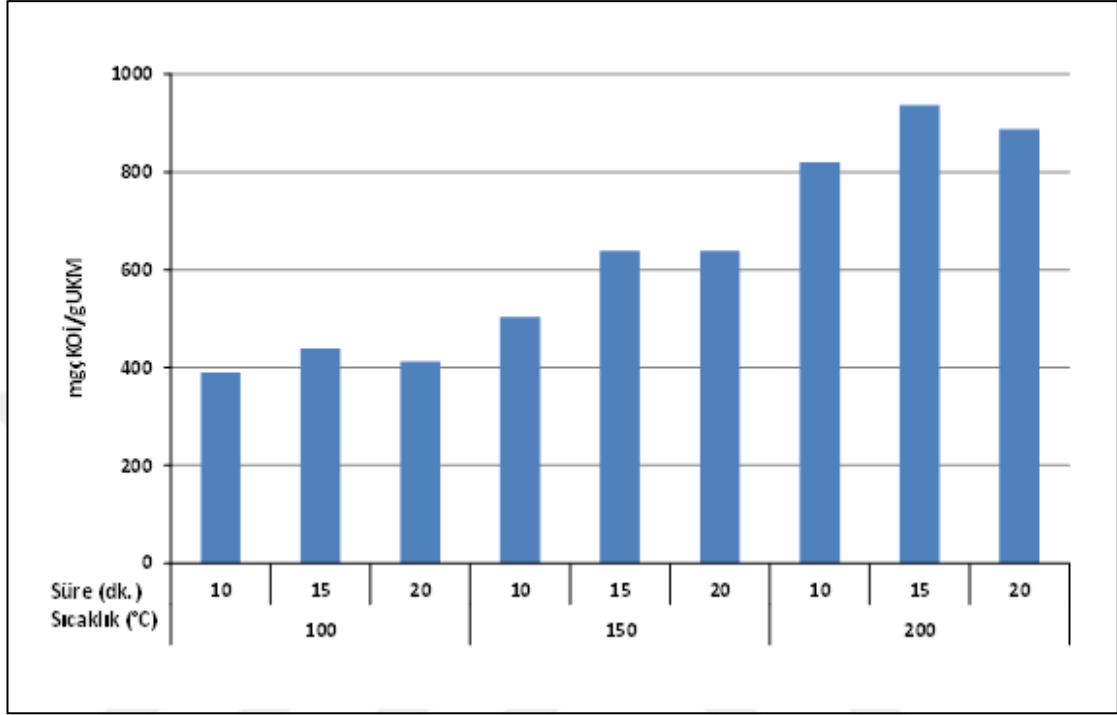
4.2.3. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın çKOİ üzerine etkisi

Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin çKOİ üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla ön arıtma sonrasında numunelerin çKOİ değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.2’de farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında ölçülen çKOİ değerleri sunulmuştur.

Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi ile muamele edilmeyen ham *Desertifilum tharense* numunesinin çKOİ değeri 35,3 mgKOİ/gUKM olarak ölçülmüştür. Keymer vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada ham alg biyokütlesi için çKOİ değeri 51 mgKOİ/gUKM olarak bulunmuştur.

Şekil 4.2’den görüleceği üzere yüksek sıcaklık-basınç ile muamele edilen numunelerin çKOİ değerleri 390,7-937,1 mgKOİ/gUKM aralığında değişmiştir. Keymer vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada da ön arıtma sonrası alg biyokütlesi için çKOİ değeri artmış ve 580 mgKOİ/gUKM olarak bulunmuştur.

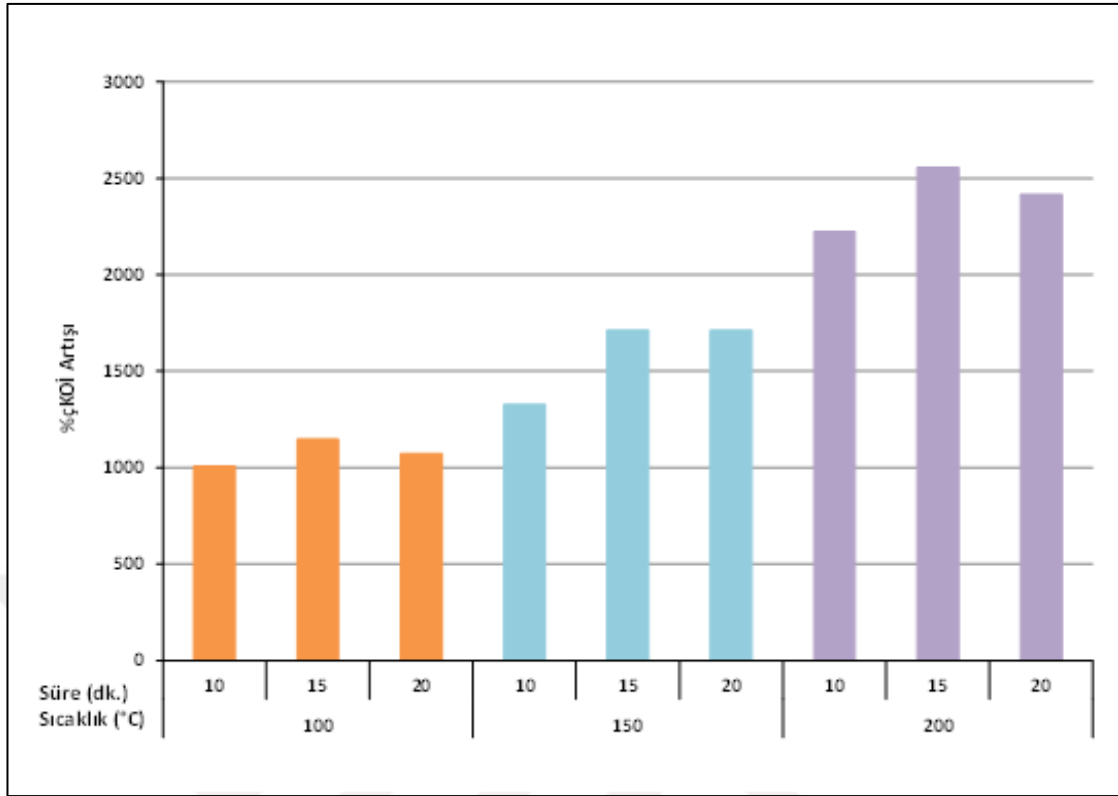
Proses değişkenlerinden reaksiyon sıcaklığının 100°C'den sırasıyla 150°C ve 200°C'ye artırılması ile çKOİ değerlerinin arttığı Şekil 4.2'den görülmektedir. Yüksek reaksiyon sıcaklığının *Desertifilum tharense* hücrelerini parçalayarak çözünürlüğü artırdığı ve çKOİ değerlerinin yükselmesine sebep olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.2. Farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında ölçülen çKOİ değerleri

Şekil 4.2'den görüleceği üzere maksimum çKOİ konsantrasyonu 937,1 mgçKOİ/gUKM değeriyle 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 15 dk. reaksiyon süresi koşullarında tespit edilmiştir. Minimum çKOİ konsantrasyonu ise 390,7 mgçKOİ/gUKM değeri 100°C reaksiyon sıcaklığı ve 10 dk. reaksiyon süresi ön arıtma koşullarında gözlenmiştir.

Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma uygulamasının *Desertifilum tharense* numunelerinin çKOİ değerleri üzerine etkilerini tespit edebilmek için ön arıtma prosesi ile muamele edilen numunelerin ham *Desertifilum tharense* numunesine göre çKOİ değerlerindeki değişimler (% olarak) hesaplanmıştır. Ham *Desertifilum tharense* numunesine göre farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında muamele edilen *Desertifilum tharense* numunelerinin çKOİ değişim sonuçları Şekil 4.3'te sunulmuştur.

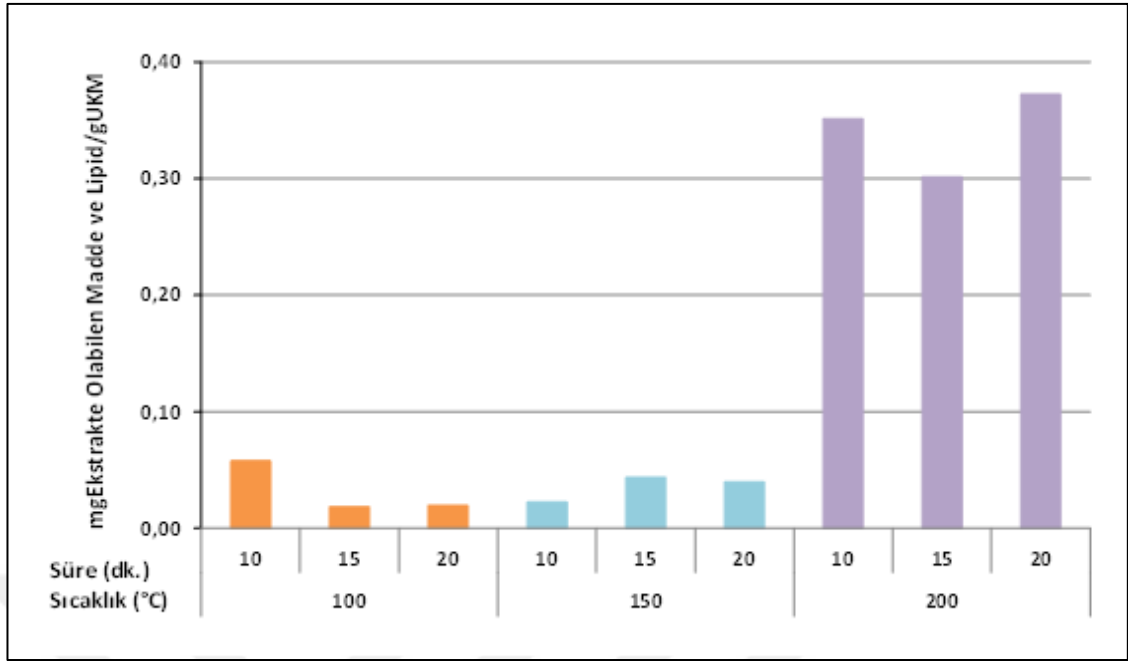


Şekil 4.3. Ham *Desertifilum tharense* numunesine göre farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında muamele edilen *Desertifilum tharense* numunelerinin çKOİ değişim sonuçları

Şekil 4.3'ten görüleceği üzere maksimum çKOİ artışı %2555 değeriyle 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 15 dakika reaksiyon süresi ön arıtma koşullarında gerçekleşmiştir. Minimum çKOİ artışı ise %1007 değeri ile 100°C reaksiyon sıcaklığı ve 10 dakika reaksiyon süresi ön arıtma koşullarında elde edilmiştir. Şekil 4.3'ten görüleceği üzere çKOİ artışı üzerinde etkili proses parametresi reaksiyon sıcaklığıdır.

4.2.4. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın ekstrakte olabilen madde ve lipit üzerine etkisi

Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın ekstrakte olabilen madde ve lipit üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla ön arıtma sonrasında numunelerin ekstrakte olabilen madde ve lipit içerikleri ölçülmüştür. Şekil 4.4'te farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında ölçülen ekstrakte olabilen madde ve lipit değerleri sunulmuştur.

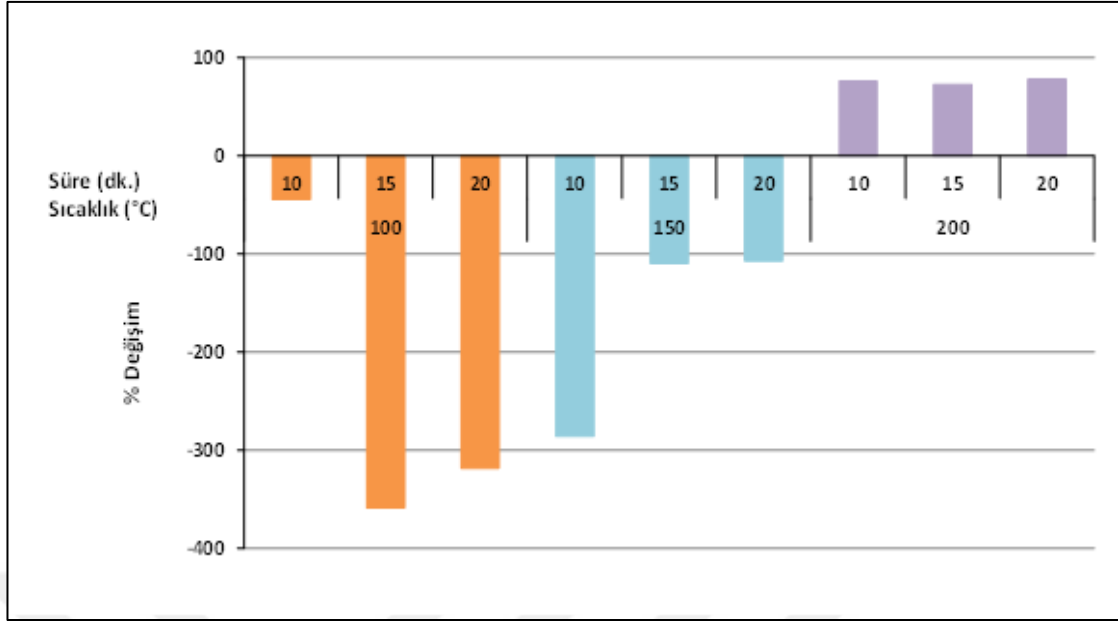


Şekil 4.4. Farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında ölçülen ekstrakte olabilen madde ve lipit değerleri

Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi ile muamele edilmeyen ham *Desertifilum tharense* numunesinin ekstrakte olabilen madde ve lipit değeri 0,082 mg/gUKM olarak ölçülmüştür. Şekil 4.4'ten görüleceği üzere yüksek sıcaklık-basınç ile muamele edilen numunelerin ekstrakte olabilen madde ve lipit değerleri 0,0185 – 0,3725 mg/gUKM aralığında değişmiştir.

Proses değişkenlerinden reaksiyon sıcaklığının 100°C'den 200°C'ye artırılması ile ekstrakte olabilen madde ve lipit değerlerinin arttığı Şekil 4.4'ten görülmektedir. Yüksek reaksiyon sıcaklığının (200°C) *Desertifilum tharense* hücrelerini parçalayarak ekstrakte olabilen madde ve lipit değerlerinin yükselmesine sebep olduğu tespit edilmiştir.

Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma uygulamasının *Desertifilum tharense* numunelerinin ekstrakte olabilen madde ve lipit değerleri üzerine etkilerini tespit edebilmek için ön arıtma prosesi ile muamele edilen numunelerin ham *Desertifilum tharense* numunesine göre ekstrakte olabilen madde ve lipit değerlerindeki değişimler (%) hesaplanmıştır. Ham *Desertifilum tharense* numunesine göre farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında muamele edilen *Desertifilum tharense* numunelerinin ekstrakte olabilen madde ve lipit değişim sonuçları Şekil 4.5'te sunulmuştur.



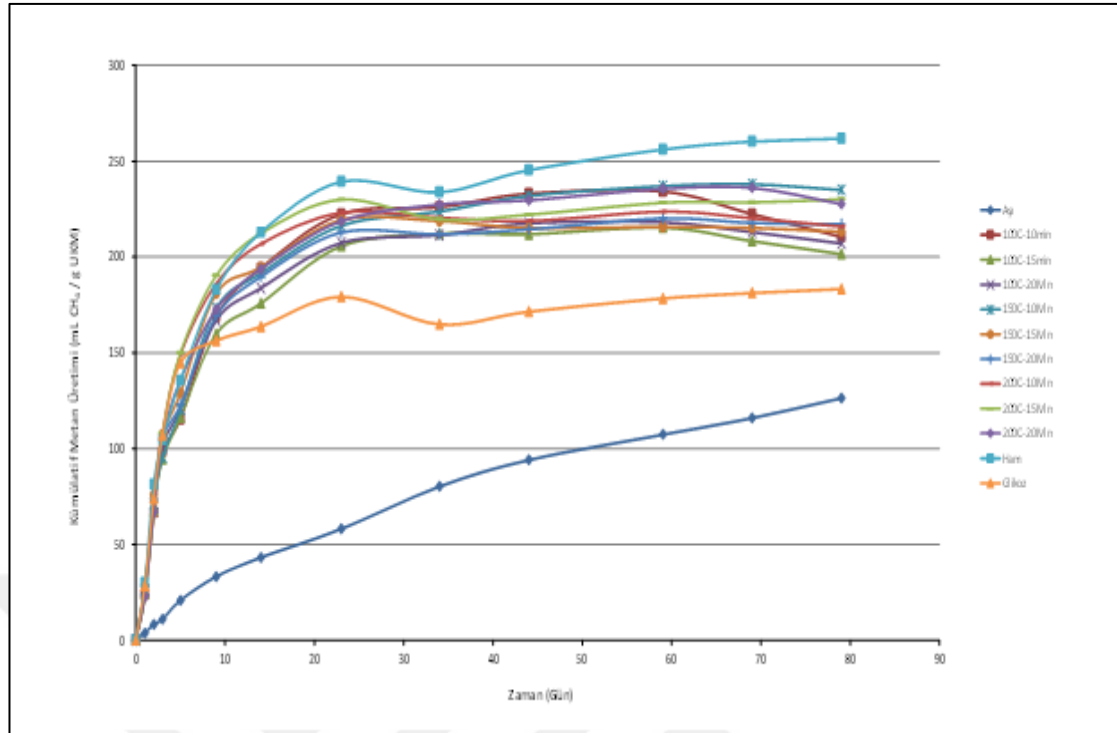
Şekil 4.5. Ham *Desertifilum tharense* numunesine göre farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında muamele edilen *Desertifilum tharense* numunelerinin ekstrakte olabilen madde ve lipit değişim sonuçları

Şekil 4.5'ten görüleceği üzere ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarında artış %78 değeriyle 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 20 dakika reaksiyon süresi ön arıtma koşullarında tespit edilmiştir. 100°C ve 150°C reaksiyon sıcaklığı uygulanan ön arıtma koşullarında ölçülen ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarları, ham numuneden düşük olduğu için değişim negatif yönde gerçekleşmiştir. Yüksek sıcaklık uygulamasının *Desertifilum tharense*'de bulunan ekstrakte olabilen madde ve lipidi açığa çıkartmakta etkili olduğu gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlardan farklı olarak Lee vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada, *Botryococcus sp.* Mikroalgi için 100 ve 125°C reaksiyon sıcaklığı uygulanan ön arıtma koşullarında sırasıyla %10 ve %28,6 lipit artışı sağlamışlardır. Bu farklılığın kullanılan mikroalg türünden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.2.5. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın BMP üzerine etkisi

Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtmanın BMP üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla ön arıtma sonrasında numunelerin BMP değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.6'da farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında ölçülen BMP değerlerinin zamanla değişimi sunulmuştur. BMP testi 80 gün sürdürülmüş ve 50.günden sonra gaz üretiminin azaldığı ve plato değerlerine ulaşıldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. Farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında ölçülen BMP değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.6'dan görüleceği üzere yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma ile muamele edilen numunelerin BMP değerleri genel olarak 25 günden sonra stabilize olmuştur. Ham *Desertifilum tharense* numunesinin BMP değeri ise 40 günden sonra artış eğilimi sergilemiş ve 60.günden sonra stabil seviyeye ulaşmıştır.

Şekil 4.7'de farklı yüksek sıcaklık basınç ve ön arıtma koşullarında ölçülen normalize kümülatif BMP değerleri verilmiştir. Şekil 4.7'den görüleceği üzere ham *Desertifilum tharense* numunesinin BMP değeri 261,8 mLCH₄/gUKM olarak ölçülmüştür. Çizelge 4.4'te literatürde bulunan bazı siyanobakterilerin biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) değerleri ile bu tez çalışmasında kullanılan *Desertifilum tharense*'nin metan potansiyeli değeri karşılaştırma amacı ile sunulmuştur.

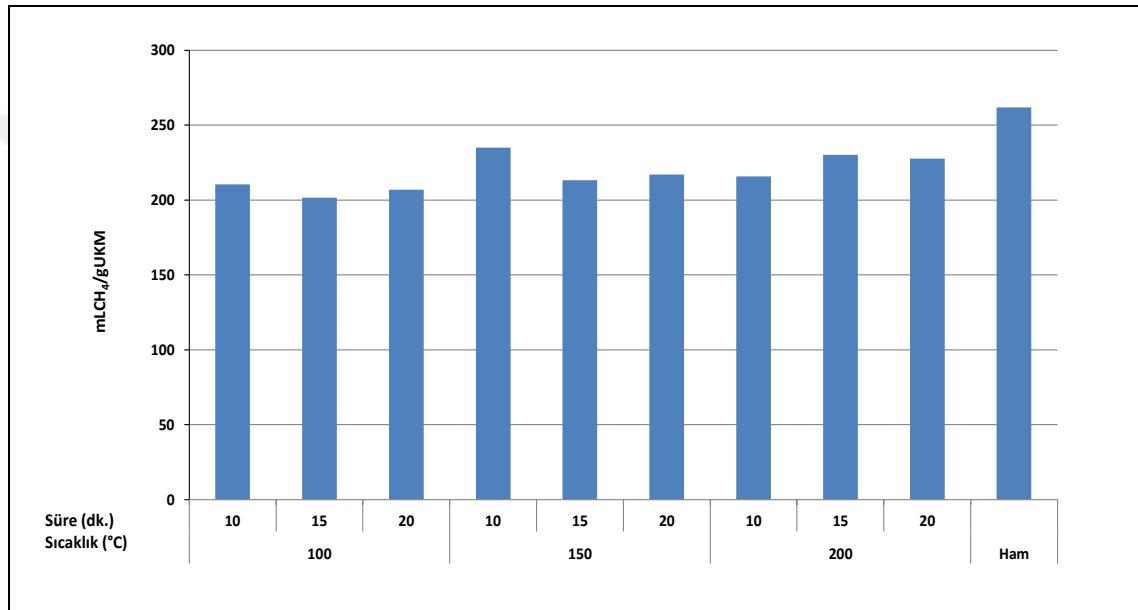
Çizelge 4.4. Literatürde bulunan bazı siyanobakterilerin biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) değerleri ile bu tez çalışmasında kullanılan *Desertifilum tharense*'nin BMP değeri

Siyanobakteri Türü	BMP (mLCH ₄ /gUKM)	Kaynak
<i>Desertifilum tharense</i>	261,8	Bu tez çalışmasında
<i>Phormidium animale</i>	293	Perendeci vd. 2019
<i>Spirulina maxima</i>	483	Al Hattab ve Ghaly 2015
<i>Synechocystis sp.</i>	380	Mendez vd. 2015
<i>Spirulina platensis</i>	490	Sialve vd. 2009

Çizelge 4.4'ten görüleceği üzere siyanobakterilerin metan potansiyellerinin tespit edildiği sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. *Desertifilum tharense* BMP değeri literatürde diğer siyanobakteriler için verilen BMP değerlerinden düşüktür.

Şekil 4.7'den görüleceği üzere yüksek sıcaklık-basınç ile muamele edilen numunelerin BMP değerleri 201,5 – 235 mLCH₄/gUKM aralığında ve ham numuneden düşük olarak ölçülmüştür. Keymer vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada ön arıtma sonrası alg biyokütlesi için BMP değeri 330 mLCH₄/gUKM bulunmuştur.

Bu tez çalışmasındaki BMP sonuçlarına göre *Desertifilum tharense*'ten biyoyakıt metan üretimi için yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin uygun olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.7. Farklı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma koşullarında elde edilen normalize kümülatif BMP değerleri

4.3. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) Model Sonuçları

Desertifilum tharense'den üretilebilecek metan miktarının artırılması amacıyla cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarım ile planlanan yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deney koşulları ile bağımlı değişkenlere tüm ve ortalama verilere ait sonuçlar (çKOİ, ekstrakte olabilen madde ve lipit ile metan üretimi (BMP)) sırasıyla Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. *Desertifilum tharense*'ye yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin uygulamasından sonra çKOİ değişimi, ekstrakte olabilen madde ve lipit değişimi ve BMP miktarı optimizasyonu için uygulanan merkezi kompozit tasarımında cevap değişkenlerinin modellenmesi, modelin uygunluğunun testinin yapılması ve bağımsız değişkenlere ait etkilerin belirlenebilmesi amacıyla ANOVA testi yapılmıştır.

Çizelge 4.5. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (tümü) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar

Deney No	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (dk.)	çKOİ Değişimi (%)	Eks.Madde ve Lipit Değişimi (%)	BMP Değişimi (%)	BMP (mL CH ₄ /g UKM)
1	200	10	2231,9	76,1	-21,8	204,8
2	150	15	1681,08	-237,3	-12,3	229,7
3	100	15	1191,62	-421,6	-25,4	195,2
4	200	20	2414,31	77,8	-5,9	246,4
5	100	20	1023,72	-315,7	-21,8	204,6
6	150	15	1710,74	-101,6	-10,9	233,2
7	150	20	1723,93	-115,9	-19,4	211
8	100	10	1021,37	-29,9	-5,6	247,2
9	200	10	2213,91	77,1	-13,4	226,9
10	150	20	1752,66	-51,3	-28,1	188,4
11	150	15	1742,23	-247,5	-10,3	234,9
12	200	20	2417,38	8,1	-20,3	208,8
13	200	15	2554,91	72,8	-7,9	240,9
14	100	20	1182	-278,9	-23,6	200
15	200	15	2555,93	72,6	-16,3	219,2
16	150	20	1697,24	-97,6	-14,8	223,2
17	100	15	1106,75	-402,2	-21,5	205,7
18	100	10	992,74	-58,9	-33,	173,5
19	150	15	1701,84	-48,2	-23,2	201,2
20	150	10	1159,82	-419,1	-11,3	232,2
21	100	15	1140,18	-253,3	-22,2	203,7
22	100	20	1005,01	-360,1	-17,4	216,3
23	150	10	1076,07	-190,6	-,9,2	237,7

Çizelge 4.6. Yüksek sıcaklık ve basınç ön arıtma deneylerinde merkezi kompozit tasarım ile önerilen deneyler (ortalama) ve bağımlı değişkenlere ait sonuçlar

Deney No	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (dk.)	çKOİ Değişimi (%)	Eks. Madde ve Lipit (g /g UKM)	BMP (mL CH ₄ /g UKM)
1	150	15	1711,6	0,04375	213,1
2	200	15	2555,4	0,30133	230,1
3	150	10	1326	0,02259	234,9
4	100	20	1070,3	0,01977	206,9
5	200	10	2222,6	0,35117	215,9
6	150	20	1710,6	0,03982	217,1
7	100	15	1146,2	0,01846	201,5
8	100	10	1007,1	0,05746	210,4
9	200	20	2415,9	0,37251	227,6

4.3.1. çKOİ için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden elde edilen çKOİ değişimi tüm verileri (23 adet) ve ortalama değerleri (9 adet) çKOİ modellerini oluşturmada kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. çKOİ tüm değerlerine ait veriler kullanılarak elde edilen çKOİ değişim modeli ANOVA testi sonuçları ve istatistiksel analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 4.7 ve 4.8’de sunulmuştur. çKOİ ortalama değerlerine ait veriler kullanılarak elde edilen çKOİ değişim modeli ANOVA testi sonuçları ve istatistiksel analiz sonuçları ise sırasıyla Çizelge 4.9 ve 4.10’da sunulmuştur.

Çizelge 4.7. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde çKOİ değişim (tüm değerler) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	6,319E ⁺⁰⁰⁶	4	1,264E ⁺⁰⁰⁶	60,68	<0,0001
A- Reaksiyon Sıcaklığı	6,024E ⁺⁰⁰⁶	1	6,024E ⁺⁰⁰⁶	289,22	<0,0001
B- Reaksiyon Süresi	1,719E ⁺⁰⁰⁵	1	1,719E ⁺⁰⁰⁵	8,25	0,0106
AB	10175,5	1	10175,5	0,49	0,4940
A ²	1,285E ⁺⁰⁰⁵	1	1,285E ⁺⁰⁰⁵	6,29	0,0226
B ²	1,886E ⁺⁰⁰⁵	1	1,886E ⁺⁰⁰⁵	8,8	0,0087
Kalan/Hata	3,642E ⁺⁰⁰⁵	17	20235,58		
Uyum Eksikliği	64537,05	3	18678,26	0,90	0,4052
Yalın Hata	2,895E ⁺⁰⁰⁵	14	20680,53		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	6,673E ⁺⁰⁰⁶	22			

Çizelge 4.8. Yüksek sıcaklık ve basınç ön arıtma deneylerinde çKOİ değişim (tüm değerler) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	144,32	R ²	0,9469
Ortalama	1621,60	Adj R ²	0,9313
Varyasyon Katsayısı (%)	8,90	Pred R ²	0,9110
Press	5,936E ⁺⁰⁰⁵	Adeq Precision	21,632

Design Expert® 7.1.5 programı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi ile muamele edilen numuneden çKOİ değişim miktarının tahmin edilmesi için quadratik model önermiştir. Bağımlı değişken %çKOİ için kurulan modelin R² değeri 0,9469 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin <0,0001 olarak bulunmasından dolayı

%99,999 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. χ^2 değışimi üzerinde, yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinde kullanılan değışkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi değışkenlerine ait p değerlerinin sırası ile <0,0001 ve 0,0106 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerlere göre iki değışkenin χ^2 değışim miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05’den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlıdır.

İnteraksiyon etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı*reaksiyon süresine ait p değeri 0,4940 olarak 0,05’ten büyük bulunduğu için χ^2 değışimi üzerinde istatistiksel olarak etkisi önemsizdir. İkinci dereceden etkiler incelendiğinde ise reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ikincil etkilerinin p değerlerinin sırası ile 0,0226 ve 0,0087 olduğu ve bu p değerlerinin 0,05’ten küçük olmaları nedeni ile istatistiksel olarak χ^2 değışim üzerinde etkili oldukları görülmektedir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,9469 olarak hesaplanmıştır. R^2 olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı olarak tanımlanmakta ve modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R^2 değeri, modelde kullanılan değışkenlere karşılık elde edilecek χ^2 değışim cevaplarının %94,69’inin bu model ile açıklanabileceği ifade etmektedir. Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.9313 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

İstatistiksel olarak uyum eksikliği ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, aynı koşullarda tekrar edilen deney sonuçlarının ortalama karesine bölümü olarak tanımlanmakta ve uyum eksikliği değeri $p > 0,1$ olması gerekmektedir. Önemli uyum eksikliği tekrar edilen deneylerin ortalama sonuçları arasındaki değışimin dizayn noktalarının tahmin edilen değerlerinin değışiminden az olması anlamına gelmektedir (Stat Teaser, News from Stat-Ease, Inc. 2004). Ancak, elde edilen model yüksek regresyon katsayısına sahip olmasına rağmen uyum eksikliği önemli olabilmektedir. χ^2 değışim modelinde uyum eksikliğine ait p değeri 0,405 olarak hesaplanmıştır, bu değeri 0,1’den büyüktür ve önemsizdir.

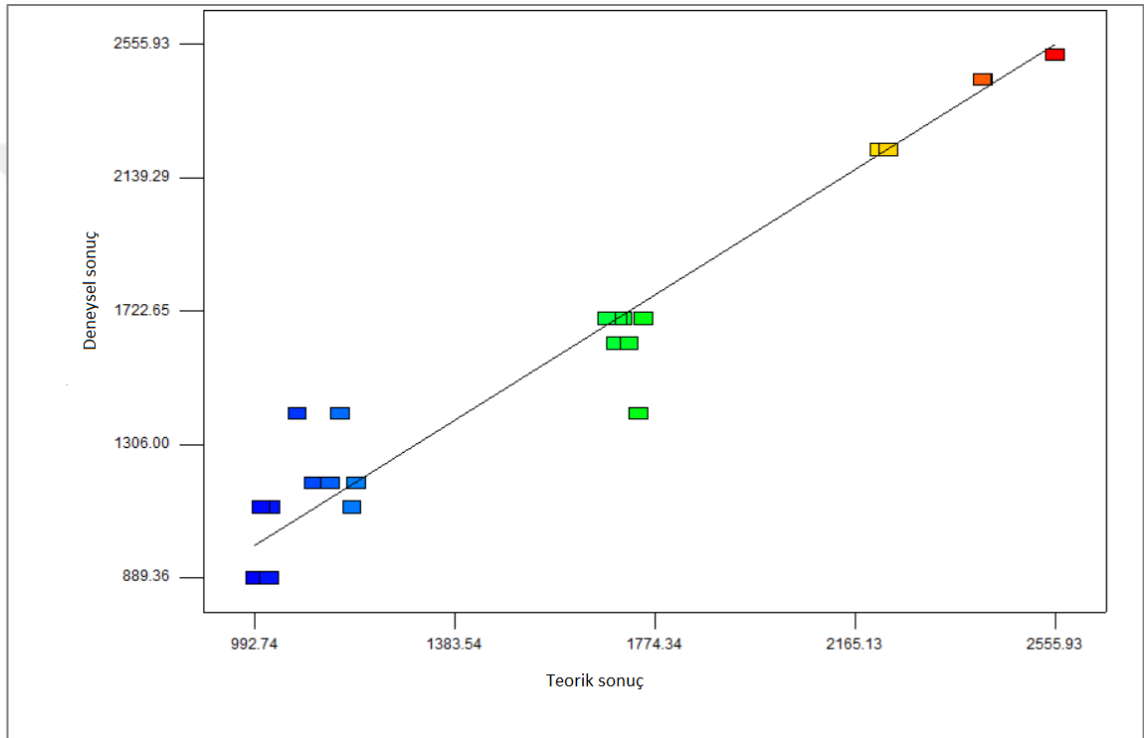
Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından χ^2 değışimi için önerilen quadratic modelin gerçek değeri regresyon denklemi Eşitlik 4.1’de verilmiştir.

$$\chi^2 \text{ Değişimi} = -575,35208 - 7,54044 * \text{Reaksiyon sıcaklığı} + 222,78484 * \text{Reaksiyon süresi} + 0,13607 * \text{Reaksiyon sıcaklığı} * \text{Reaksiyon süresi} + 0,062747 * \text{Reaksiyon sıcaklığı}^2 - 7,35911 * \text{Reaksiyon süresi}^2 \quad (4.1)$$

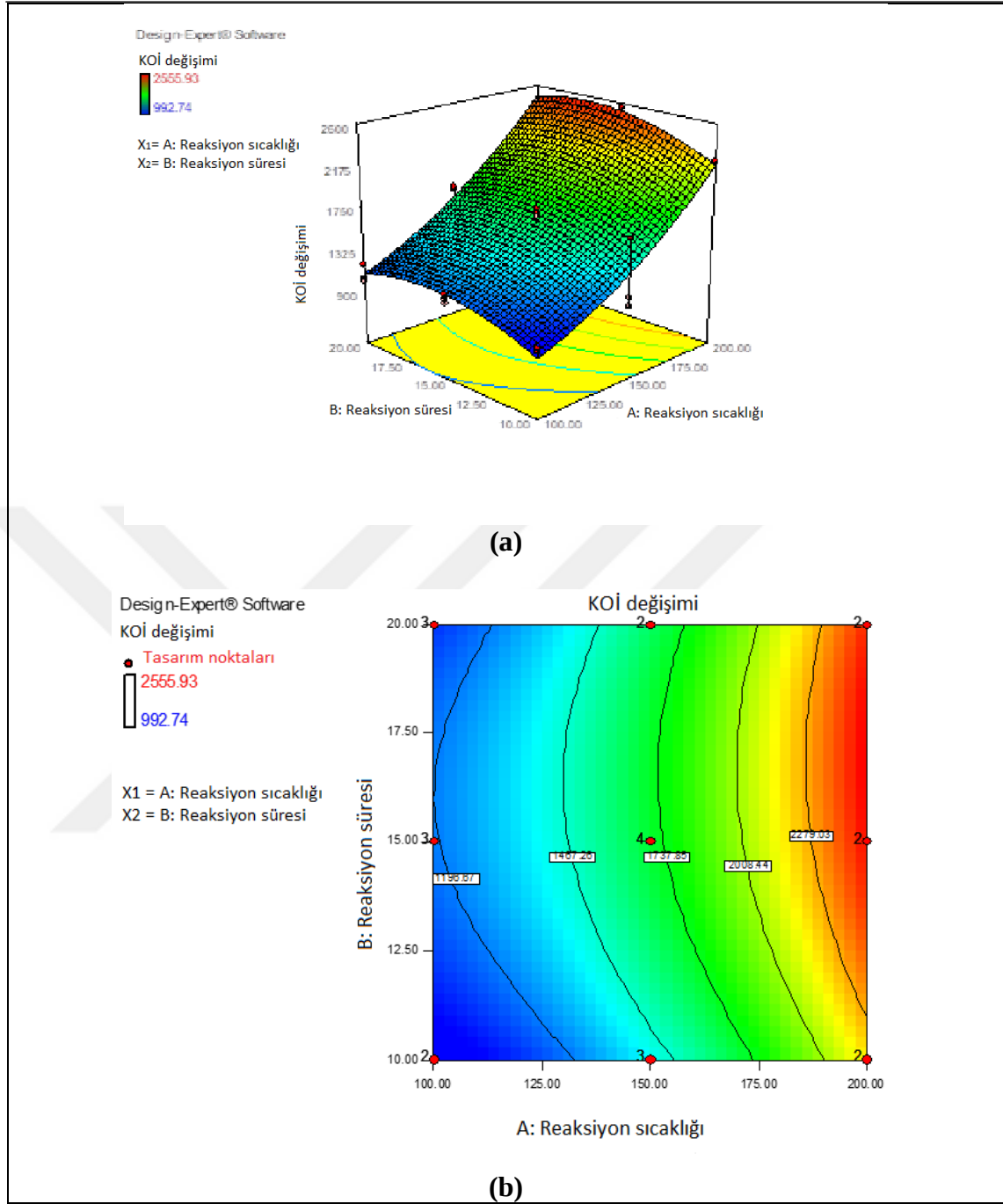
Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 4.8’de verilmiştir. χ^2 değışimine ait gözlenen değerler Şekil 4,8’den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılım göstermektedir. Modelin, bağımsız değışken değerleri olan reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi değışkenlerinin χ^2 değışimine olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 4.9’da verilmiştir.

Şekil 4.9a ve 4.9b’de reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve reaksiyon süresinin çKOİ değişimi üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda reaksiyon süresinin arttırılması ile çKOİ değişiminde önemli bir değişim olmamasına rağmen, reaksiyon süresi sabit tutularak reaksiyon sıcaklığının arttırılması ile çKOİ ’de önemli düzeyde artış gözlenmiştir. Şekil 4.9b’deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum çKOİ miktarının %2279 değeri ile 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 15 dk reaksiyon süresinin olduğu ön artıma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

çKOİ modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinden reaksiyon sıcaklığı artırımının çKOİ değişimi arttırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.8. Yüksek sıcaklık-basınç ön artıma deneylerinde çKOİ değişimine (tüm değerler) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı



Şekil 4.9. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde çKOİ değişim (tüm değerler) CYG ve KG; **a)** Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve reaksiyon süresi (dk.) CYG; **b)** Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve reaksiyon süresi KG

Çizelge 4.9. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde çKOİ değişim (ortalama değerler) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	2,807E ⁺⁰⁰⁶	4	7,017E ⁺⁰⁰⁵	88,13	0,0004
A- Reaksiyon Sıcaklığı	2,627E ⁺⁰⁰⁶	1	2,627E ⁺⁰⁰	29,95	<0,0001
B- Reaksiyon Süresi	68476,96	1	68476,96	8,6	0,0427
A ²	47118,78	1	47118,78	5,92	0,0718
B ²	64081,35	1	64081,35	8,05	0,0470
Kalan/Hata	31851,14	4	7962,78		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	2,839E ⁺⁰⁰⁶	8			

Çizelge 4.10. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde çKOİ değişim (ortalama değerler) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	89,23	R ²	0,9888
Ortalama	1685,06	Adj R ²	0,9776
Varyasyon Katsayısı (%)	5,30	Pred R ²	0,9432
Press	1,612E ⁺⁰⁰⁵	Adeq Precision	24,169

Design Expert® 7.1.5 programı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi ile muamele edilen numunelerin çKOİ değişim miktarının tahmin edilmesi için modifiye model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken çKOİ değişimi için kurulan modelin R² değeri 0,9888 olarak hesaplanmıştır. Modelin p değeri 0,0004 olarak bulunmuştur ve model istatistiksel olarak anlamlıdır. %çKOİ değişim modeli üzerinde, yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi değişkenlerine ait p değerlerinin sırası ile <0,0001 ve 0,0427 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu iki değişkenin çKOİ değişim miktarı üzerine olan etkileri; p değerlerinin 0,05'den küçük olmasından dolayı istatistiksel olarak anlamlıdır.

İkinci dereceden etkileri incelendiğinde ise reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi için p değerleri sırası ile 0,0718 ve 0,0470 olarak hesaplanmıştır ve bu p değerlerinin ilkinin 0,05'ten büyük olması nedeni ile istatistiksel olarak çKOİ değişim miktarı üzerinde etkili olmadığı, ikincisinin 0,05'ten küçük olması nedeni ile istatistiksel olarak çKOİ değişim miktarı üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir.

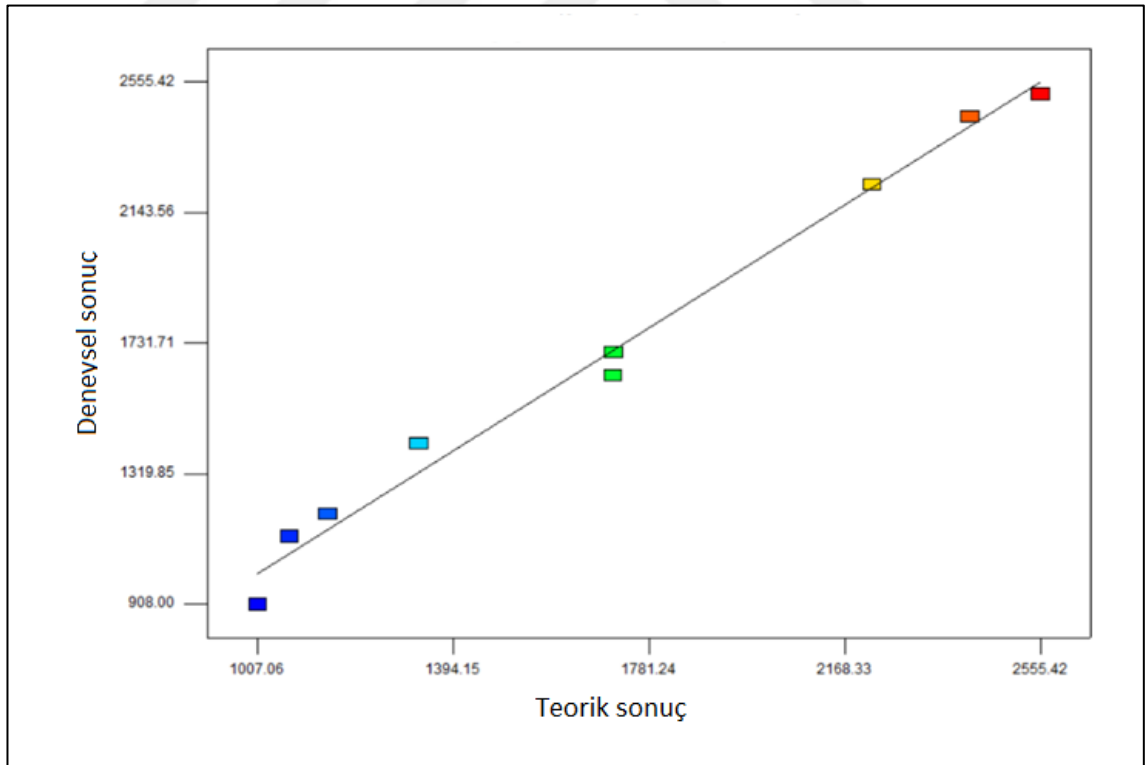
Modelde determinasyon katsayısı 0,9888 olarak hesaplanmıştır. R² olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranını ifade

etmekte ve modelin tahmin gücünü göstermektedir. Model için hesaplanan R^2 değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek çKOİ değişim cevaplarının %98,88'inin bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.9776 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından çKOİ değişimi için önerilen quadratik modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 4.2'de verilmiştir.

$$\% \text{KOİ} = -833.19227 - 5.18428 * \text{Reaksiyon sıcaklığı} + 236.16508 * \text{Reaksiyon süresi} + 0.061396 * \text{Reaksiyon sıcaklığı}^2 - 7.15996 * \text{Reaksiyon süresi}^2 \quad (4.2)$$

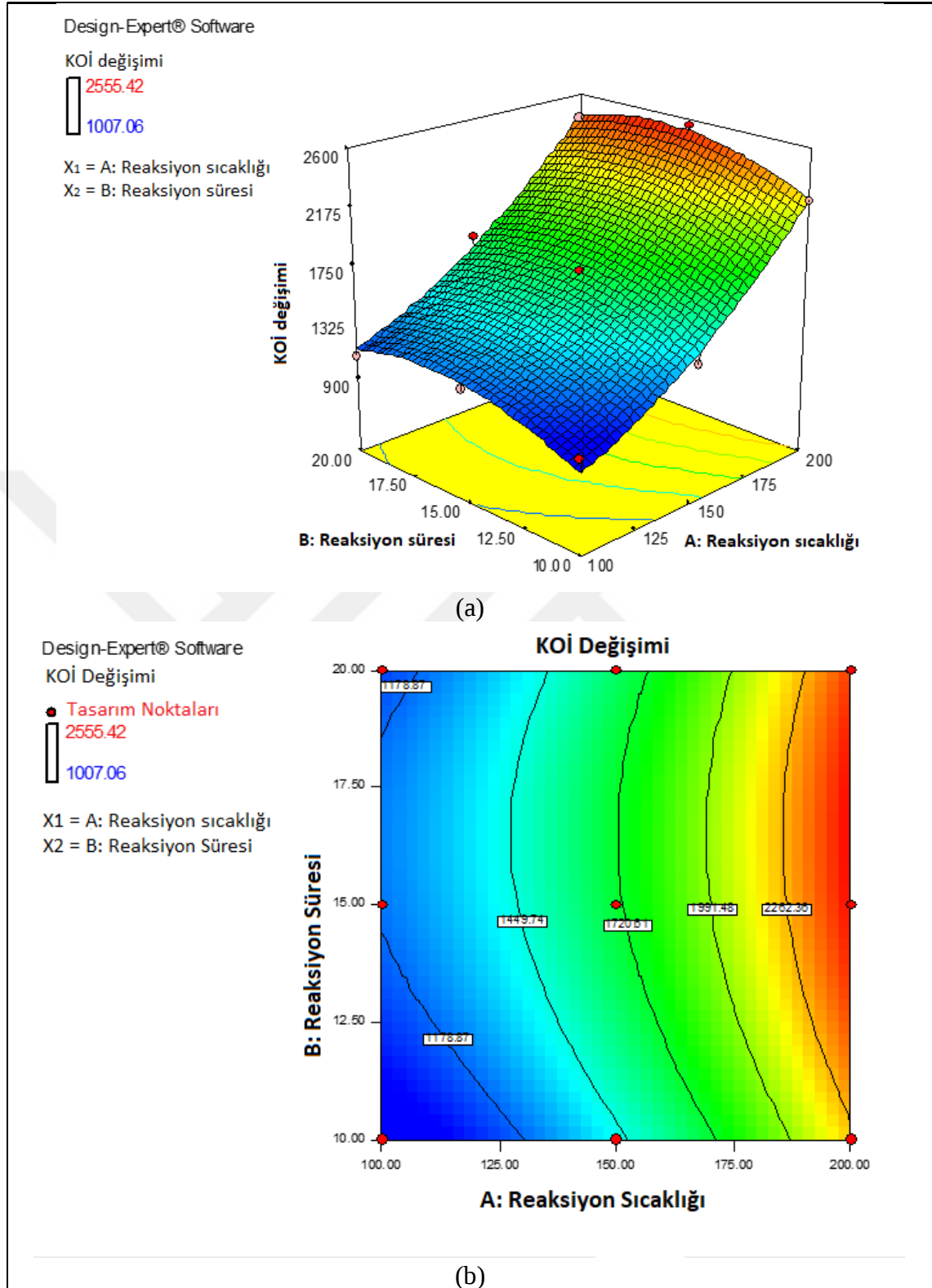
Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 4.10'da verilmiştir. çKOİ değişimine ait gözlenen değerler Şekil 4.10'dan görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılım göstermektedir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı model veriler ile uyumludur. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi değişkenlerinin çKOİ miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.10. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde çKOİ değişimine (ortalama değerler) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

şekil 4.11a ve 4.11b' de reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve reaksiyon süresinin çKOİ değişimi üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda, reaksiyon süresinin arttırılması ile çKOİ 'de herhangi bir değişim olmamasına rağmen, reaksiyon süresi sabit tutularak reaksiyon sıcaklığının arttırılması ile çKOİ ciddi bir artış gözlenmiştir. şekil 4.11b'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum çKOİ miktarının %2262 değeri ile 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 15 dk reaksiyon süresinin sağlandığı ön arıtma koşullarında gözlendiği tespit edilmiştir. çKOİ modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinden reaksiyon sıcaklığı arttırımının çKOİ değişimi arttırdığı tespit edilmiştir.





Şekil 4.11. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde χ KOİ değişim (ortalama değerler) CYG ve KG; **a)** Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve süresi (dk.) CYG; **b)** Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve süresi (dk.) KG

4.3.2. Ekstrakte olabilen madde ve lipid için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen deneylerden elde edilen numunelerde yapılan ekstrakte olabilen madde ve lipid analizi ortalama değerleri (9 adet), ekstrakte olabilen madde ve lipid modelini oluşturmakta kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. Ekstrakte olabilen madde ve lipid değerlerine ait veriler kullanılarak elde edilen modelin ANOVA testi sonuçları ve istatistiksel analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 4.11 ve 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtım deneylerinde ekstrakte olabilen madde ve lipid (ortalama değerler) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	P-değeri
Model	0,19	2	0,095	145,88	<0,0001
A- Reaksiyon Sıcaklığı	0,14	1	0,14	221,28	<0,0001
A ²	0,046	1	0,046	70,48	0,0002
Kalan/Hata	3,930E ⁻⁰⁰³	6	6,505E ⁻⁰⁰⁴		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	0,19	8			

Çizelge 4.12. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtım deneylerinde ekstrakte olabilen madde ve lipid (ortalama değerler) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	0,026	R ²	0,9798
Ortalama	0,14	Adj R ²	0,9731
Varyasyon Katsayısı (%)	18,71	Pred R ²	0,9547
Press	8,782E ⁻⁰⁰³	Adeq Precision	21,037

Design Expert® 7.1.5 programı, yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi ile muamele edilen numunelerde ölçülen ekstrakte olabilen madde ve lipid miktarının tahmin edilmesi için quadratik model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken ekstrakte olabilen madde ve lipid için kurulan modelin R² değeri 0,9798 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değerinin <0,0001 olarak bulunmasından dolayı %99,999 güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. Ekstrakte olabilen madde lipid miktarı üzerinde, yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı değişkenine ait p değerleri <0,0001 olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değere göre değişkenin ekstrakte olabilen madde ve lipid miktarı üzerine olan etkileri; p değerinin 0,05’ten küçük olmasının nedeniyle istatistiksel olarak anlamlıdır. İkinci dereceden etkiler incelendiğinde ise reaksiyon sıcaklığının ikincil etkisi p değeri 0,0002 olduğundan ve bu p değeri 0,05’ten küçük olması nedeni ile istatistiksel olarak ekstrakte olabilen madde lipid üzerinde etkilidir.

Modelde determinasyon katsayısı 0,9798 olarak hesaplanmıştır. R^2 olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranını ifade etmektedir Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.9731 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarı için önerilen modifiye quadratik modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 4.3'te verilmiştir.

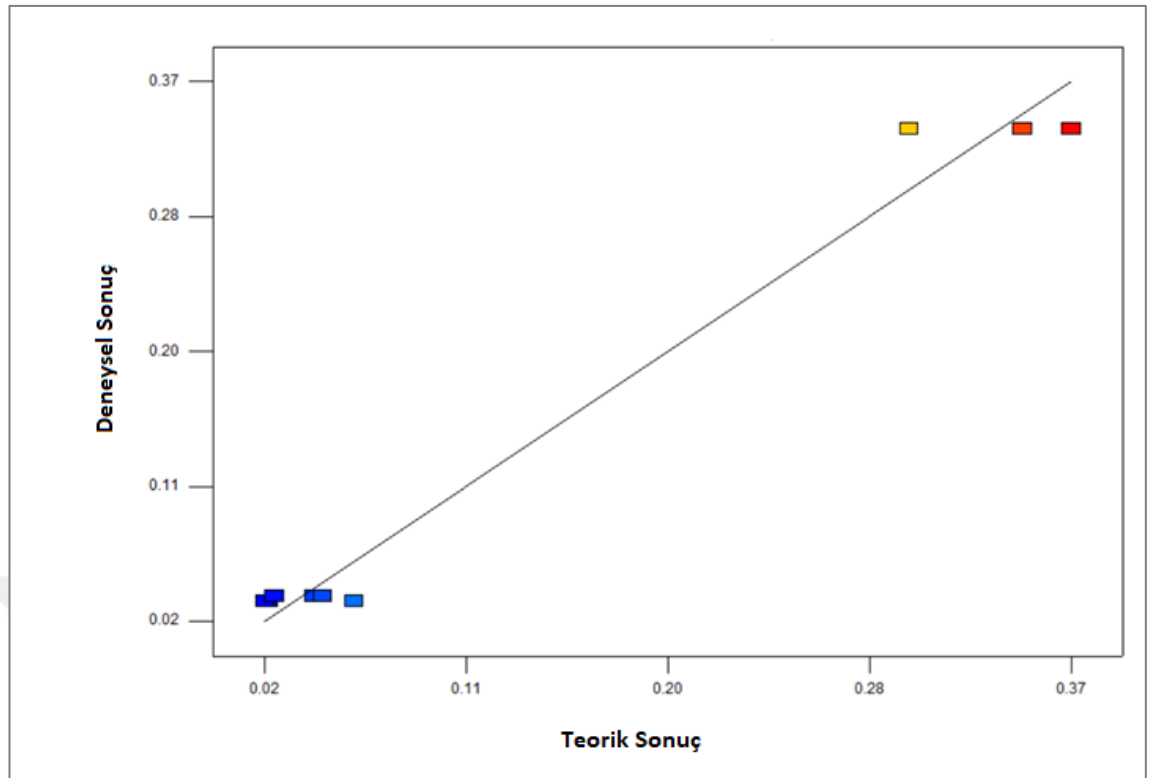
$$\text{Ekstrakte olabilen madde ve lipit} = +0.93333 - 0.015070 * \text{Reaksiyon sıcaklığı} + 6.05600E-005 * \text{Reaksiyon sıcaklığı}^2 \quad (4.3)$$

Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 4.12'de verilmiştir. Ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarına ait gözlenen değerler Şekil 4.12'den görüleceği üzere lineer doğrunun alt ve üst bölgelerinde dağılım göstermektedir.

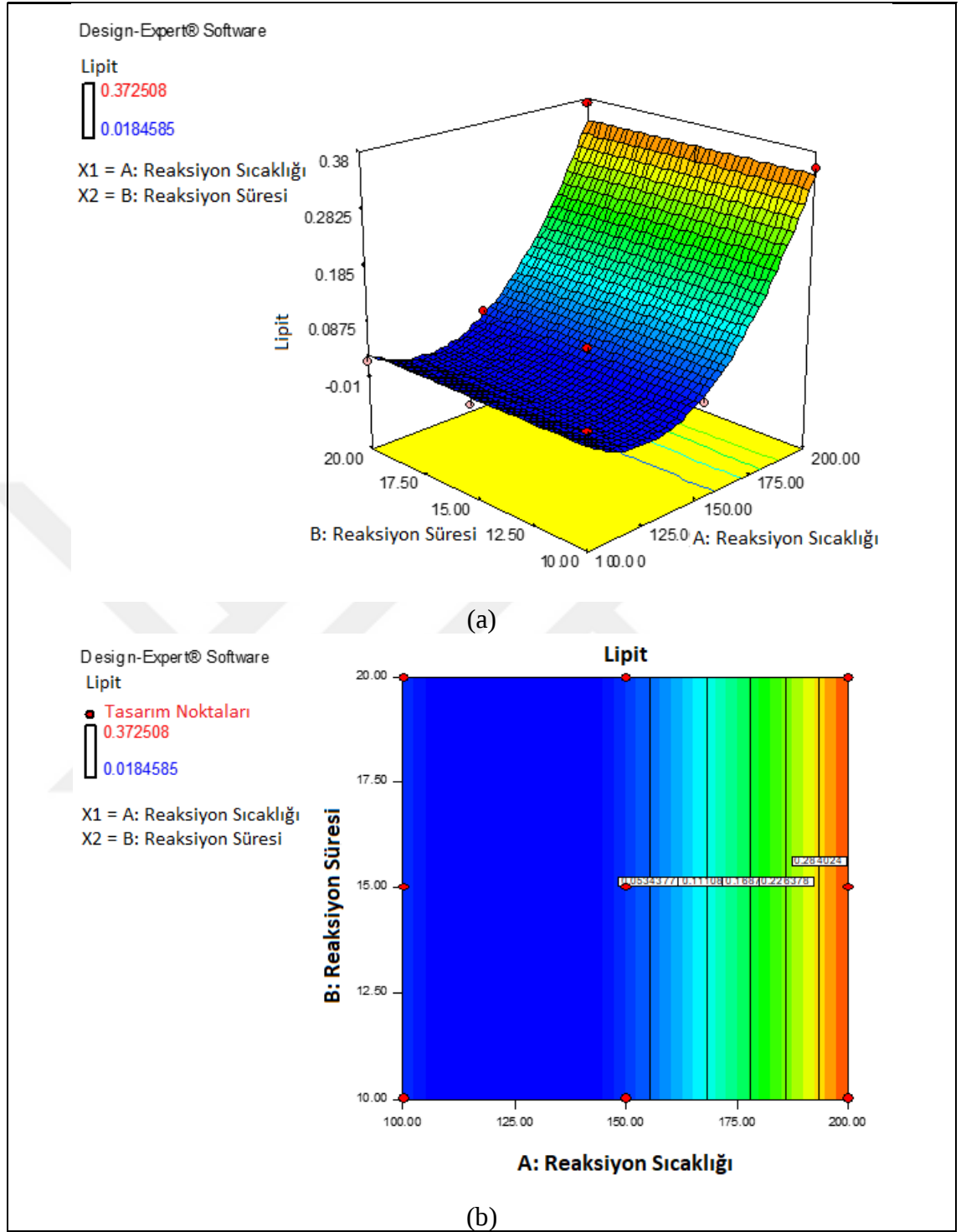
Şekil 4.13a ve 4.13b'de modelin, bağımsız değişkenleri reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve reaksiyon süresinin ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda reaksiyon süresinin artırılması ile ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarında değişim olmamasına rağmen, reaksiyon süresinin sabit tutularak reaksiyon sıcaklığının artırılması ile ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarında ciddi bir artış gözlenmiştir. Şekil 4.13b'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarının 0,2840 g lipit/g UKM değeri ile 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 15 dk. reaksiyon süresinin sağlandığı ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Ekstrakte olabilen madde ve lipit modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinden reaksiyon sıcaklığının artırılmasının ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarını arttırdığı tespit edilmiştir.

Yüksek enerji maliyeti nedeniyle, daha yüksek sıcaklık aralıkları denenmemiştir.



Şekil 4.12. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde ekstrakte olabilen madde ve lipid'e (ortalama değerler) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı



Şekil 4.13. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde ekstrakte olabilen madde ve lipit ortalama değerler için CYG ve KG; **a)** Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk.) CYG; **b)** Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk.) KG

4.3.3. BMP için MKT model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinden elde edilen numuneler kullanılarak yapılan biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi sonucunda bulunan ortalama BMP değerleri (9 adet), BMP modelini oluşturmak için kullanılmıştır. Design Expert Trial 7.1.5 programına aktarılan veriler istatistiksel analizler ile değerlendirilmiştir. BMP değerlerine ait veriler kullanılarak elde edilen modelin ANOVA testi sonuçları ve istatistiksel analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'te sunulmuştur.

Çizelge 4.13. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde BMP (ortalama değerler) modeline ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	2,293E ⁻⁰⁰⁷	1	2,293E ⁻⁰⁰⁷	7,56	0,0285
A- Reaksiyon Sıcaklığı	2,293E ⁻⁰⁰⁷	1	2,293E ⁻⁰⁰⁷	7,56	0,0285
Kalan/Hata	2,123E ⁻⁰⁰⁷	7	32033E ⁻⁰⁰⁸		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	4,416E ⁻⁰⁰⁷	8			

Çizelge 4.14. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde BMP (ortalama değerler) modeline ait istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	1,741E ⁻⁰⁰⁴	R ²	0,5193
Ortalama	4,608E ⁻⁰⁰³	Adj R ²	0,4506
Varyasyon Katsayısı (%)	3,78	Pred R ²	0,2714
Press	3,218E ⁻⁰⁰⁷	Adeq Precision	4,763

Design Expert® 7.1.5 programı yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi ile muamele edilen numunelerde BMP miktarının tahmin edilmesi için lineer model önermiştir. Bununla birlikte, model tahmin gücünü artırmak amacıyla model tahmin gücünü azaltan değişkenlerin çıkarıldığı modifiye bir model kullanılmıştır. Bağımlı değişken BMP için kurulan modelin R² değeri 0,5193 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen modelin p değeri 0,0285 olarak hesaplanmıştır ve model istatistiksel olarak anlamlıdır. BMP miktarı üzerinde, yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinde kullanılan değişkenlerin etkileri incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığı değişkenine ait p değerinin 0,0285 olarak hesaplandığı görülmektedir. p değerinin 0,05'ten küçük olmasından dolayı reaksiyon sıcaklığı istatistiksel olarak anlamlıdır.

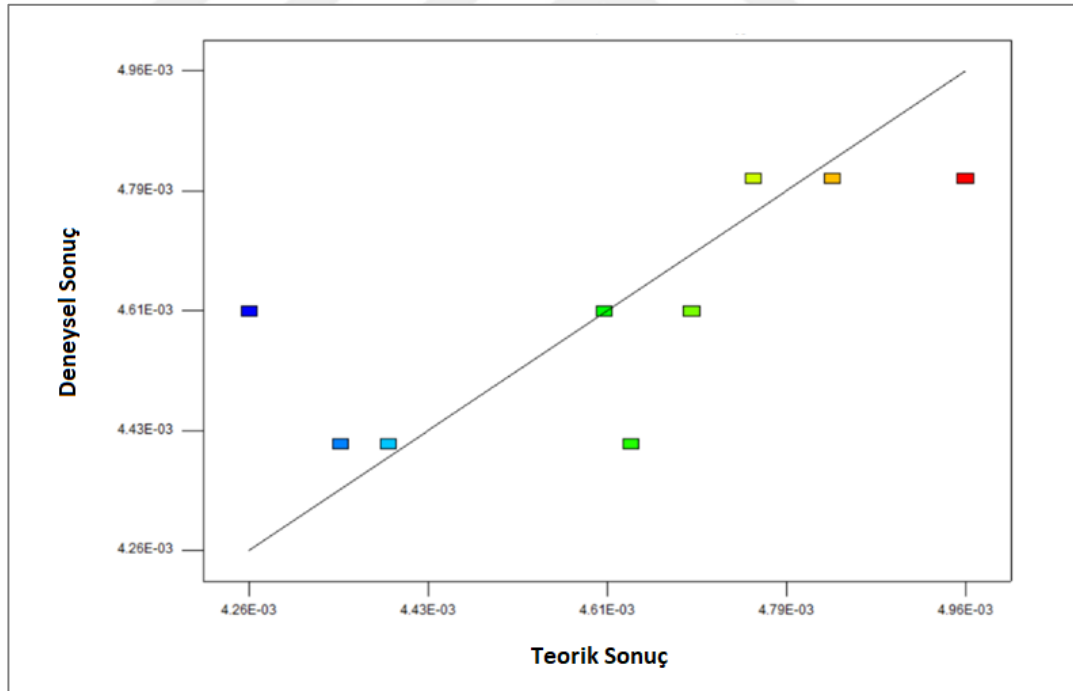
Modelde determinasyon katsayısı 0,5193 olarak hesaplanmıştır. R² olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı ifade

etmekte olup modelin tahmin gücünü göstermektedir. Bu modelde hesaplanan R^2 değerine göre; modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek BMP cevaplarının %51,93'ünün bu model ile açıklanabileceği görülmektedir. Modelde düzeltilmiş R^2 değeri 0.4506 olarak bulunmuştur. R^2 ve düzeltilmiş R^2 terimleri arasında büyük bir fark olmaması modeldeki terimlerin yeterli olduğunu göstermektedir.

Design Expert Trial 7.1.5 programı tarafından BMP miktarı için önerilen modifiye lineer modelin gerçek değerli regresyon denklemi Eşitlik 4.4'te verilmiştir.

$$1/\text{BMP} = +5.19480\text{E-}003 - 3.91018\text{E-}006 * \text{Reaksiyon sıcaklığı} \quad (4.4)$$

Model regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlara karşı dağılımı Şekil 4.14'te verilmiştir. BMP miktarına ait gözlenen değerler Şekil 4.14'ten görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında ve yaygın bir dağılım sergilemiştir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının fazla olmasından dolayı modelin tahmin gücü düşüktür. Modelin, bağımsız değişken değerleri olan reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi değişkenlerinin BMP miktarına olan interaksiyon etkilerinin ifade edildiği cevap yüzey grafikleri (CYG) ve kontur grafikleri (KG) Şekil 4.15'te verilmiştir.

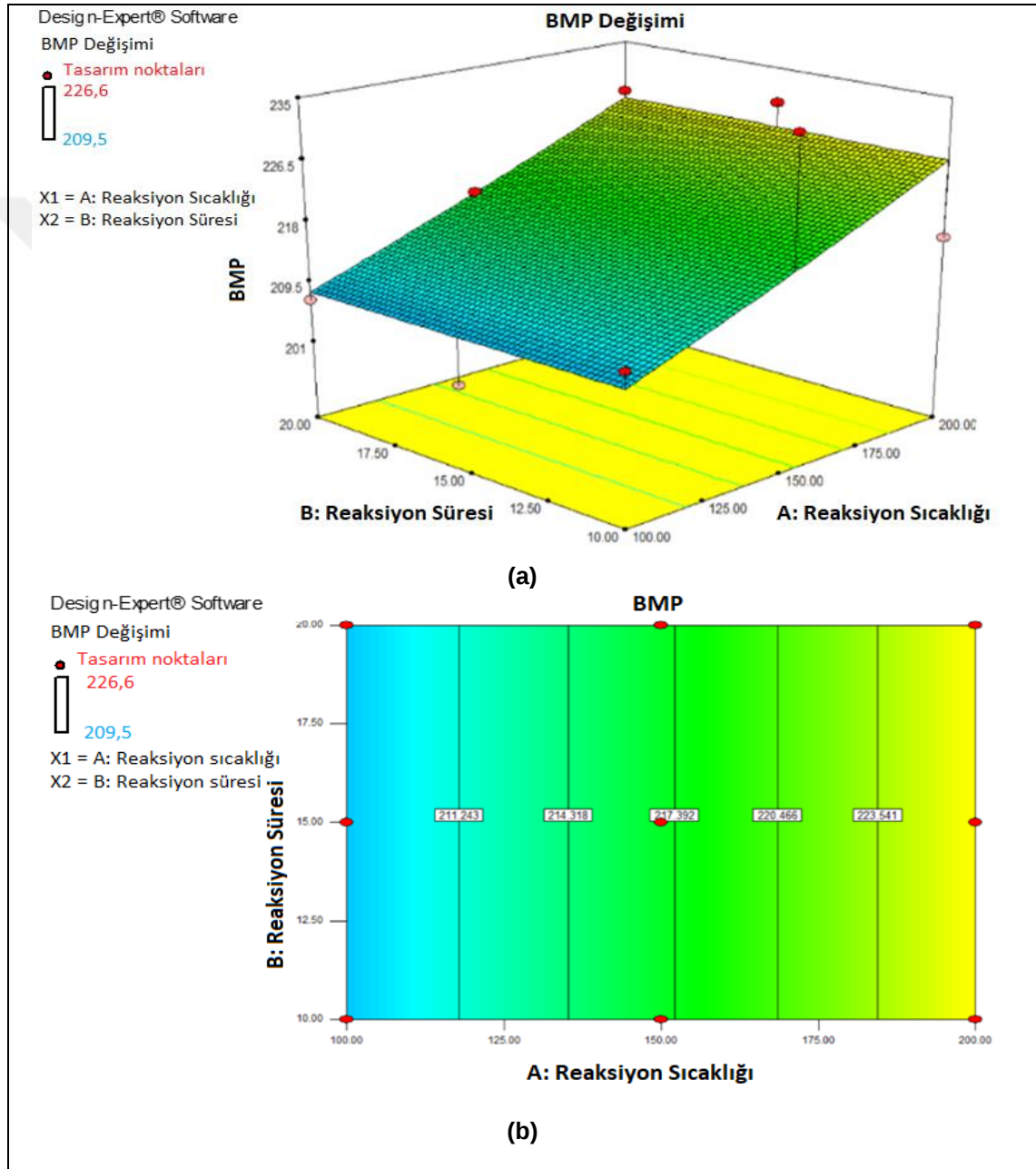


Şekil 4.14. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde BMP'ye (ortalama değerler) ait teorik olarak hesaplanan sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı

Şekil 4.15a ve 4.15b' de reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve reaksiyon süresinin BMP miktarı üzerindeki etkisine ait CYG ve KG verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda reaksiyon süresinin artırılması ile BMP miktarında değişim olmasına

rağmen, reaksiyon süresi sabit tutularak reaksiyon sıcaklığının artırılması ile BMP miktarından önemli bir artış gözlenmiştir. Şekil 4.15b'deki kontur grafiği incelendiğinde maksimum BMP miktarının 223 mL CH₄/g UKM değeri ile yaklaşık 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 10 -20 dk. reaksiyon süresi aralığı ön arıtma koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir.

BMP modeli genel olarak değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinin tekil etkilerinden reaksiyon sıcaklığının artırılmasının BMP miktarını arttırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.15. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde BMP (ortalama değerler) CYG ve KG; **a)** Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk.) CYG; **b)** Reaksiyon sıcaklığı (°C) ve süresi (dk.) KG

4.4. Yüksek Sıcaklık-Basınç Ön Arıtma Prosesinin Optimizasyon ve Validasyon Sonuçları

Desertifilum tharense siyanobakterisinin yüksek sıcaklık-basınç ön arıtımında etkili olduğu düşünülen, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenlerinin, çKOİ değişimi, ekstrakte olabilen madde ve lipit ile BMP miktarlarını değerlendiren farklı optimizasyonlar yapılmıştır. *Desertifilum tharense* siyanobakterisine yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma uygulanmasının ardından BMP bağımsız değişkeninin optimizasyonunda iki farklı yaklaşım kullanılmıştır. Birinci yaklaşımda minimum maliyet göz önünde bulundurulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ön arıtmada maliyeti artırıcı unsurlar olması nedeniyle bu bağımsız değişkenlerin optimizasyon işlemi minimum seviyede tutulmaları gerekmektedir. İkinci yaklaşımda ise maksimum BMP sağlanması için reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi aralıkta bırakılmıştır. Design Expert® Trial 7.1.5 paket programı ile optimizasyonda birinci yaklaşım olan minimum maliyet için kullanılan koşullar ve program tarafından önerilen sonuçlar Çizelge 4.15'te ve ikinci yaklaşım olan maksimum BMP üretimi için kullanılan koşullar ve program tarafından önerilen sonuçlar Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Program tarafından önerilen optimum ön arıtma koşullarında validasyon deneyleri yapılmıştır. Validasyon deneyleri ile optimizasyon sonucu program tarafından önerilen değerler ile validasyon deneylerinden elde edilen değerler karşılaştırılmakta ve modellere olan güven tespit edilmektedir. Minimum maliyet ve maksimum BMP üretimi için program tarafından önerilen optimizasyon koşullarında yapılan validasyon deneyleri sonucunda elde edilen ortalama değerler sırasıyla Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18'de sunulmuştur.

Çizelge 4.15. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde minimum maliyet için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar

Parametre	Optimizasyon Koşulu	Program Tarafından Önerilen Sonuçlar
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Aralık	105,7
Reaksiyon Süresi (dk.)	Min (+++++)	10,7
çKOİ Değişimi (%)	Aralık	1007,1
Ekstrakte Olabilen Madde ve Lipit (mg Lipit/g UKM)	Aralık	0,018
BMP (mLCH ₄ / gUKM)	Max (+++++)	209,5
Tercih Oranı		0,834

Çizelge 4.16. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde maksimum BMP üretimi için kullanılan optimizasyon şartları ve önerilen sonuçlar

Parametre	Optimizasyon Koşulu	Program Tarafından Önerilen Sonuçlar
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Aralık	200
Reaksiyon Süresi (dk)	Aralık	20
çKOİ Değişimi (%)	Aralık	2445,1
Ekstrakte Olabilen Madde ve Lipit (mg Lipit/g UKM)	Max (++++)	0,342
BMP ₁ (mLCH ₄ / gUKM)	Max (+++++)	226,6
Tercih oranı		0,92

Çizelge 4.17. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde minimum maliyet için validasyon deney sonuçları

	çKOİ (mg KOİ/g UKM)	Ekstrakte olabilen Madde ve Lipit (mg Lipit/g UKM)	BMP (mLCH ₄ / gUKM)
Minimum Proses Maliyetinde Maksimum Biyogaz Üretimi için Önerilen Koşullarda Tahmin Edilen Değerler	1007,1	0,018	209,5
Validasyon Deneyi Sonunda Ölçülen Değerler	886	0,028	205,1
Hata Yüzdesi (%)	12	36,2	2,1

Çizelge 4.18. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma deneylerinde maksimum BMP üretimi için validasyon deney sonuçları

	çKOİ (mg KOİ/g UKM)	Ekstrakte Olabilen Madde ve Lipit (mg Lipit/g UKM)	BMP (mLCH ₄ / gUKM)
Maksimum Biyogaz Üretimi için Önerilen Koşullarda Tahmin Edilen Değerler	2445,1	0,342	227,1
Validasyon Deneyi Sonunda Ölçülen Değerler	2018,4	0,306	211,4
Hata Yüzdesi (%)	17,5	10,4	6,9

Minimum maliyet ile BMP üretimi için Design Expert paket programı tarafından 106°C reaksiyon sıcaklığı ve 11 dk. reaksiyon süresi optimum koşullar olarak önerilmiştir. Kurulan modeller tarafından bu koşullarda 1007,1 mgçKOİ/gUKM, 0,018 mgLipit/gUKM ve 209,5 mLCH₄/gUKM sonuçlarının elde edileceğini tahmin edilmiştir. Yapılan validasyon deneyinde 886 mgçKOİ/gUKM, 0,028 mg Lipit/gUKM ve 205,1 mLCH₄/gUKM sonuçları elde edilmiştir. Minimum maliyetle BMP üretimi için tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki hata yüzdesi BMP için %2,1 olarak hesaplanmıştır. BMP'ye ait validasyon sonuçları ile modelin tahminleri arasındaki farkın az olması modelin güvenilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca, optimizasyon sadece BMP için yapıldığından, çKOİ ve ekstrakte olabilen madde ve lipit için hesaplanan yüksek hatalar önemsizdir.

Maksimum BMP üretimi için Design Expert paket programı tarafından 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 20 dk. reaksiyon süresi optimum koşullar olarak önerilmiştir. Kurulan modeller tarafından bu koşullarda 2445,1 mgçKOİ/gUKM, 0,342 mgLipit/gUKM ve 227,1 mLCH₄/gUKM sonuçlarının elde edileceğini tahmin edilmiştir. Yapılan validasyon deneyinde 2018,4 mgçKOİ/gUKM, 0,306 mg Lipit/gUKM ve 211,4 mLCH₄/gUKM sonuçları elde edilmiştir. Maksimum BMP üretimi için tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki hata yüzdesi BMP için %6,9 olarak hesaplanmıştır. BMP'ye ait validasyon sonuçları ile modelin tahminleri arasındaki farkın orta seviyede olması modelin güvenilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca, optimizasyon sadece BMP için yapıldığından, çKOİ ve ekstrakte olabilen madde ve lipit için hesaplanan yüksek hatalar önemsizdir.

5. SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tezinde ülkemiz su kaynağından izole edilen ve enerji üretim potansiyeline sahip siyanobakteri'den metan üretilmesi, metan üretim veriminin artırılması için yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin uygulanması ve yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin proses optimizasyonunun yapılması amaçlanmıştır.

Bu tez kapsamında, öncelikle Denizli termal kaynaktan izole edilen *Desertifilum tharense* siyanobakterisi üretilerek büyüme kinetiği ve spesifik özellikleri (Spesifik büyüme hızı, maksimum üretkenlik, klorofil a ve CO₂ fiksasyon hızı) tespit edilmiştir. *Desertifilum tharense* kuru ağırlık ve spesifik büyüme hızı sırasıyla 3,61 g/L ve 0,36 1/Gün olarak bulunmuştur. *Desertifilum tharense* maksimum üretkenlik ve CO₂ fiksasyon oranları ise sırasıyla 0,35 g/L.gün ve 0,06 g/gün olarak tespit edilmiştir.

Üretilen *Desertifilum tharense* siyanobakterisinin biyokütle kaynağı olarak kullanımının belirlenmesi amacıyla yüksek lisans tezinin ikinci aşamasında *Desertifilum tharense* karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Bu kapsamda toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), toplam şeker (Anthrone), ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipit), toplam Kjeldahl azotu (TKN), toplam ve çözünmüş protein, kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam fosfor ve elementel kompozisyon (CHNS) analizleri ile biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi yapılmıştır. *Desertifilum tharense* toplam katı madde ve uçucu katı madde içerikleri 97,4 g/kg ve 91 g/kg olarak ölçülmüştür. *Desertifilum tharense*'nin ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarı %1,2 olarak ölçülmüştür. *Desertifilum tharense* için ölçülen ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarı literatürde algler için verilen değerlerden düşüktür. *Desertifilum tharense*'nin C miktarı %50,2 ve toplam organik karbon miktarı (TOK) ise %48,9 olarak tespit edilmiştir. Bu bulgular, *Desertifilum tharense* karbon içeriğinin organik karbondan kaynaklandığını ve biyoyakıt üretiminde biyokütle kaynağı olarak kullanılabilceğini ifade etmektedir. Ham *Desertifilum tharense* numunesinin BMP değeri 261,8 mL CH₄/g UKM olarak ölçülmüştür. Ham *Desertifilum tharense* için ölçülen metan potansiyeli değeri siyanobakteriler için literatürde sınırlı sayıda bulunan metan potansiyeli değerlerinden düşüktür.

Biyokütle kaynağı *Desertifilum tharense*'den metan üretiminin zenginleştirilmesi amacıyla yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi yüksek lisans tezinin üçüncü aşamasında uygulanmıştır. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma için optimum proses koşullarının saptanması amacıyla mühendislik problemlerinin analizi, modellenmesi ve optimizasyonu için kullanılan Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ile yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi deneyleri Design Expert paket programı kullanılarak planlanmıştır. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi, seçilen bağımsız değişkenlerin, bağımlı değişkenler üzerindeki etkileri yoluyla incelenmiştir. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi üzerinde etkisi olabilecek bağımsız değişkenler literatürdeki benzer çalışmalar yoluyla belirlenmiş olup bunlar, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi olarak seçilmiştir. İncelenen bağımlı değişkenler ise çKOİ konsantrasyonu, ekstrakte olabilen madde ve lipit konsantrasyonu ve BMP miktarı olarak tespit edilmiştir. Bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerindeki etkisinin incelenmesinde istatistiksel cevap yüzey yöntemi (CYY) içerisinde yer alan merkezi kompozit tasarım (MKT) metodu kullanılmıştır. Design Expert paket programı tarafından önerilen MKT ön arıtma denemeleri yapılmış ve cevap değişkenlerinin değerleri tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinde

reaksiyon sıcaklığının artırılması ile çKOİ ve ekstrakte olabilen madde ve lipit miktarı artarken, BMP miktarı düşmüştür. Yüksek sıcaklık-basınç ile muamele edilen numunelerin BMP değerleri 201,5 – 235 mL CH_4/g UKM aralığında ve ham numuneden düşük olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar *Desertifilum tharense*'dan biyoyakıt metan üretimi için yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin uygun olmadığını göstermektedir.

Yüksek lisans tezinin son aşamasında yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin optimizasyonu yapılmıştır. Cevap değişkenlerinin değerleri Design Expert paket programına aktarılmış, çKOİ konsantrasyonu, ekstrakte olabilen madde ve lipit konsantrasyonu ve BMP miktarları için modeller oluşturulmuş, modellerin uygunluğu istatistiksel analizlerle değerlendirilmiş ve elde edilen modeller optimizasyonda kullanılmıştır. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin optimizasyonu (optimum proses koşulları) Design Expert paket programı optimizasyon modülü yardımıyla maksimum metan üretimi ve maliyet açısından yapılmış ve ardından tespit edilen optimum proses koşullarının doğruluğunun test edilmesi için proses validasyon deneyleri yapılmıştır. Çizelge 5.1'de yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin maksimum metan ve minimum maliyet ile metan üretimi için model tahmin değerleri ile validasyon deney sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.1. Yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesinin maksimum metan ve minimum maliyet ile metan üretimi için model tahmin değerleri ile validasyon deney sonuçları

Koşullar	Maksimum Metan Üretimi			Minimum Proses Maliyeti ile Metan Üretimi		
	Reaksiyon Sıcaklığı : 200°C Reaksiyon Süresi : 20 dk.			Reaksiyon Sıcaklığı : 106°C Reaksiyon Süresi : 11 dk.		
Bağımlı Değişken	Model Tahmin Değeri	Validasyon Deney Sonucu	Hata Yüzdesi (%)	Model Tahmin Değeri	Validasyon Deney Sonucu	Hata Yüzdesi (%)
çKOİ (mg KOİ/g UKM)	2445,1	2018,4	17,5	1007,1	886	12
Ekstrakte Olabi. Madde ve Lipit (mg Lipit/g UKM)	0,342	0,306	10,4	0,018	0,028	36,2
BMP (mLCH ₄ /gUKM)	227,1	211,4	6,9	209,5	205,1	2,1

Çizelge 5.1'den görüleceği üzere minimum proses maliyet ile BMP üretimi için Design Expert paket programı tarafından 106°C reaksiyon sıcaklığı ve 11 dk. reaksiyon süresi optimum koşullar olarak önerilmiştir. Önerilen model ile bu koşullarda 209,5 mLCH₄/gUKM metan üretilebileceği tahmin elde edilmiştir. Validasyon deneyi sonunda 205,1 mLCH₄/gUKM metan üretilmiştir. Maksimum BMP üretimi için Design Expert paket programı tarafından 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 20 dk. reaksiyon süresi optimum koşullar olarak önerilmiştir. Önerilen model ile bu koşullarda 227,1 mLCH₄/gUKM metan üretilebileceği tahmin edilmiştir. Validasyon deneyinde 211,4 mLCH₄/gUKM

metan üretilmiştir. Her iki proses optimizasyonu yaklaşımı sonucunda da üretilen metan miktarları ham *Desertifilum tharense*'den üretilen miktardan düşük bulunmuştur.

Yüksek lisans tez çalışması sonucunda *Desertifilum tharense* siyanobakterisinin metan üretimi amacıyla biyokütle kaynağı olarak kullanımı uygun, ancak metan üretimi öncesinde yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi kullanılmasının gerekli olmadığı tespit edilmiştir. Siyanobakteri'den yüksek sıcaklık-basınç ön arıtma prosesi ile kombine anaerobik fermantasyon yoluyla metan üretiminin zenginleştirilmesinin hedeflendiği bu yüksek lisans tezinde optimum ön arıtma proses koşullarının belirlenmesiyle literatürdeki boşluğun doldurularak anaerobik teknolojilerin geliştirilmesine ışık tutulması hedeflenmiştir.

Günümüzde yaklaşık 72500'ü mikroalg olan ve siyanobakterilerle birlikte 200 bin türün üzerinde çeşidin olduğu bilinmektedir. Ekstrem koşul ve coğrafyalarda yetişebilme ve çoğalabilme özellikleri ile mikroalgler ve siyanobakteriler karada yaşayan diğer bitkilerden daha hızlı ve yüksek verimle güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürebilmekte, ucuz ve etkili olarak sera gazı emisyonunda azaltım sağlamaktadır. 1985 yılından bu yana "web of science" üzerinde 4077 makalede mikroalg ile siyanobakteri ve enerji ikilisinin araştırıldığı görülmektedir. Uygun büyüme koşullarında mikroalg ve siyanobakterilerden bir günde bir metrekare alanda 10-30 gr biyokütle üretilmekte ve her bir gram biyokütle üretilirken yaklaşık 2 gr CO₂ kullanılmaktadır. Mikroalglerden ve siyanobakterilerden yakıt üretiminin yanında atmosferik CO₂ azaltılması önemli bir fırsattır.

Yenilenebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilebilen mikroalgler biyoyakıt gibi farklı enerji üretimleri için girdi olabilmesinin yanı sıra petro-kimya endüstrisi ya da gıda katkısı gibi pek çok farklı alanda kullanılabilir. Son on yıllarda sihirli bir ürün olarak ele alınan mikroalgler, yetiştirme ve hasat sürecinde gerekli enerji ve hücre duvarlarının parçalanması için gerekli enerji gereksinimleri ile birlikte yaşam döngüsü analizi değerlendirmelerinde henüz istenen düzeyde olumlu katkılar sunmadığı ve fosil yakıtlarla rekabet edecek düzeyde olmadığı anlaşılmaktadır. Mikroalg kültürünün tekil olmaması, yüksek protein içeriği, kalın hücre duvarı, büyüme koşullarındaki değişimler, hasat sürecinin boyutu gibi tüm etkenler metan üretim potansiyelini etkilemektedir.

6. KAYNAKLAR

- Acar M. 2013. Enerji Tarımı. Retrieved from <https://docplayer.biz.tr/7741020-Enerji-tarimi-antalya-2013-mustafa-acar-ktae-samsun.html> [Son erişim tarihi: 18.07.2019].
- Acién Fernández, F. G., Brindley Alías, C., García-Malea López, M. C., Fernández Sevilla, J. M., Ibáñez González, M. J., Gómez, R. N. and Molina Grima, E. 2003. Assessment of the production of ¹³C labeled compounds from phototrophic microalgae at laboratory scale. *Biomolecular Engineering*, 20: 149–162.
- Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A. and Levin, D. B. 2011. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, 29(6): 675–685.
- Al Hattab M and Ghaly A. 2015. Microalgae oil extraction pre-treatment methods: critical review and comparative analysis. *Journal of Fundamentals of Renewable Energy J and Applications*, 5(4): 1-26.
- Alzate, M. E., Muñoz, R., Rogalla, F., Fdz-Polanco, F. and Pérez-Elvira, S. I. 2012. Biochemical methane potential of microalgae: Influence of substrate to inoculum ratio, biomass concentration and pretreatment. *Bioresource Technology*, 123: 488–494.
- Anonim 1: <https://assets.kpmg/content/dam/kpmg/tr/pdf/2018/02/sektorel-bakis-2018-enerji.pdf> [Son erişim tarihi: 18.07.2019].
- Anonim 2: http://www.yegm.gov.tr/yenilenebilir/biyokutle_enerjisi.aspx [Son erişim tarihi: 18.07.2019].
- Anonim 3: http://www.4emuhendislik.com.tr/FileUpload/bs426555/File/yakit_kalorifik_deg_erleri.pdf [Son erişim tarihi: 10.08.2019].
- APHA. 2005. Standard Methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC.
- Başar, İ.A. 2018. Dallı darı bitkisinden hidrojen peroksit – asetik asit önarıtma yöntemi ile biyoyakıt üretim prosesinin optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi.
- Becker, E.W. 2007. Micro-algae as a source of protein. *Biotechnology Advances*, 25: 207–210.
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S. and Escaleira, L. A. 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5): 965–977.
- Blanco, A. M., Moreno, J., Del Campo, J. A., Rivas, J. and Guerrero, M. G. 2007. Outdoor cultivation of lutein-rich cells of *Muriellopsis* sp. in open ponds. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 73(6): 1259–1266.
- Borowitzka, M.A. 2013. High-value products from microalgae—their development and commercialisation. *Journal of Applied Phycology*, 25: 743–56.
- Bohutskyi, P., Betenbaugh, M. J. and Bouwer, E. J. 2014. The effects of alternative

- pretreatment strategies on anaerobic digestion and methane production from different algal strains. *Bioresource Technology*, 155: 366–372.
- Box, E. P. G. and Draper, N. N. 2007. Response Surfaces, Mixtures and Ridge Analyses: Response Surfaces, Mixtures and Ridge Analyses. Technometrics (Vol. 49), New Jersey, 880 p.
- Bridoux, G., Dhulster, P. and Manem, J. 1994. Grease Analysis on Municipal Waste Water Treatment Plants. *Techniques Sciences Methodes*, 5: 257–262.
- Buffiere P., Loisel D., Bernet N. and Delgenes J.P. 2006. Towards New Indicators for The Prediction of Solid Waste Anaerobic Digestion Properties, *Water Science and Technology*, 53: 233-241.
- Buxy, S., Diltz, R., and Pullammanappallil, P. 2013. Biogasification of marine algae *Nannochloropsis oculata*, *Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy II: Ceramic Transactions*, 239: 56–67.
- BP 2018. BP Statistical Review of World Energy 2018. British Petroleum, 67: 1–56.
- Carrere, H., Sialve, B. and Bernet, N. 2009. Improving pig manure conversion into biogas by thermal and thermo-chemical pretreatments. *Bioresource Technology*, 100: 3690-3694.
- Carrere, H., Passos, F., Antonopoulou, G., Rouches, E., Affes, R., Battimelli, A. and Lyberatos, G. 2014. Enhancement of anaerobic digestion performance: which pretreatment for which waste? 5th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, (Mart 2016).
- Carrere, H., Antonopoulou, G., Affes, R., Passos, F., Battimelli, A., Lyberatos, G. and Ferrer, I. 2016. Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: From lab-scale research to full-scale application. *Bioresource Technology*, 199, 386–397.
- Cavinato, C., Ugurlu, A., de Godos, I., Kendir, E. and Gonzalez-Fernandez, C. 2017. Biogas production from microalgae. *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts*, 155–182.
- Chen, P. H. and Oswald, W. J. 1998. Fermentation Treatment. *Environmental International*, 24(8): 889–897.
- Cho, S., Park, S., Seon, J., Yu, J. and Lee, T. 2013. Evaluation of thermal, ultrasonic and alkali pretreatments on mixed-microalgal biomass to enhance anaerobic methane production, *Bioresource Technology*, 143: 330-336.
- Chynoweth, D. P., Owens, J. M. and Legrand, R. 2001. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. *Renewable Energy*, 22(1-3): 1–8.
- Diltz, R., and Pullammanappallil, P. 2013. Biofuels from Algae, Liquid, Gaseous and Solid Biofuels - Conversion Techniques, book edited by Zhen Fang, ISBN 978-953-51-1050-7, <http://dx.doi.org/10.5772/53827>.
- Dadheech, P.K., Mahmoud, H. and Krienitz, L. 2014 *Desertifilum fontinale* sp. nov. (Oscillatoriales, Cyanobacteria) from a warm spring in East Africa, based on conventional and molecular studies. *Fottea* 14 (2): 129–140.

- Del Campo, J.A., Garcí'a-Gonza'lez, M. and Guerrero, M.G. 2007. Outdoor cultivation of microalgae for carotenoid production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 74: 1163–1174.
- Demuez, M., González-Fernández, C. and Ballesteros, M. 2015. Algicidal microorganisms and secreted algicides: New tools to induce microalgal cell disruption. *Biotechnology Advances*, 33(8): 1615–1625.
- Dreywood R. 1946. Qualitative test for carbohydrate material, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 18: 199.
- Dular, M., Griessler-Bulc, T., Gutierrez-Aguirre, I., Heath, E., Kosjek, T., Krivograd Klemenčič, A. and Kompare, B. 2016. Use of hydrodynamic cavitation in (waste) water treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29: 577–588.
- Elcik, H. ve Çakmakçı, M. 2017. Mikroalg üretimi ve mikroalglerden biyoyakıt eldesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(3): 795-820.
- Fang, Y., 2013. Pretreatment Techniques for Biofuels and Biorefineries. Springer, Heidelberg Dordrecht London, New York, 454 p.
- Giménez, J.B., Bouzas, A., Carrere, H., Steyer J.P., and Ferrere, J. 2018. Aurora Secoa Assessment of cross-flow filtration as microalgae harvesting technique prior to anaerobic digestion: Evaluation of biomass integrity and energy demand. *Bioresource Technology*, 269, 188-194.
- Golueke, C.G., Oswald, W.J. and Gotaas, H.B. 1957. Anaerobic digestion of Algae, *Applied Microbiology*, 5(1): 47-55.
- Gonzalez-Fernandez, C., Sialve, B., Bernet, N. and Steyer, J.P. 2012a. Impact of microalgae characteristics on their conversion to biofuel. Part II: Focus on biomethane production, *Biofuels Bioproducts and Biorefining-Biofpr*, 6(2): 205-218.
- González-Fernández, C., Sialve, B., Bernet, N. and Steyer, J. P. 2012b. Thermal pretreatment to improve methane production of Scenedesmus biomass. *Biomass and Bioenergy*, 40: 105–111.
- González-Fernández, C., Sialve, B., Bernet, N. and Steyer, J.P. 2013. Effect of organic loading rate on anaerobic digestion of thermally pretreated Scenedesmus sp. biomass, *Bioresource Technology*, 12: 219-223.
- Gonzalez-Fernandez, C., Sialve, B. and Molinuevo-Salces, B. 2015. Anaerobic digestion of microalgal biomass: Challenges, opportunities and research needs. *Bioresource Technology*, 198: 896–906.
- Gray, M. K. 2013. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment for its use in an on-farm bio-processing facility. *Biosystem and Agriculture Engineering*, 1–178.
- Greenly, J. M. and Tester, J. W. 2015. Ultrasonic cavitation for disruption of microalgae. *Bioresource Technology*, 184: 276–279.
- Gruber-Brunhumer, M. R., Jerney, J., Zohar, E., Nussbaumer, M., Hieger, C., Bochmann, G. and Drosig, B. 2015. Acutodesmus obliquus as a benchmark strain for evaluating methane production from microalgae: Influence of different storage and pretreatment methods on biogas yield. *Algal Research*, 12: 230–238.

- Guiry, M. D. 2012. How Many Species Of Algae Are There? *Journal of Phycology*, 48(5): 1057–1063.
- Günerken, E., D'Hondt, E., Eppink, M. H. M., Garcia-Gonzalez, L., Elst, K. and Wijffels, R. H. 2015. Cell disruption for microalgae biorefineries. *Biotechnology Advances*, 33(2): 243–260.
- Günüşen Varlık İ. ve Yılmaz A. 2017. Türkiye Ekonomisinde Yenilenebilir Enerji Projelerinin Gerçekleştirilmesinde Sorunlar ve Çözüm Önerileri. Finans Politik ve Ekonomik Yorumlar 2017, Cilt: 54, Sayı: 623, 51-62.
- Güven, G. 2004. Peyniraltı Atıksuyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 128 ss.
- Habashi, N., Mehrdadi, N., Mennerich, A., Alighardashi, A. and Torabian, A. 2016. Hydrodynamic cavitation as a novel approach for pretreatment of oily wastewater for anaerobic co-digestion with waste activated sludge. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31: 362–370.
- Holms Nielsen, J. B., Al Saedi, T. and Oleskowicz Popiel, P. 2009. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology*, 100: 5478-5484.
- Ip, P.F. and Chen, F. 2005. Production of astaxanthin by the green microalga *Chlorella zofingiensis* in the dark. *Process Biochem.*, 40: 733-738.
- Jankowska, E., Sahu, A. K. and Oleskowicz-Popiel, P. 2017. Biogas from microalgae: Review on microalgae's cultivation, harvesting and pretreatment for anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75: 692–709.
- Jin, E. S. and Melis, A. 2003. Microalgal biotechnology: carotenoid production by the green algae *Dunaliella salina*. *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, 8: 331-337.
- Keymer, P., Ruffell, I., Pratt, S. and Lant, P. 2013. High pressure thermal hydrolysis as pre-treatment to increase the methane yield during anaerobic digestion of microalgae, *Bioresource Technology*, 131: 128-133.
- Khanal S.K. 2008. Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications. A John Wiley & Sons, Ltd. Publications, USA.
- Kızılaslan, N. ve Ünal, T. 2015. Türkiye ve Avrupa Birliği'nde Biyoyakıt. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 2(1): 26–33.
- Korenaga T., Takahashi T., Moriwake T. and Sanuki S. 1990. Water quality monitoring system using a flow-through sensing device. In: Advances in Water Pollution Control. Ed. Briggs R., Pergamon Press, London. 625-631.
- Lakaniemi, A.-M., Hulatt, C.J., Thomas, D.N., Tuovinen, O.H. and Puhakka, J.A. 2011. Biogenic hydrogen and methane production from *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella tertiolecta* biomass. *Biotechnology for Biofuels*, 4: 34-34.
- Lee, Y. K., 2001. Microalgal mass culture systems and methods: Their limitation and potential. *Journal of Applied Phycology*, 13, n. 4, p. 307-315.
- Lee, J.Y., Yoo, C., Jun, S.-Y., Ahn, C.-Y. and Oh, H.-M. 2010. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Bioresource Technology*, 101(1): S75–S77.

- Lesteur M., Bellon-Maurel V., Gonzalez C., Latrille E., Roger J.M., Junqua G. and Steyer J.P. 2010. Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. *Process Biochem.* 45: 431–440.
- Low E.W. and Chase H.A. 1999. Reducing production of excess biomass during wastewater treatment, *Water Research*, 33(5): 1119–1132.
- Lowry O.H., Rosebrough N.J., Fau A.L. and Randall R.J. 1951. Protein measurement with the Folin reagent, *J of Biological Chemistry*, 193: 265-275.
- Lu, F., Ji, J., Shao, L. and He, P. 2013. Bacterial bioaugmentation for improving methane and hydrogen production from microalgae, *Biotechnol Biofuels*, 6(1), 92.
- Mahdy, A., Mendez, L., Ballesteros, M. and Gonzalez-Fernandez, C. 2014. Enhanced methane production of *Chlorella vulgaris* and *Chlamydomonas reinhardtii* by hydrolytic enzymes addition, *Energy Conversion and Management*, 85: 551-557.
- McCarty, P.L. 1964 *Anaerobic Waste Treatment Fundamentals. Part Two: Environmental Requirements and Control.* Public Works, 95: 123-126.
- Mendez, L., Mahdy, A., Timmers, R.A., Ballesteros, M. and Gonzalez-Fernandez, C. 2013. Enhancing methane production of *Chlorella vulgaris* via thermochemical pretreatments, *Bioresource Technology*, 149: 136-141.
- Mendez, L., Mahdy, A., Ballesteros, M. and Gonzalez-Fernandez, C. 2014a. Methane production of thermally pretreated *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus* sp biomass at increasing biomass loads, *Applied Energy*, 129: 238-242.
- Mendez, L., Mahdy, A., Demuez, M., Ballesteros, M. and Gonzalez-Fernandez, C. 2014b. Effect of high pressure thermal pretreatment on *Chlorella vulgaris* biomass: Organic matter solubilisation and biochemical methane potential, *Fuel* 117: 674-679.
- Mendez, L., Mahdy, A., Ballesteros, M. and González-Fernández, C. 2015. *Chlorella vulgaris* vs cyanobacterial biomasses: Comparison in terms of biomass productivity and biogas yield. *Energy Conversion and Management*, 92: 137–142.
- Meredith, W.D. 1990. Recent innovations in instrumentation for sewage treatment plant monitoring and control. In: *Advances in Water Pollution Control.* Ed. Briggs R., Pergamon Press, London. 699-703.
- Molina Grima, E., Sánchez Pérez, J. A., García Camacho, F., Ación Fernández, F. G., López Alonso, D. and Segura del Castillo, C. I. 1994. Preservation of the marine microalga, *Isochrysis galbana*: influence on the fatty acid profile. *Aquaculture*, 123(3-4): 377–385.
- Montgomery, D.C. 2001. *Introduction to Statistical Quality Control*, Wiley, New York.
- Moreno-Garcia, L., Adjallé, K., Barnabé, S. and Raghavan, G. S. V. 2017. Microalgae biomass production for a biorefinery system: Recent advances and the way towards sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76: 493–506.
- Mussnug, J.H., Klassen, V., Schluter, A. and Kruse, O. 2010. Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept, *Journal of Biotechnology*, 150(1): 51-56.
- Neto, B. B., Scarminio, I. S. and Bruns, R. E. 2005. *Statistical Design –Chemometrics.*

Data Handling in Science and Technology (Vol. 25).

- Ozturk, I. 2007. Anaerobic treatment and applications. WaterFoundation Press, Istanbul
- Passos, F. and Ferrer, I. 2014. Microalgae Conversion to Biogas: Thermal Pretreatment Contribution on Net Energy Production, *Environmental Science and Technology* 48(12): 7171-7178.
- Passos, F. and Ferrer, I. 2015. Influence of hydrothermal pretreatment on microalgal biomass anaerobic digestion and bioenergy production, *Water Research*, 68: 364-373.
- Passos, F., Solé, M., García, J. and Ferrer, I. 2013a. Biogas production from microalgae grown in wastewater: Effect of microwave pretreatment, *Applied Energy*, 108: 168-175.
- Passos, F., Garcia, J. and Ferrer, I. 2013b. Impact of low temperature pretreatment on the anaerobic digestion of microalgal biomass, *Bioresource Technology*, 138: 79-86.
- Patel, V. K., Sundaram, S., Patel, A. K. and Kalra, A. 2017. Characterization of Seven Species of Cyanobacteria for High-Quality Biomass Production. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(1): 109–121.
- Pegallapati, A. K. and Nirmalakhandan, N., 2013. Internally illuminated photobioreactor for algal cultivation under carbon dioxide-supplementation: Performance evaluation. *Renw. Energy*. 56: 129-135.
- Perendeci, N. A., Yılmaz, V., Ertit Taştan, B., Gökçöl, S., Fardinpoor, M., Namlı, A. and Steyer, J. P. 2019. Correlations between Biochemical Composition and Biogas Production during Anaerobic Digestion of Microalgae and Cyanobacteria Isolated from Different Sources of Turkey. *Bioresource Technology*, 281: 209-216.
- Porra, JJ., Thompson, WA. and Kreidemann, PE. 1989. Determination of accurate extinction coefficients and simultaneous equations for assaying chlorophylls a and b extracted with four different solvents: verification of the concentration of chlorophyll standards by atomic absorption spectroscopy. *Biochim Biophys Acta*, 975: 384-394.
- Pulz, O. and Gross, W. 2004. Valuable products from biotechnology of microalgae. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 65: 635-648.
- Ras, M., Lardon, L., Bruno, S., Bernet, N. and Steyer, J.P. 2011. Experimental study on a coupled process of production and anaerobic digestion of *Chlorella vulgaris*, *Bioresource Technology*, 102(1): 200-206.
- Ramos-Suárez, J. L. and Carreras, N. 2014. Use of microalgae residues for biogas production, *Chemical Engineering Journal* 242: 86–95.
- Reboloso Fuentes, M. M., Acien Fernández, G. G., Sánchez Pérez, J. A. and Guil Guerrero, J. L. 2000. Biomass nutrient profiles of the microalga *Porphyridium cruentum*. *Food Chem.*, 70: 345–353.
- Rippka, R. 1988. Isolation and purification of cyanobacteria. *Methods in Enzymology*, 167: 3-27.
- Rulkens W. 2008. Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options, *Energy and Fuels*, 22(1): 9–15.

- Rustagi, J. S. 1994. Optimization Techniques in Statistics. Optimization Techniques in Statistics (Vol. i).
- Schwede, S., Rehman, Z.U., Gerber, M., Theiss, C. and Span, R. 2013. Effects of thermal pretreatment on anaerobic digestion of *Nannochloropsis salina* biomass, *Bioresource Technology*, 143: 505-511.
- Sialve, B., Bernet, N. and Bernard, O. 2009. Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable, *Biotechnology Advances*, 27(4): 409-416.
- Singh, S., Kate, B. N. and Banerjee, U. C. 2005. Bioactive Compounds from Cyanobacteria and Microalgae: An Overview. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25(3): 73-95.
- Speece, R.E. 2008. Anaerobic Biotechnology and Odor/Corrosion Control for Municipalities and Industries. Archae Press, Nashville, 586 p.
- Steyer, J.P., Bouvier, J.C., Conte, T., Gras, P. and Sousbie, P. 2002. Evaluation of a four year experience with a fully instrumented anaerobic digestion process. *Water Science and Technology*. 45(4-5):495-502.
- Sturm, B.S.M. and Lamer, S.L. 2011. An energy evaluation of coupling nutrient removal from wastewater with algal biomass production, *Applied Energy*, 88(10): 3499-3506.
- Symons G.E. and Buswell A.M. 1933. The methane fermentation of carbohydrates. *Journal of American Chemical Society*, 55: 2028-2036.
- Taştan, B.E., Duygu, E. and Donmez, G. 2012. Boron bioremoval by a newly isolated *Chlorella* sp and its stimulation by growth stimulators. *Water Research*, 46: 167-175.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H. and Vigil, S.A. 1993. Integrated solid waste management: Engineering principles and management issues. McGraw Hill International editions, Civil Engineering series, McGraw Hill Inc., Singapore.
- TEİAŞ (2019). Türkiye’de elektrik enerjisi kurulu güç raporu, Haziran 2019. Retrieved from <https://www.teias.gov.tr/> [Son erişim tarihi: 18.07.2019]
- Türker, M. 2008. Anaerobik Biyoteknoloji ve Biyogaz Üretimi: Dünyada ve Türkiye’de Eğilimler. VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 17-19 Aralık 2008, İstanbul.
- Ulukardeşler A.H. ve Ulusoy Y. 2012. 3. Nesil Biyoyakıt Teknolojisi olan Alglerin Türkiye’de Üretilebilirlik Potansiyeli, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul.
- Us, E. and Perendeci, N.A. 2012. Improvement of methane production from greenhouse residues: Optimization of thermal and H₂SO₄ pretreatment process by experimental design. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, pp.120-131. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.038>.
- Van Lier J.B., Tilche A., Ahring B.K., Macarie H., Moletta R., Dohanyos M., Hulshoff Pol L.W., Lens P. and Verstraete W. 2001. New Perspectives in Anaerobic Digestion, *Water Science and Technology*, 43: 1, 1-18.
- Van Soest, P.J. 1963. Use of detergent in the analysis of fibrous feeds. A rapid method

- for the determination of fibre and lignin. *Journal of the Association of Analytical Chemists*, 46(5): pp.829–835.
- Vieira Costa, J. A., Colla, L. M. and Filho, P. D. 2003. Spirulina platensis Growth in Open Raceway Ponds Using Fresh Water Supplemented with Carbon, Nitrogen and Metal Ions. *Zeitschrift Für Naturforschung C*, 58(1-2): 76–80.
- Wilson, C. A., and Novak, J. T. 2009. Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment. *Water Research*, 43(18): 4489–4498.
- Yadav, G., Karemore, A., Dash, SK. and Sen, R. 2015. Performance evaluation of a green process for microalgal CO₂ sequestration in closed photobioreactor using flue gas generated in situ. *Bioresource Technology*, 191: 399-406.
- Yongmanitchai, W. and Ward, O.P. 1991. Screening of Algae for Potential Alternative Sources of Eicosapentaenoic Acid. *Phytochemistry*, 30: 2963-2967.

ÖZGEÇMİŞ

MURAT ŞAHAN

murat_sahan@yahoo.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2016-2019	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Lisans 2006-2013	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Proje Asistanı 2016-2018	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Biyoteknoloji Laboratuvarı, Antalya
-----------------------------	---

ESERLER

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

Fardinpoor M., Şahan M., Perendeci N., A., Yılmaz V., “*Evaluation of Pretreatment Processes for Methane Production from Microalgae*”, 19. Ulusal Biyoteknoloji Kongresi, 1-3 Aralık 2017 Eskişehir (Poster Sunum)