T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALGLERDEN BİYOGAZ ÜRETİM POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

ANIL TEVFİK KOÇER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. DİDEM ÖZÇİMEN

İSTANBUL, 2017

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALGLERDEN BİYOGAZ ÜRETİM POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Anıl Tevfik KOÇER tarafından hazırlanan tez çalışması 15.03.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ayşegül MERİÇBOYU

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Muhammet U. KAHVECİ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2016-07-04-YL01 numaralı projesi ve İstanbul Kalkınma Ajansı'nın TR10/14/EVK/0002 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tüm lisans ve yüksek lisans eğitim hayatım boyunca beni hep doğrulara yönlendiren ve bu süre zarfında kendisinden çok şey öğrendiğim tez danışmanım Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN'e tezimle ilgili verdiği tüm maddi ve manevi destekten dolayı teşekkür ederim.

Tez konumla ilgili şimdiye kadar edindiği tüm bilgi birikimlerini hiç tereddütsüz benimle paylaşan Prof. Dr. M. Sinan BİLGİLİ'ye en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca her türlü maddi ve manevi destekten dolayı Yük. Biyomühendis Benan İNAN, Kimya Yük. Müh. Burak MUTLU ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim. Ayrıca tez dönemi boyunca moral ve motivasyonumu yüksekte tutan tüm dostlarıma teşekkür ediyorum.

Bana her zaman güvenen ve her koşulda destek veren ailem ve akrabalarıma sonsuz teşekkür ederim.

Ve son olarak TUBİTAK BİDEB'e "Öncelikli Alanlara Yönelik Yüksek Lisans Bursu" için teşekkür ederim.

Mart, 2017

Anıl Tevfik KOÇER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xi

ÖZET xii

ABSTRACT xiv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Orijinal Katkı 2

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER 4
2.1 Enerji 4
2.1.1 Fosil Enerji Kaynakları 5
2.1.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları 6
2.1.2.1 Güneş Enerjisi 7
2.1.2.2 Rüzgar Enerjisi 8
2.1.2.3 Hidrolik Enerji 9
2.1.2.4 Jeotermal Enerji 9
2.2 Biyokütle 10
2.2.1 Biyokütle Tanımı ve Özellikleri 11
2.2.2 Biyokütle Kaynakları 12
2.2.3 Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Süreçleri 13
2.2.4 Biyoyakıtlar 16
2.3 Biyogaz 18
2.3.1 Biyogaz Tanımı ve Özellikleri 18

2.3.2 Biyogaz Üretim Mikrobiyolojisi 19
2.3.2.1 Fermantasyon ve Hidroliz 20
2.3.2.2 Asetik Asit Oluşumu 20
2.3.2.3 Metan Oluşumu 21
2.3.3 Biyogaz Üretimini Etkileyen Faktörler 21
2.3.3.1 Sıcaklık 21
2.3.3.2 pH 22
2.3.3.3 Alıkonma Süresi 22
2.3.3.4 C/N Oranı 22
2.3.3.5 Karıştırma 23
2.4 Algal Biyokütle 23
2.4.1 Makroalgler 23
2.4.2 Mikroalgler 25
2.5 Literatür Taraması 27

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT 31

3.1 Numunelerin Toplanması ve Hazırlanması 31
3.2 Numuneye Yapılan Analizler 34
3.2.1 Toplam Katı Tayini 34
3.2.2 Uçucu Katı Tayini 34
3.2.3 Karbonhidrat İçeriği Tayini 35
3.2.4 Yağ İçeriği Tayini 36
3.2.5 Protein İçeriği Tayini 36
3.2.6 Kısa Analiz 37
3.2.7 FTIR Analizi 38
3.3 Biyogaz Üretimi 39
3.3.1 *Ulva lactuca*'dan Biyogaz Üretimi 39
3.3.2 Atık *Chlorella Minutissima*'dan Biyogaz Üretimi 41

BÖLÜM 4

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 42

4.1 Numuneler ve Numunelere Uygulanan Analiz Sonuçları 42
4.1.1 Toplam Katı ve Uçucu Katı Miktarı Tayini Sonuçları 42
4.1.2 Karbonhidrat, Yağ ve Protein İçerikleri 44
4.1.3 Kısa Analiz Sonuçları 44
4.1.4 FTIR Analizi Sonuçları 46
4.2 Biyogaz Üretimi Sonuçları 48
4.2.1 Sıcaklığın Biyogaz Üretimine Etkileri 51
4.2.2 Partikül Boyutunun Biyogaz Üretimine Etkileri 52
4.2.3 Reaktörde Kalma Süresinin Biyogaz Üretimine Etkileri 53
4.2.4 Hammadde-Aşı Oranının Biyogaz Üretimine Etkileri 54
4.2.5 Alg Türünün Biyogaz Üretimine Etkileri 55
4.3 Laboratuvar Ölçekli Biyogaz Üretimi 57

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER 60
KAYNAKLAR 63
ÖZGEÇMİŞ 74

SİMGE LİSTESİ

C	Santigrat
cm^{-1}	Dalga sayısı
gr	Gram
J	Joule
kg	Kilogram
kW	Kilowatt
M	Molar
m^2	Metrekare
m^3	Metreküp
mg	Miligram
ml	Mililitre
MJ	Megajoule
MW	Megawatt
µm	Mikrometre
N	Normal
nm	Nanometre
TW	Terawatt
W	Watt

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	American Society for Testing and Materials
APHA	American Public Health Association
BBM	Bold Basal Medium
COD	Chemical Oxygen Demand
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HES	Hidroelektrik Santrali
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon İşleri
PV	Photovoltaic
RES	Rüzgar Enerji Santrali
SAG	Sammlung von Algenkulturen der Universität Göttingen
TGA	Termogravimetrik Analiz
TUİK	Türkiye İstatistik Kurumu
TS	Total Solid
UV	Ultraviyole
VS	Volatile Solid

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 2015 yılı Dünya'daki enerji tüketimi oranları [6] 5
Şekil 2. 2 Yenilenebilir enerji kaynakları ve kullanımları [7][8] 7
Şekil 2. 3 Biyokütle kaynakları [21][22] 12
Şekil 2. 4 Fiziksel süreçler [36] 14
Şekil 2. 5 Biyokimyasal dönüşüm süreçleri [36] 15
Şekil 2. 6 Termokimyasal dönüşüm süreçleri [40] 16
Şekil 2. 7 Biyoyakıtların sınıflandırılması [45][46] 17
Şekil 2. 8 Biyogaz üretim aşamaları [56][57] 20
Şekil 2. 9 Makroalglerin sınıflandırılması 24
Şekil 2. 10 Açık sistemler [70] 26
Şekil 2. 11 Kapalı sistemler (fotobiyoreaktörler) [49] 26
Şekil 3. 1 Makroalglerin toplandığı sahil bölgesi 31
Şekil 3. 2 *Ulva lactuca* örneklerinin yaş ve kuru halleri 31
Şekil 3. 3 Mikroalg üretiminde kullanılan fotobiyoreaktör 33
Şekil 3. 4 Mikroalgin ekstraksiyon öncesi ve sonrası görüntüleri 33
Şekil 3. 5 Standart glikoz eğrisi ve denklemi 35
Şekil 3. 6 Soxhlet ekstraktörü ve rotary evaporatör 36
Şekil 3. 7 UV-Visible spektrofotometre 37
Şekil 3. 8 Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı 37
Şekil 3. 9 FTIR cihazı 38
Şekil 3. 10 Biyogaz üretim düzeneği 40
Şekil 3. 11 5 litrelik anaerobik çürütücü 40
Şekil 4. 1 Algal biyokütlelerin FTIR spektrumları 46
Şekil 4. 2 *Ulva lactuca'*dan üretilen biyogaza sıcaklığın etkisi grafikleri 51
Şekil 4. 3 Partikül boyutunun biyogaz üretimine etkileri grafikleri 52
Şekil 4. 4 Reaktörde kalma süresinin makroalgal biyogaz üretimine etkisi grafiği 53
Şekil 4. 5 Alg - aşı oranının biyogaz üretimine etkisi 54
Şekil 4. 6 Atık *Chlorella minutissima*'dan üretilen biyogaza sıcaklığın etkisi grafiği 56
Şekil 4. 7 Reaktörde kalma süresinin mikroalgal biyogaz üretimine etkisi 57

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 2005 - 2015 yılları arası Türkiye'nin enerji tüketim oranları [6] 6
Çizelge 2. 2 Bakterilerin çalışma sıcaklıklarına göre sınıflandırılması [52] 22
Çizelge 2. 3 Algal biyogaz çalışmaları [91-122] 30
Çizelge 3. 1 BBM'de bulunan kimyasallar ve konsantrasyonları 32
Çizelge 3. 2 Hammaddelere uygulanan analizler 34
Çizelge 3. 3 *Ulva lactuca* için seçilen biyogaz üretim parametreleri 39
Çizelge 3. 4 *Chlorella minutissima* için seçilen biyogaz üretim parametreleri 41
Çizelge 4. 1 Numunelerin toplam katı (TS) ve uçucu katı (VS) içerikleri 43
Çizelge 4. 2 Numunelerin karbonhidrat, yağ ve protein içerikleri 44
Çizelge 4. 3 Numunelerin kısa analiz sonuçları 45
Çizelge 4. 4 *Ulva lactuca'*nın FTIR analizi sonuçları 47
Çizelge 4. 5 Yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella minutissima'*nın FTIR sonuçları 47
Çizelge 4. 6 *Ulva lactuca'*nın biyogaz üretim sonuçları 49
Çizelge 4. 7 Biyogaz verimleriyle oluşturulan tasarım matrisleri 50
Çizelge 4. 8 Varyans analizi sonuçları 51
Çizelge 4. 9 Atık *Chlorella minutissima*'dan elde edilen biyogaz verimleri 55
Çizelge 4. 10 Algal biyogazların metan içerikleri 59

ÖZET

ALGLERDEN BİYOGAZ ÜRETİM POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Anıl Tevfik KOÇER

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Günümüzde, fosil yakıtlara dayalı üretim gerek siyasi politikalar, ülke ekonomilerini canlandırma ve istihdam yaratma, gerekse de küresel ısınma gibi çevresel sebeplerden dolayı önemini kaybetmekte olup, pek çok alternatif teknoloji, fosil kaynakların yerine geçmiş bulunmaktadır. Bu nedenle tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de fosil yakıtlara alternatif olabilecek yenilenebilir enerji kaynaklarının üretimi konusundaki araştırmalar hız kazanmıştır. Özellikle ülkemizdeki doğalgaz rezervinin, talebi karşılayamaması ve dışa bağımlılık yaratması biyogaz çalışmalarının önemini artırmıştır. Biyogaz üretiminin ekonomik oluşu, üretim prosesinin kolay olması, doğalgaz yakan sistemlere kolaylıkla entegre olabilmesi ve en önemlisi yerel kaynaklar kullanıldığı için ülkemizin biyoekonomi stratejisine uygun olması biyogazı daha kabul edilebilir bir seçenek yapmaktadır.

Biyogaz, organik içerikli atık maddelerin anaerobik ortamda bozundurulması sonucunda elde edilmektedir. Dolayısıyla biyogaz üretiminde, organik içeriği yoğun olan her türlü madde, hammadde kaynağı olarak kullanılabilir. Ülkemizde yapılan çalışmalara bakıldığında, biyogaz üretiminin genellikle hayvan dışkısından ve sanayi atıklarından gerçekleştirildiği görülmektedir. Ancak Türkiye'nin denizlerinde yetişen ve atık olarak değerlendirilen, atık potansiyeli fazla olan makroalglerin biyogaz alanında değerlendirilmesi üzerine çok fazla araştırma yapılmamıştır. Literatüre bakıldığında diğer ülkelerde, özellikle son yıllarda farklı alg türleriyle biyogaz eldesi üzerine çalışmaların yoğunlaştığı görülmektedir. Bu durum algal biyogaz üretiminin tüm dünyada önemli bir

konu haline geldiğini ve Türkiye'nin de bu alanda bir girişim yapması gerektiğini göstermektedir.

Bu çalışmanın temel amacı, atık potansiyeli yüksek olan algal biyokütlenin biyogaz üretim potansiyelinin belirlenmesi, sıcaklık, partikül boyutu, reaktörde kalma süresi ve alg-aşı oranı gibi parametrelerin biyogaz verimine olan etkilerinin incelenmesidir. Ayrıca yağı ekstrakte edilmiş ve atık olarak elde edilmiş mikroalg posasının da biyogaz üretiminde değerlendirilmesi ve verim açısından makroalgal biyokütle ile karşılaştırma yapılması da amaçlanmıştır. Böylece hem kirliliğe sebep olan hem de bertarafı maaliyetli olan atıklar değerlendirilmiş olacak ve doğalgaza alternatif bir biyoyakıt olan biyogaz tamamen yerel kaynaklardan üretilerek, ülke biyoekonomisine katkıda bulunulacaktır.

Yapılan çalışma sonucunda algal biyogaz veriminin sıcaklık ve reaktörde kalma süresiyle doğru orantılı olduğu; partikül boyutu ve alg-aşı oranı ile ters orantılı olduğu bulunmuştur. *Ulva lactuca'*dan biyogaz üretimi için optimum koşulların 55 ^{o}C sıcaklık, 200 µm partikül boyutu, 30 gün reaktörde kalma süresi ve 1:5 (gr:gr) alg-aşı oranı olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen biyogaz verimi 342,60 ml/gr VS'dir. Belirlenen bu optimum koşullarda anaerobik çürütücüde gerçekleştirilen üretimde elde edilen biyogazın %45,6 oranında metan içerdiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, algal biyokütlenin biyogaz üretimi için iyi bir hammadde kaynağı olduğu; ancak biyogaz verimi ve kalitesinin arttırılması için ileri araştırmaların yapılmasının gerektiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Enerji, biyokütle, biyogaz, anaerobik bozunma, alg, *Ulva lactuca, Chlorella minutissima*

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE BIOGAS PRODUCTION POTENTIAL FROM ALGAE

Anıl Tevfik KOÇER

Department of Bioengineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Nowadays, importance of fossil fuel based production is decreasing due to political policies, revive the country's economy, create employment and environmental issues such as global warming; and many renewable resources are already substituted to fossil fuels. For this reason, researches on the production of renewable energy sources which can be an alternative to fossil fuels has increased rapidly in our country as well as all over the world. Especially, the importance of biogas researches has increased due to natural gas reserves do not satisfy the demand and being dependent on outside sources. Biogas is a feasible choice due to its easy and economically viable production, integration ability to gas fired systems, and the most important; it is comply with bio-economy strategy of our country.

Biogas is obtained from digestion of the organic wastes in an anaerobic environment. Thus, all kinds of materials that has high organic content can be used as a source for biogas production. According to the researches that carried out in our country, biogas production is mostly produced from animal waste and industrial wastes. However, there is just a few researches on biogas production from macroalgae which are considered to be waste and grown in the waters of Turkey. In the literature, it is seen that other countries, have concentrated on biogas plants with different types of algae, particularly in recent years. This shows that algal biogas production has become an important issue all over the world and Turkey should make an attempt in this field.

The main purpose of this study is to determine biogas production potential of algal biomass and examine the effects of parameters such as temperature, particle size, residence time in reactor and algae-inoculum ratio on biogas yield. Also a comparison of utilization of microalgae waste which obtained by extraction and treated as waste and macroalgae biomass is aimed. Thus, wastes that cause pollution and disposal cost, will be utilized and biogas which is an alternative fuel for natural gas will be produced from domestic sources and contributed bio-economy of the country. In addition to that, environmental pollution will decrease in our country by utilizing the organic wastes.

As a result of this study, algal biogas yield was found to be directly proportional to temperature and residence time in reactor; to be inversely proportional to particle size and algae-inoculum ratio. Optimal conditions for biogas production from *Ulva Lactuca* were determined as the temperature of 55^{o}C, particle size of 200 µm, residence time in reactor of 30 day and algae – inoculum ratio of 1:5 (w/w). Biogas yield obtained under these conditions is 342, 60 ml/gr VS. It has been determined that, biogas produced in the anaerobic digester contains 45.6% methane in optimum conditions. As a result, algal biomass is a good source for biogas production; but further research is needed to increase biogas yield and quality.

Key Words: Energy, biomass, biogas, anaerobic digestion, algae, *Ulva lactuca, Chlorella minutissima*

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

İnsanoğlunun belirli standartlara sahip bir yaşam sürebilmesi için enerji en büyük gereksinimdir. Dünya'daki nüfus artışı ve sanayileşme dikkate alındığında enerjiye olan ihtiyaç günden güne artmaktadır. Günümüzde dünya enerji ihtiyacının yaklaşık % 80'i rezervleri sınırlı olan ve doğal yaşama zarar veren petrol, doğal gaz, kömür gibi fosil enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Fosil kaynaklarının dezavantajlarının çok fazla olması, bunlara alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini artırmaktadır. Bu nedenle güneş, rüzgar, hidrolik ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları hakkında yoğun çalışmalar yapılmaktadır [1].

Fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında uygulama alanı en geniş olan yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi biyokütledir. Isı, ışık, elektrik ve motor yakıtı gibi birçok farklı kullanımı olan biyokütlenin doğaya net CO_2 salınımı sıfırdır. Biyokütleler çeşitli biyokimyasal ve termokimyasal prosesler sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşerek orijinal hallerine kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip yakıtlara dönüştürülebilirler. Bu prosesler sonucu oluşan ürünlerden en çok kullanılanları biyochar, biyoetanol, biyodizel, biyohidrojen ve biyogazdır [2].

Biyogaz M.Ö. den beri bilinen ve birçok alanda kullanılan, doğalgaza alternatif, değerli bir biyoyakıttır. Her türlü biyokütleden üretilebilmesi ve günümüzde mevcut olan doğalgaz sistemlerine kolaylıkla entegre olabilmesi onu daha tercih edilebilir bir ürün haline getirmiştir. Biyogaz üretiminde hayvan ve bitki atıkları, şehirsel atıklar, kanalizasyon atıkları ve algler gibi her türlü atık biyokütleler kullanılabilmektedir [2].

Makroalgler ve mikroalgler olarak sınıflandırılan algler gıda, kozmetik ve ilaç sanayisi gibi birçok alanda kullanılabilmektedir. Ancak doğa ve insanlık için çok önemli özellikleri barındıran algler birçok bölgede atık olarak değerlendirilmekte ve imhası için maliyetli prosedürler uygulanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; atık olarak değerlendirilen algal biyokütlelerin biyogaz potansiyellerinin belirlenmesi ve elde edilecek sonuçlar doğrultusunda özel tasarım anaerobik çürütücüde biyogaz üretimi yapılmasıdır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında öncelikle, atık olarak değerlendirilen *Ulva lactuca* türü makroalgden biyogaz üretim potansiyeli belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklık, partikül boyutu, reaktörde kalma süresi ve alg-aşı oranı parametrelerinin biyogaz verimine etkileri istatistiksel olarak incelenmiştir. Bunun yanında yağı farklı alanlarda değerlendirilmek amacıyla üretilmiş olan *Chlorella minutissima'*nın yağ ekstraksiyon işlemi sonrası atık olarak kalan posası da biyogaz üretimi için kullanılmış ve elde edilen mikroalgal biyogaz verimi, makroalgal biyogaz verimiyle karşılaştırılmıştır. İstatistiki sonuçlara göre belirlenen optimum koşullar kullanılarak, özel tasarım anaerobik çürütücüde biyogaz üretimi gerçekleştirilmiş ve üretilen biyogazın metan içeriği belirlenmiştir.

1.3 Orijinal Katkı

Günümüzde evsel ısıtmanın ve sanayi kuruluşlarının çoğunun doğalgaz sistemlerine entegre olduğu ve ülkemizin doğalgaz açısından dışa bağımlı olduğu düşünüldüğünde, biyogaz üretimi için yeni ve etkili kaynakların araştırılması zorunludur. Ülkemizin üç tarafının denizlerle çevrili olması denizlerden elde edilen kaynakların daha etkili kullanılması gerektiği gerçeğini gözönüne getirmektedir. Bu deniz kaynaklarından olan ve atık olarak değerlendirilen algal biyokütlenin kolay ve ucuz olan biyogaz üretiminde kullanılması ülkemizde gerçekleştirilecek olan bu konudaki çalışmalara öncü olacaktır.

Bu çalışmada, ülkemizde atık olarak değerlendirilen ve çevre kirliliğine neden olan, toplandığında ise imhası için maliyetli prosedürler gerektiren makroalgal biyokütlenin, biyogaza dönüşüm prosesi incelenmiş; sıcaklık, partikül boyutu, reaktörde kalma süresi

ve alg-aşı oranının makroalgal biyogaz verimine etkileri irdelenmiştir. Ayrıca tez çalışmasında, literatürde hiç çalışılmamış olan ve yağ ekstraksiyonu sonrası elde edilen *Chlorella minutissima* posasından biyogaz üretimi gerçekleştirilmiş ve bu hammaddeyle elde edilen biyogaz veriminin makroalgal biyokütleden elde edilen biyogaz verimiyle karşılaştırılması yapılmıştır. Ülkemizde gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde, bu çalışmada kullanılan alg türlerinin biyogaz üretimi amacıyla kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle, bu tez çalışmasıyla elde edilecek verilerin literatüre orijinal katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Enerji

Enerji, dünya üzerinde yaşayan bütün canlıları etkileyen önemli bir ihtiyaçtır. Bu nedenle verimli enerji kaynaklarına sahip olmak ülkelerin refahı, kalkınması ve gelişmiş ülkeler seviyesine ulaşması için olmazsa olmaz unsurların başında gelmektedir. Özellikle Sanayi Devrimi'nden sonra artan makineleşme ile tesis ve fabrikaların çalışabilmesi için enerji sürekliliği şarttır [1].

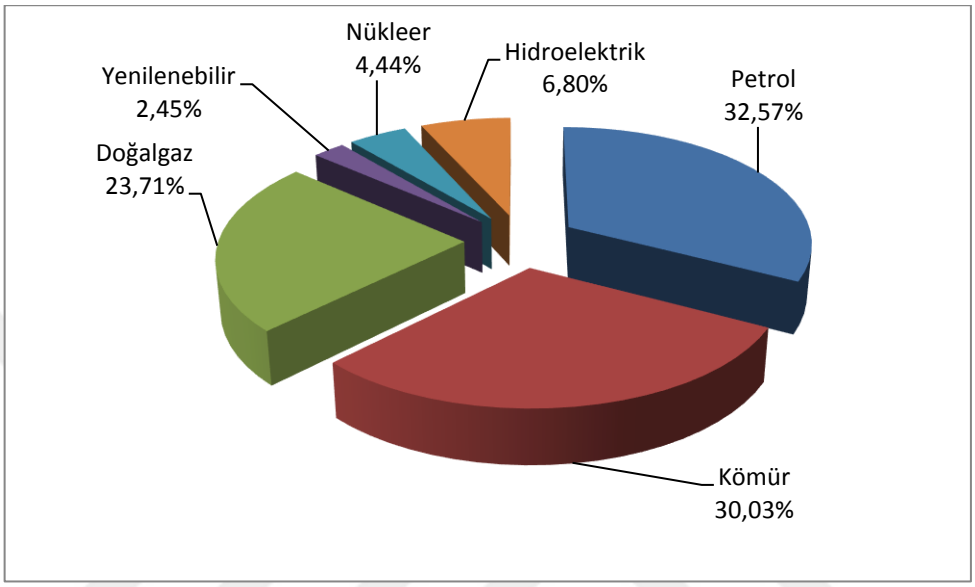
Dünya üzerindeki canlı nüfusunun artması enerji tüketimini de artırmıştır. Ancak bu durumla ters orantılı olarak enerji kaynakları sınırlıdır ve gün geçtikçe azalmaktadır. Bu durum insanları alternatif enerji kaynaklarına yöneltmektedir [2].

Küresel enerji ihtiyacı yılda yaklaşık % 2 oranında artış göstermektedir. Türkiye'de ise bu artış oranı % 7 seviyelerindedir. Bu rakamlar gelişmekte olan ülkelerden biri durumundaki Türkiye'nin kısa, orta ve uzun vadede etkili olabilecek enerji politikaları ve yatırımlarının gerekliliğini göstermektedir [3].

Günümüzde enerji kaynakları fosil kaynaklar ve yenilenebilir kaynaklar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Fosil kaynaklar, dünya enerji ihtiyacının yaklaşık üçte ikisini karşılayan kömür, petrol ve doğalgazdır. Bu kaynakların temel özellikleri kaynaklarının sınırlı ve yenilenemez olmasıdır. Yenilenebilir kaynaklar ise güneş, rüzgâr, dalga, jeotermal, biyokütle vb. enerji kaynaklarıdır [4].

2.1.1 Fosil Enerji Kaynakları

Kömür, petrol, doğalgaz gibi rezervleri sınırlı olup yenilenemeyen fosil enerji kaynakları Dünya üzerindeki enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılamakta olup [5], 2015 yılındaki verilere göre dünyadaki enerji tüketiminin yaklaşık %86'sını karşıladıkları bildirilmiştir. Şekil 2.1'de kaynak bazında dünyadaki enerji tüketimi gösterilmiştir [6].



Şekil 2. 1 2015 yılı Dünya'daki enerji tüketimi oranları [6]

Dünyadaki enerji tüketimi 2015 yılında 13147,3 milyon ton petrole denk gelmektedir. Toplam tüketimin %41,3'ü Doğu Asya ve Pasifik ülkelerinde gerçekleşmiştir. Dünyada en çok enerji tüketen ülke toplam tüketimin %23'ü ile en kalabalık ülke olan Çin'dir. Türkiye'nin bu tüketimdeki oranı %1 seviyesindedir [6].

Ülkemizdeki fosil kaynak rezervlerinin az ve kalitesiz olmasına rağmen Türkiye'deki enerji tüketiminin %89'u bu kaynaklardan karşılanmaktadır. Bu durum da Türkiye'nin enerji sektöründe dışa bağımlı olduğunun göstergesidir. TUİK verilerine göre Türkiye'nin toplam ithalatının yaklaşık %22'sini enerji ithalatı oluşturmaktadır ve bu rakam gün geçtikçe artmaktadır. Türkiye'de fosil kaynaklardan enerji üretimi, toplam enerji tüketiminin %28'ini karşılamaktadır [3].

Enerjide dışa bağlılık 1990'da %52, 2000 yılında %68 iken 2011 yılında %72 olmuştur. Bu verilere göre enerjide dışa bağımlılığın giderek arttığı görülmektedir [5]. Çizelge 2.1'de Türkiye'nin 2005 - 2015 yılları arası enerji arzı içindeki kaynakların oranları gösterilmektedir [6].

Çizelge 2. 1 2005 - 2015 yılları arası Türkiye'nin enerji tüketim oranları [6]

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Kömür*	22,5	26,6	29,5	29,6	30,9	31,4	33,9	36,5	31,6	36,1	34,4
Petrol*	30,7	32,1	32,6	32,1	32,6	31,8	31,1	31,6	32,7	34,4	38,8
Doğalgaz*	24,2	27,4	32,5	33,8	32,1	35,1	36,8	37,3	37,6	40,2	39,2
Hidroelektrik*	9,0	10,0	8,1	7,5	8,1	11,7	11,8	13,1	13,4	9,2	15,1
Yenilenebilir*	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5	0,9	1,3	1,7	2,3	2,8	3,8

*Değerler milyon ton petrole eşdeğerdir.

Çizelge 2.1 'deki değerler incelendiğinde, son 10 yılda kömür tüketimi oranının yaklaşık %12 arttığı; petrol tüketimini ise aynı seviyelerde sürdüğü görülmektedir. Doğalgaz tüketiminin ise yaklaşık %16 oranında arttığı gözlemlenmektedir. Bu durum fosil kaynak rezervlerinin ve kalitesinin sınırlı olduğu Türkiye'de alternatif enerji kaynaklarına yönelmenin gerekliliğini göstermektedir [5][6].

2.1.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Dünyadaki fosil kaynaklarının rezervlerinin gelecekte bitecek olması gerçeği ve yine bu kaynakların doğaya verdiği zararlar insanoğlunu alternatif enerji kaynaklarına yöneltmektedir. Bunun yanında yüksek yakıt fiyatları, dışa bağımlılık, nüfus artışı ve endüstrileşme gibi nedenler de insanların yenilenebilir kaynakların önemini anlamasına yardımcı olmaktadır. İnsanoğlunun neslinin devam ettiği sürece sürekli kendini yenileyecek olan bu kaynaklara rüzgâr, güneş, hidrolik ve biyokütle örnek gösterilebilir. Şekil 2.2' de yenilenebilir kaynakların sınıflandırılması gösterilmiştir [7][8].



Şekil 2. 2 Yenilenebilir enerji kaynakları ve kullanımları [7][8]

Çizelge 2.1'deki değerler incelendiğinde son 10 yılda ülkemizdeki yenilenebilir enerji kullanımının arttığı görülmektedir. Ancak dünyadaki yenilenebilir enerji tüketiminin sadece %1'i ülkemizde gerçekleşmektedir. Ülkemizin güneş, hidrolik ve biyokütle gibi yenilenebilir kaynak potansiyelinin çok fazla olduğu düşünüldüğünde bu alanla ilgili daha fazla teşvik ve yatırımın yapılması gerektiği anlaşılmaktadır [6][9].

2.1.2.1 Güneş Enerjisi

Güneş canlılığın devam etmesi için gerekli olan en önemli kaynaklardan biridir. Temiz ve yenilenebilir bir kaynak olan güneş, sınırsız bir kaynaktır. Güneş çekirdeğindeki hidrojenin helyuma dönüşmesiyle oluşan ışıma dünya dışında yaklaşık 1370 W/m^2 olup yeryüzüne bunun çok az bir miktarı ulaşmaktadır [10]. Dünyadaki nükleer enerji hariç tüm enerji kaynakları doğrudan ya da dolaylı bir şekilde güneş kaynaklıdır. Fosil yakıtların yaşam döngüsü, su ve azot döngüleri, dalga ve rüzgâr enerjisi gibi tüm enerji kaynakları güneşe bağlıdır [11].

Güneş enerjisi sabit bir enerji değildir. Yani günlük ve mevsimler değişmeler olabilir. Bu nedenle bazı güneş enerjisi uygulamaları enerjinin depolanmasını gerekli kılmaktadır. Dünya üzerinde güneş enerjisi üretiminde iki farklı sistem kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi yarı iletken teknolojisine dayalı olan fotovoltaik (PV) sistemler; diğeri ise termal teknolojiye dayalı sistemlerdir. Küresel çapta kurulmuş olan güneş enerji santrallerinin %99'unu PV sistemler oluşturmaktadır [5].

Dünya üzerinde güneş enerjisi kullanımında lider olan ülkeler Almanya, Çin, İtalya ve ABD'dir. Yalnız bu ülkeler PV pazarının %80'ini oluşturmaktadır. Türkiye ise güneşlenme süresi bakımından birçok Avrupa ülkesinden daha fazla potansiyele sahiptir. Ancak Türkiye'de bu potansiyeli kullanacak kurulu büyük ölçekli bir güneş enerjisi santrali bulunmamaktadır. Şimdiye kadar kurulmuş sistemlerin toplam kapasitesinin 6,5-7 MW civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu sistemlerin de % 90'ı şebekeden bağımsız sistemlerdir [5][11].

2.1.2.2 Rüzgâr Enerjisi

Rüzgâr, atmosferde oluşan sıcaklık ve basınç farkı nedeniyle havanın yer değiştirmesi anlamına gelmektedir. Rüzgâr enerjisi ise havanın sahip olduğu kinetik enerjinin mekanik enerjiye dönüşmesi ile oluşur [12]. Rüzgâr enerjisi genellikle basit yel değirmenlerinde su pompalamak ve tahıl öğütmek için kullanılmakla beraber son dönemde elektrik üretmek için de kullanılmaktadır[13]. Rüzgâr enerjisinin en büyük avantajları tamamen temiz olması ve birçok enerji üretim tesisinin bulundurmak zorunda olduğu soğutma suyuna ihtiyaç olmamasıdır. Bu durum rüzgâr enerjisini en zararsız enerji kaynaklarından birisi haline getirmiştir [12]. Bu avantajların yanında rüzgâr enerjisinin bazı sakıncaları da vardır. Bunların en büyüğü değişken özellikte bir enerji şekli olmasıdır. Yani zamana bağlı olarak elde edilen enerji miktarları farklılıklar gösterebilmektedir. Bu dezavantajı yok etmek için elde edilen enerjinin depolanması yoluna gidilmektedir. Ancak bu depolama sistemleri oldukça maliyetli sistemlerdir. Bu da rüzgâr enerjisinin kullanımı açısından önemli bir engel oluşturmaktadır. Ayrıca rüzgâr enerji tesisleri (RES) yerleşim merkezlerinin dışında çok geniş alanlara kurulmaktadır. Bu durumda da elde edilen enerjinin yerleşim merkezine iletilmesi verimi düşürmektedir [12][13].

Dünyada son 20 yılda rüzgârdan elde edilen güç logaritmik olarak artış göstermektedir. 2015 yılı itibariyle 950 TW olan dünyadaki rüzgâr gücü üretimi toplam güç üretiminin %4' üne karşılık gelmektedir. 2015 yılında Danimarka ürettiği elektriğin %42'sini rüzgâr türbinlerinden elde etmiştir ve 2015 yılında dünyadaki en yüksek oranda rüzgâr gücü üretimini gerçekleştirmiştir. 2015 yılında Almanya, toplam enerji tüketiminin %13'ünü rüzgâr türbinlerinden karşılamıştır [14].

Rüzgâr Enerjisi Potansiyeli Atlasına göre Türkiye'deki teorik rüzgâr enerjisi potansiyeli yaklaşık 48 000 MW civarındadır. Söz konusu potansiyelin 38 000 MW'ı karasal bölgelerde ve 10 000 MW'da deniz üzerinde yer almaktadır [11].

2.1.2.3 Hidrolik Enerji

Hidrolik enerji güneşten sonra bilinen en eski enerji kaynağıdır. Milattan önce insanlar suyun gücünden su değirmenleri yaparak faydalanmışlardır. Günümüzde de halen vazgeçilmez olan temiz bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Hidrolik enerjinin ülkemizin başlıca ulusal ve yenilenebilir enerji kaynağı olması, yakıt maliyetinin olmaması, dolayısıyla işletme maliyetinin düşük olması, alternatif enerji kaynaklarına göre çevresel etkilerinin az olması ve enerji kaynaklarının da dışa bağımlılığını azaltması açısından hidrolik güç potansiyelinden daha etkin yararlanma yollarına gidilmesi gerekmektedir [15].

Bugün için dünyada yaklaşık 53 ülkenin ulusal elektriğinin %50'sini, 21 ülkenin %80'nini ve 17 ülkenin de neredeyse tamamını hidroelektrik santralleri (HES) sağlamaktadır. Bu veriler ışığında Dünya'da üretilen toplam elektrik enerjisinin yaklaşık %20'sini hidroelektrik üretimi karşılamaktadır[16]. Ülkemizin teknik yönden değerlendirilebilir hidroelektrik enerji potansiyeli 216 milyar kW/yıl olduğu tahmin edilmektedir [5].

2.1.2.4 Jeotermal Enerji

Jeotermal enerji, yer kabuğunun sahip olduğu ısı enerjisinin yeraltındaki sulara aktarılması sonucu aşırı ısınmış akışkanın ya kendiliğinden ya da sondajla çıkarılarak taşıdıkları enerjinin ekonomik kullanıma dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Jeotermal akışları oluşturan sular meteorik kökenli olduklarından rezervler sürekli olarak

beslenmekte ve kaynak yenilenebilmektedir. Bu nedenle beslemenin üzerinde bir tüketim olmadıkça bu kaynakların tükenmesi söz konusu değildir [17]. Jeotermal enerjinin diğer enerji kaynaklarına göre ucuz olması, çevreyi kirletebilecek emisyon oranlarını çok düşük olması hatta hiç olmaması jeotermal enerjinin kullanımını cazip hale getirmektedir. Ancak akışkanın geçtiği borularda paslanma, çürüme ve kireçlenmeye neden olabilir. Ayrıca içerdiği bor miktarının atıldığı yüzey sularını kirletmesi ve bünyesinde zehirli bileşiklerin bulunma olasılığı, uygulamalarda bazı teknolojik önlemler almayı gerektirmektedir [18].

2.2 Biyokütle

Artan dünya nüfusuna bağlı olarak artan enerji ihtiyacını karşılayacak, aynı zamanda da çevreyi kirletmeyecek olan en önemli enerji kaynaklarından birisi biyokütledir. Biyokütle, klorofil taşıyan canlıların fotosentez yoluyla güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürerek depolanması sonucu oluşan biyolojik kütle anlamına gelmektedir. Bu bağlamda düşünüldüğünde bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, orman ve tarımsal ürünler gibi tüm organik kaynaklar biyokütle kaynakları olarak isimlendirilebilir [19]. Bilindiği gibi insanlığın biyokütle enerjisini ısınma ve pişirme gibi amaçlarla kullanımı çok eskilere dayanmaktadır ve aktarıldığına göre geçmişi tarımın uygulanma dönemi olan M.Ö. 10 500 yıl öncesinden çok daha eski, 250 000 yıl kadardır [20].

Biyokütle yenilenebilir bir kaynaktır ve fosil yakıtlara alternatif olarak üzerine odaklanılmıştır. Yanma reaksiyonuna giren her maddeden CO_2 gazı açığa çıkar. Ancak biyokütlenin yakılmasıyla atmosfere verilen CO_2, daha önce fotosentezle atmosferden alındığı için doğaya ekstradan bir CO_2 salınması söz konusu değildir. Yani yakıt olarak biyokütlenin kullanılması doğadaki karbon döngüsünde rol oynar diyebiliriz [21]. Bunların yanı sıra kolaylıkla ve her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişime katkıda bulunması ve özellikle taşıtlar için temiz yakıt olarak kullanılabilmesi biyokütleyi stratejik önemi olan bir enerji kaynağı haline getirmektedir [22][23].

Biyokütle bazı özelliklerinden dolayı diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına oranla daha fazla tercih edilmektedir. Bu özelliklerin birincisi biyokütleden elektrik, ısı ve yakıt gibi üç tip enerji kaynağı olarak yararlanılabilir olmasıdır. İkincisi biyokütle kolaylıkla depolanabilir ve kullanıma hazır hale getirilebilir. Üçüncü ve en önemli özellik ise

biyokütlenin diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına oranla daha zahmetsiz ve masrafsız olmasıdır [24]. Fakat bunların yanında biyokütlenin yüksek nem içermesi, düşük yoğunlukta olması ve homojen olmaması gibi olumsuzlukları da mevcuttur. Ancak olumlu tarafların olumsuzlara oranla daha ağır bastığından biyokütle son yıllarda daha da önem kazanmıştır [25].

2.2.1 Biyokütle Tanımı ve Özellikleri

Biyokütle değişik şekillerde tanımlanabilmektedir. Bu tanımlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

- Biyokütle, bütün organik maddeleri karşılayan bir ifade olarak esasen fotosentez ile güneş enerjisinin kimyasal enerji olarak depolandığı ortamdır [26].
- Biyokütle terimi, bir ya da birden fazla türden oluşan bir toplumdaki yaşayan organizmaların toplam kütle miktarları olarak tanımlanabilir [27].
- Yapısında karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren bütün hidrokarbonlu maddeler biyokütle olarak tanımlanabilir [28].
- Yüzyıldan daha az sürede kendini yenileyebilme yeteneği olan, karada ve suda yaşayabilen bitki ve hayvanların atıkları, endüstriyel ve kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak da tanımlanmaktadır [29].

Klorofil taşıyan canlılar güneş enerjisini kullanarak atmosferdeki karbondioksiti fotosentez ile karbonhidrata çevirir. Fotosentez sonucu oluşan karbonhidratların bir kısmı bitki tarafından enerji üretmek amacıyla kullanılırken, kalan kısmı ise bir takım değişikliklere uğratılarak selüloz, protein, yağ ve nişasta gibi ikincil ürünlere çevrilir. Oluşan bu biyokütlenin yıkılmasıyla yani glikozun karbondioksite geri dönmesi ile enerji açığı çıkmaktadır [30].

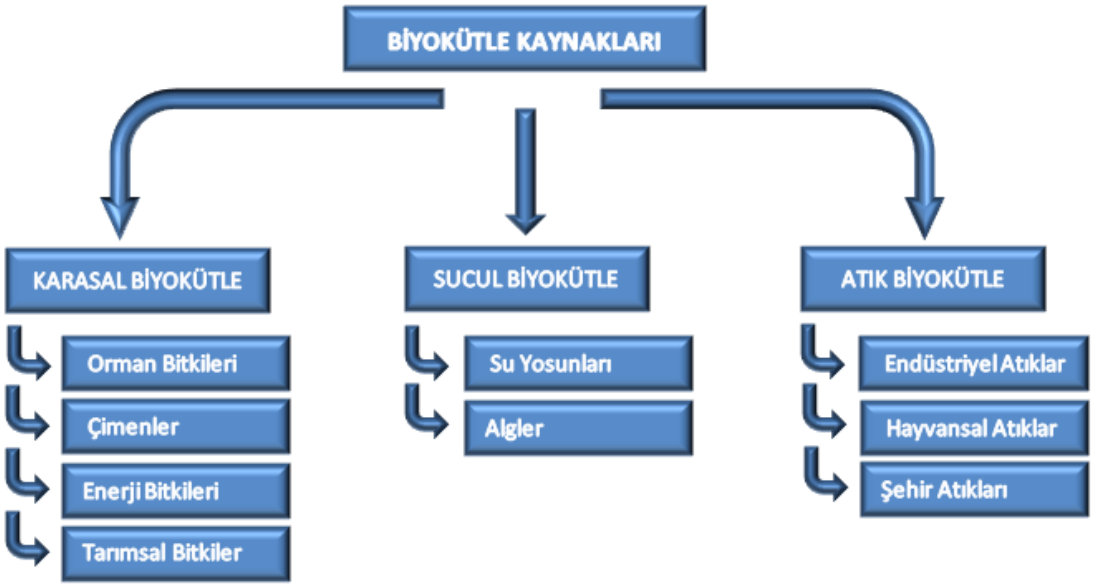
Fotosentez ile kimyasal enerjiye çevrilen ışık enerjisi, karbonhidrat sentezine ve oksijenin serbest kalmasına yol açar. Kimyasal yönden fotosentez, enerji isteyen bir reaksiyonla suyun hidrojenini alarak oksijenin serbest bırakılması seklinde özetlenebilir [31].

$$CO_2 + 2H_2O \underset{\text{IŞIK}}{\overset{\text{ISI}}{\rightleftharpoons}} (CH_2O + H_2O) + O_2$$

Fotosentez ile enerji içeriği yaklaşık olarak 3 x 10^{21} J/yıl olan organik madde oluşmaktadır. Bu değer dünya enerji tüketiminin 10 katı enerjiye karşılık gelmektedir [32]. Biyokütle oksijenle yakılırsa açığa çıkan ısı, yaklaşık 16 MJ/kg'dir. Biyokütleden ikincil yakıtlar elde edildiğinde, ısıl değerler, örneğin etanol için 30 MJ/kg ve biyogaz için 20 MJ/kg olmaktadır [33].

2.2.2 Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynaklarını, karalardan denizlere kadar hemen her yerde bulmak olanaklıdır. Doğal olarak yetişen kaynakların yanı sıra, son yıllarda yalnız bu kaynağı elde etmeye yönelik çalışmalara başlanmıştır. Biyokütle kaynaklarının genel olarak sınıflandırılması Şekil 2.3'te gösterilmiştir [21][22].



Şekil 2. 3 Biyokütle kaynakları [21][22]

Farklı şekillerde sınıflandırılan bu biyokütle kaynaklarının temel olarak üç bileşeni vardır. Bunlar selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Biyokütlenin yüzde içerikleri türlere ve yapılara göre farklılık göstermesine rağmen genel olarak %40-%50 oranında selüloz, %15-%25 oranında hemiselüloz ve %20-%30 oranında da lignin içerdiği söylenebilir. Bu üç bileşenin dışında %5-%10'luk kısım da mineraller, diğer organik bileşenler ve külden oluşmaktadır [34].

Selülozun ortalama molekül ağırlığı 300 000 - 500 000 gr/mol arasında bir değerdir ve $(C_6H_{10}O_5)_n$ genel formülüyle ifade edilir. Selüloz birçok karasal biyokütlenin ana bileşenidir. Suda çözünmezler ve termal bozulmaları 350 °C civarlarında başlar [22][30].

Hemiselüloz $(C_5H_8O_4)_n$ genel formülüne sahip olup 500-200 monomerik birimi ve birkaç şeker atık birimi taşır. Selülozun aksine hemiselüloz seyreltik alkol çözeltilerinde ve suda çözünebilir. Termal bozulmaları 270 °C civarlarında başlar [22][34].

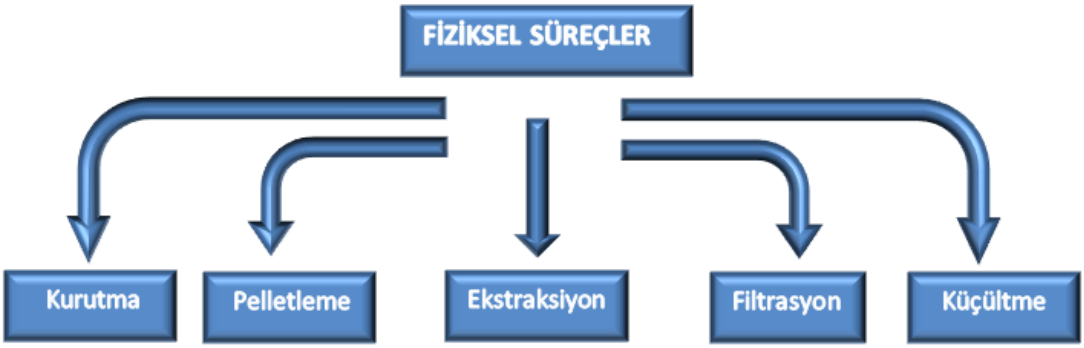
Lignin bazı bitkilerin hücre duvarlarında bulunan çok dallı ve monomoleküler aromatik polimerlerdir. Lignin odun biyokütlesinin %20-%40, bitki biyokütlesinin ise %10-40'ını oluşturmaktadır [28]. Ligninin termal bozulma sıcaklığı 390 °C civarındadır. Lignin içerdiği üç farklı gruba göre sınıflandırılabilir. Bunlar Lig-C, Lig-O ve Lig-H olarak adlandırılmıştır [34].

2.2.3 Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Fosil yakıtların çevreye verdiği zararlar düşünüldüğünde biyokütlenin öneminin daha da fazla olduğu anlaşılmaktadır. Ancak biyokütle kaynaklarının fosil kaynaklarla karşılaştırıldığında bazı dezavantajlarının olduğu bilinmektedir. Biyokütle kaynakları genellikle homojen olmayan yapıda, yüksek nem içerikli, yoğunluğu ve ısıl değeri düşük olan kaynaklardır. Bu özellikler de doğal olarak elde edilen ürünün kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Günümüzdeki çalışmalar bu olumsuzlukların giderilmesine yönelik olup bu olumsuzluklar bazı dönüşüm süreçleriyle minimum seviyeye indirilmektedir. Biyokütleye uygulanan dönüşüm prosesleriyle katı, sıvı ve gaz yakıtlar veya kimya endüstrisi için daha verimli ürünler elde edilebilmektedir [35].

Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri fiziksel süreçler, termokimyasal süreçler, biyolojik ve biyokimyasal süreçler olarak sınıflandırılmaktadır [36].

Fiziksel süreçler, biyokütleyi diğer dönüşüm süreçlerine hazırlamak için uygulanan yöntemlerdir. Fiziksel süreçler Şekil 2.4'te özetlenmiştir [36].



Şekil 2. 4 Fiziksel süreçler [36]

Kurutma basitçe suyun biyokütleden uzaklaştırılması olarak tanımlanabilir. Biyokütleyi açık havada bırakarak kurutma yapılabildiği gibi sıcak hava akımlı ya da püskürtmeli kurutucular da kullanılabilmektedir [22]. Küçültme, biyokütlenin parçacık büyüklüğünün bıçaklar, bilyeler gibi çeşitli öğütme teknikleri kullanılarak istenilen büyüklüğe ayarlanması işlemine denir. Parçacık boyutunun küçültülmesi, biyokütlenin doğrudan yakıt olarak kullanımı, fabrikasyon olarak biriketlenmesi, diğer dönüşüm süreçleri, depolama ve yükleme için önemlidir [37]. Pelletleme ise küçük biyokütle parçalarının yüksek basınçla sıkıştırılması işlemidir. Ektraksiyon işleminde biyokütle içindeki önemli maddelerin farklı çözücülerde çözünmesi ve bu şekilde istenen maddenin biyokütleden ayrılması gerçekleştirilir. Son olarak filtrasyon ise biyokütlenin belirlenen boyutlardaki filtrelerden geçirilme işlemidir [19].

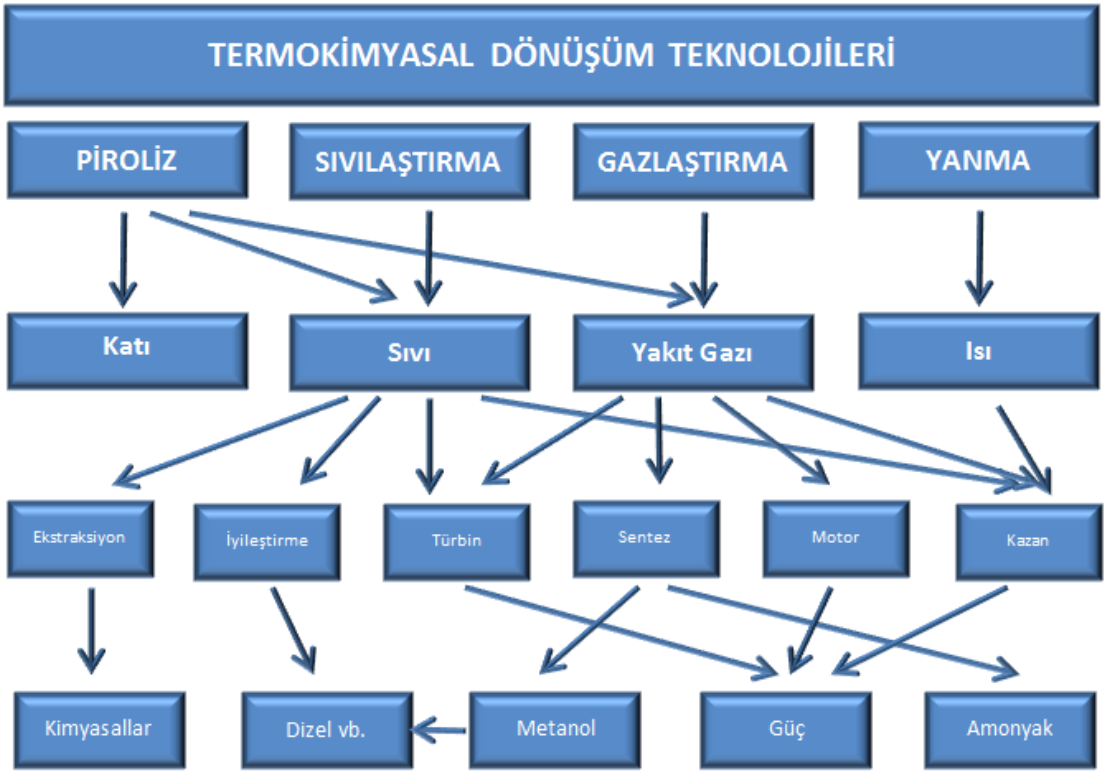
Biyolojik ve biyokimyasal süreçler havasız ortamda bozundurma, biyofotoliz ve fermantasyon olarak sınıflandırılabilir. Bu süreçlerde önemli kimyasallar ve yapay yakıtlar üretilmektedir. Bu yöntemler Şekil 2.5'te özetlenmiştir [36].



Şekil 2. 5 Biyokimyasal dönüşüm süreçleri [36]

Fermantasyon organik maddelerin mikroorganizmalar yoluyla başka maddelere dönüştürme işlemi olarak tanımlanabilir. Bu yöntem genellikle şekerli ve nişastalı bitkilerden etanol elde etmek için kullanılmaktadır [38]. Havasız ortamda yani anaerobik bozundurma da biyokütlenin bakteriler kullanılarak metan, su ve karbondioksite dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır. Ürün olarak biyogaz elde edilir. Elde edilen bu biyogaz metanca zengin olup, biyokütle içindeki sülfürlü bileşikler hidrojen sülfide; azotlu bileşikler ise amonyağa mikrobiyolojik olarak dönüşmektedir [39]. Biyofotoliz, bazı mikroskobik alglerin güneş enerjisi yardımıyla hidrojen ve oksijen elde etme işlemidir. Deniz suyu içindeki bu algler bir tür güneş pili gibi çalışarak deniz suyunu fotosentetik olarak ayrıştırmaktadır [33].

Termokimyasal süreçler biyokütlenin katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürme prosesleridir. Bu sürecin amacı ham biyokütleyi daha kullanışlı ve daha değerli ürünlere dönüştürmektir. Bu termokimyasal süreçler 4 ana başlık altında incelenebilir. Bunlar yanma, sıvılaştırma, gazlaştırma ve pirolizdir. Şekil 2.6'da termokimyasal dönüşüm süreçleri gösterilmiştir [40].



Şekil 2. 6 Termokimyasal dönüşüm süreçleri [40]

Yanma işlemi biyokütlenin oksijenli ortamda 800-1000 °C sıcaklık aralığında ısıl olarak bozunması işlemidir. Dünya nüfusunun yarısından fazlası biyokütleden enerjiyi yakarak elde etmektedir [41]. Sıvılaştırma, biyokütlenin yüksek basınçta ve uygun katalizör ortamında sıvı ürünlere dönüştürülmesidir. Sıvılaştırmada esas ürün 35-40 MJ/kg ısıl değerli, düşük oksijen içeren ve kararlı bir yapıya sahip olan bir sıvıdır [42]. Gazlaştırma ise biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda hava ya da buhar ortamında gaz ürünlerine dönüştürülmesi işlemidir. Gazlaştırma dört başlık altında incelenebilir. Bunlar hava ile gazlaştırma, oksijen ile gazlaştırma, buhar ile gazlaştırma ve hidrojen ile gazlaştırmadır. Piroliz, biyokütleye en çok uygulanan termokimyasal işlemdir. Biyokütleden oksijensiz ortamda yüksek sıcaklık ile organik moleküllerin bozunmasıyla katı, sıvı ve gaz elde etme işlemidir. Proses sıcaklığına göre katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimleri değişmektedir [37].

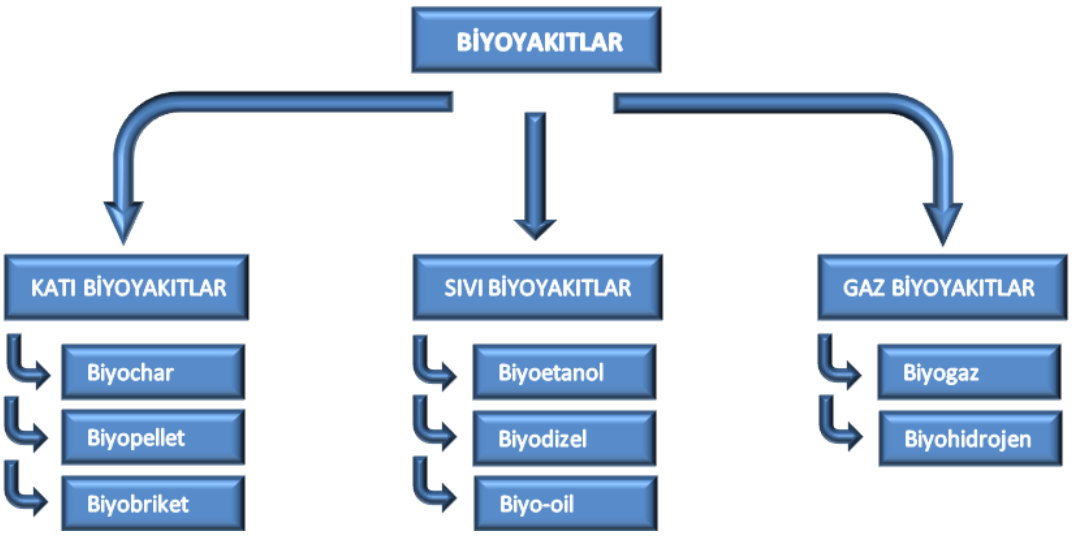
2.2.4 Biyoyakıtlar

Biyoyakıtlar biyokütlelerin bazı dönüşüm süreçlerinden geçirilerek elde edilen ve fosil yakıtlara alternatif olabilen yakıtlara verilen genel bir terimdir. Özellikle fosil yakıtların gelecekte sebep olacağı sorunlar düşünüldüğünde biyoyakıtların önemi daha da

artmaktadır. Ancak biyoyakıtların birçok avantajının yanında bazı dezavantajları da vardır. Avantaj – dezavantaj ilişkisi insanların bakış açılarına göre farklılık göstermektedir [43].

Biyoyakıtların en büyük avantajı net sera gazı emisyonunun sıfır olmasıdır. Bunun yanında her yerde yetişebilmesi, kullanılan kaynakların kendini yenileyebilmesi, atıkların bu alanda değerlendirilebilir olması, enerji alanında dışa bağımlılığı azaltması gibi nedenler biyoyakıtları kullanılabilir kılmaktadır. Ancak hammaddelere uygulanan işlemlerin maliyeti artırması, enerji değerinin fosil kaynaklardan daha düşük olması, toplanma ve depolanmasının zahmetli olması gibi dezavantajlar biyoyakıtlara şüpheyle bakılmasına neden olmaktadır [44].

Biyoyakıtlar, biyoyakıtın fiziksel haline göre sınıflandırılmaktadır. Fiziksel hallere göre sınıflandırmada biyoyakıtlar katı, sıvı ve gaz biyoyakıtlar olarak ayrılmaktadır. Katı biyoyakıtlara biyochar; sıvı biyoyakıtlara biyoetanol ve biyodizel; gaz biyoyakıtlara da biyogaz ve biyohidrojen örnek olarak verilebilir. Biyoyakıtların sınıflandırılması Şekil 2.7'de gösterilmiştir [45][46].



Şekil 2. 7 Biyoyakıtların sınıflandırılması [45][46]

Biyochar, biyokütlenin inert gaz ortamında yüksek sıcaklıkta bozunmasıyla elde edilen katı bir biyoyakıttır. Biyochar üretim prosesine karbonizasyon ismi verilir. Biyochar kömüre alternatif bir biyoyakıt olmasının yanında gözenekli yapısı sayesinde toprak iyileştirici ve arıtma proseslerinde adsorbent olarak da kullanılmaktadır [32][47][48].

Biyoetanol, nişasta ve selüloz içeriği yüksek olan biyokütleler kullanılarak fermantasyon ya da distilasyon ile elde edilen ve benzine alternatif olan sıvı bir biyoyakıttır. Yüksek oktanlı bir yakıttır, bu nedenle genellikle benzinin oktanını yükseltmek ve emisyon kalitesini iyileştirmek için kullanılır [49].

Biyodizel, lipit kaynaklardan elde edilen uzun zincirli yağ içeriği yüksek biyokütlelerlen elde edilen uzun zincirli yağ asitlerinin mono alkil esterleri olarak tanımlanmaktadır. Genellikle kolza, ayçiçeği, aspir, soya gibi bitkilerin yağlarından elde edilir ve motorine alternatif bir yakıttır. Biyodizel saf halde veya herhangi bir oranda petrol kökenli dizelle karıştırılarak ve motorda hiçbir modifikasyona ihtiyaç duyulmadan yakıt olarak kullanılabilir [50].

Biyogaz, hayvansal ve bitkisel atıkların oksijensiz ortamda ayrışması sonucu ortaya çıkan ve bileşiminde metan (CH_4), karbondioksit (CO_2), hidrojen sülfür (H_2S) ile çok az miktarda azot (N_2) ve hidrojen (H_2) bulunan bir gaz karışımıdır. Biyogaz üretimi için tarım atıkları, kanalizasyon atıkları, zirai atık sular, hayvan gübreleri, evsel biyolojik atıklar ve küspe gibi atıklar kullanılabilmektedir [51].

2.3 Biyogaz

2.3.1 Biyogaz Tanımı ve Özellikleri

Biyogaz, biyokütlelerdeki organik materyallerin oksijensiz ortamda bakteriler tarafından bozunmasıyla oluşan ve içeriği %60-70 metan (CH_4), %30-40 karbondioksit (CO_2) ve az miktarda da hidrojen sülfür (H_2S), karbon monoksit (CO), oksijen (O_2), azot (N_2), hidrojen (H_2) vb gazlar bulunan doğalgaza alternatif gaz karışımına denir [51].

Biyogaz, renksiz, havadan hafif ve yandığında parlak mavi bir renk oluşturan bir gazdır. Yoğunluğu 1.21 kg/m^3, oktan sayısı yaklaşık olarak 110, yanma sıcaklığı 700^{o}C, alev sıcaklığı 870^{o}C'dir. Biyogaz çok düşük sıcaklıklarda sıvı hale geçtiği için sıvı halde depolanması çok zordur. Bu nedenle gaz halde depolanır [52].

Isıl değeri gaz içeriğine bağlı olarak değişen biyogazın bir metreküpü yaklaşık olarak 20 - 27 MJ/m^3 enerjiye denk gelmektedir. Diğer yakıtların ısıl değerleri düşünüldüğünde 1 m^3

biyogaz; 0,60 m^3 doğalgaza, 0,70 litre benzine, 0,65 litre dizel yakıta ve 0,80 kg kok kömürüne denk gelmektedir [51-54].

Tarihte biyogazın, sıcak su hazırlamak için Asurlular ve İranlılar tarafından kullanıldığı birçok kaynakta belirtilmektedir [51]. İlk biyogaz tesisi 1859 yılında Hindistan'da kurulmuştur. 1895 yılında İngiltere'nin Exter şehrinde biyogaz sokak lambalarında kullanılmıştır ve biyogaz çalışmaları önem kazanmıştır. Bu araştırmalar II. Dünya Savaşı'ndan sonra duraksama gösterse de 1974'te yaşanan petrol krizinden sonra yeniden önem kazanmıştır [55]. Türkiye'de ise biyogaz ile ilgili ilk çalışmalar, 1957 yılında yılında Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsünde başlatılmıştır. 1980'li yıllara kadar birkaç kamu kurum ve kuruluşlarında yürütülen biyogaz çalışmalarına teknik yetersizlik ve eğitimli çalışanların olmaması nedeniyle bu yıllardan sonra ara verilmiştir [54].

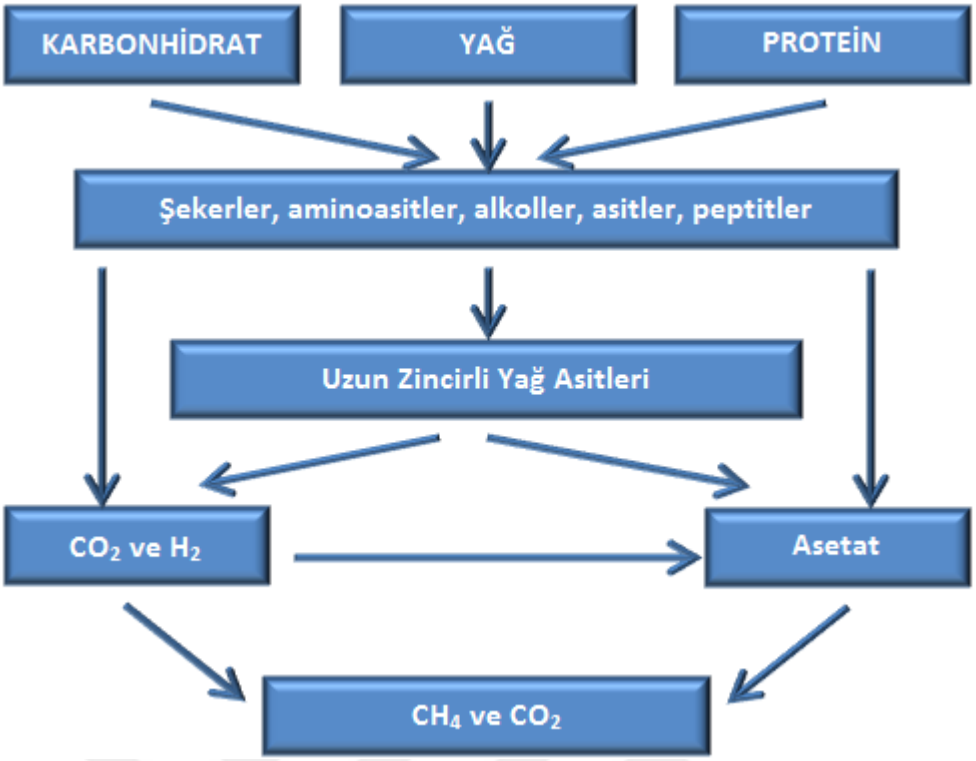
Biyogaz günlük hayatta birçok alanda kullanılabilmektedir. Bunlar:

- Biyogaz soba, kombilerde vb. araçlarda yakılmasıyla konutlarda, hayvan barınaklarında, seralarda vb. tesislerde ısıtma amacıyla kullanılabilir.
- Metan gazı oranının yükseltilmesiyle motorlarda yakıt olarak kullanılabilir.
- Jeneratörlerde elektrik enerjisine çevrilerek aydınlatma vb. durumlarda kullanılabilir.

Biyogaz üretiminde genellikle; sığır, at, koyun, tavuk vb. hayvanların dışkıları, insan dışkısı, mezbaha artıkları, ince kıyılmış sap, saman vb. tarım artıkları, mısır artıkları, şeker pancarı yaprakları, bitkisel ürün işlenmesinde çıkan artıklar, yemek atıkları, peynir altı suyu, melas vb. sanayi atıkları kullanılmaktadır [53].

2.3.2 Biyogaz Üretim Mikrobiyolojisi

Biyogaz, anaerobik bozunma ile üretilmektedir. Anaerobik bozunma organik materyallerin oksijen yokluğunda parçalanması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem üç aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar fermentasyon ve hidroliz aşaması, asetik asit oluşumu ve metan oluşumu olarak sıralanabilir. Biyogaz üretim aşamaları Şekil 2.8'de gösterilmiştir [56][57].



Şekil 2. 8 Biyogaz üretim aşamaları [56][57]

2.3.2.1 Fermantasyon ve Hidroliz

Karbonhidrat, yağ ve proteinler kompleks organik bileşiklerdir ve biyogaz üretiminde direkt kullanılamazlar. Bu makromoleküllerin monomerlerine dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu işlem fermantatif ve hidrolitik bakteriler tarafından gerçekleşmektedir. Bu işlemle selüloz ve nişasta basit şekere, proteinler aminoasitlere, yağlar ise yağ asitlerine dönüşür. Yağların hidrolizi çok yavaş gerçekleşir. Bu nedenle biyolojik parçalanma hızını yağların hidrolizi belirlemektedir [51][56][57].

2.3.2.2 Asetik Asit Oluşumu

Fermantasyon ve hidroliz aşamasından sonra asit üreten bakteriler monomerlerine parçalanmış organik maddeleri asetik asit (CH_3COOH) başta olmak üzere propiyonik asit (CH_3CH_2COOH), bütirik asit ($CH_3(CH_2)_2COOH$), etanol (C_2H_5OH), karbondioksit (CO_2) ve hidrojen (H_2) gibi daha küçük yapılı maddelere dönüştürürler.

Bu bakterilerin bir kısmı aşağıda verilen reaksiyonla uçucu yağ asitlerini asetik asit ve hidrojene dönüştürürler [51][56][57].

$$CH_3(CH_2)_nCOOH + nH_2O \rightarrow \frac{2+n}{2} CH_3COOH + n2H_2$$

Bu bakterilerin diğer bir kısmı da aşağıdaki reaksiyonla asetik asit oluşturur. Ancak bu yolla oluşturulan asetik asit miktarı birinciye oranla daha azdır.

$$2CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3COOH + 2H_2O$$

Etanolün oluşumunu sağlayan asetojenik reaksiyon aşağıda belirtilmiştir[51][56][57].

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

2.3.2.3 Metan Oluşumu

Bu aşama anaerobik bozunmanın son aşamasıdır. Bu aşamada metan bakterileri daha önceki aşamada üretilen asetik asidi kullanarak metan üretimi gerçekleştirir. Ayrıca karbondioksit ve hidrojeni kullanarak metan üretimi gerçekleşmektedir ama bu yolla üretilen metan miktarı çok azdır. Aşağıda verilen reaksiyonlar metan oluşumunu göstermektedir [51][56][57].

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

$$2C_2H_5OH + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2CH_3COOH$$

2.3.3 Biyogaz Üretimini Etkileyen Faktörler

Biyogaz üretimi biyokimyasal bir olay olduğu için biyogaz verim ve kalitesi birçok fiziksel ve kimyasal etkenden etkilenmektedir. Bunların başında sıcaklık, pH, hammaddenin elemental bileşimi ve karıştırma gelmektedir [47].

2.3.3.1 Sıcaklık

Biyogaz üretimi gerçekleştiren bakteriler sıcaklık değişimlerine çok duyarlıdır. Bu nedenle sıcaklık biyogaz verimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bakterilerin optimum sıcaklık aralığına göre sınıflandırılması Çizelge 2.2'de gösterilmiştir [52].

Çizelge 2. 2 Bakterilerin çalışma sıcaklıklarına göre sınıflandırılması [52]

	Sıcaklık Aralığı (^{o}C)	Minimum Bekleme Süresi (gün)
Sakrofilik	< 20	70 - 80
Mezofilik	30 - 42	30 - 40
Termofilik	43 - 55	15 - 20

Biyogaz üretim hızı sıcaklıkla doğru orantılıdır. Bu bağlamda sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı da arttığından bekletme süresi azalır. Termofilik bakteriler mezofilik bakterilere oranla iki kat daha hızlı biyogaz üretirler. Ancak yüksek sıcaklık kontrolü maliyetli olduğundan bu sıcaklıklar fazla tercih edilmemektedir. Sıcaklık değiştikçe biyogaz üreten bakteriler de değiştiği için sıcaklık olabildiğince sabit tutulmalıdır [52][56].

2.3.3.2 pH

Anaerobik bozunma için optimum pH aralığı 6-8'dir. Ancak asit üreten bakteriler pH değerini değiştirebildikleri için sürekli pH kontrolü yapılmalıdır. Asit üreten bakterilerle metan bakterilerinin bu süreçte birlikte çalıştıkları için pH değerinin 7-7,5 arasında olması sağlanır [56].

2.3.3.3 Alıkonma Süresi

Alıkonma süresi; hammaddedeki uçucu organik maddenin anaerobik bozunma sürecinde tamamen bozunması için gereken süredir. Alıkonma süresi substrat miktarı ve sıcaklık gibi parametrelere göre değişmektedir. Bu süre mezofilik koşullar için 30 ile 40 gün; termofilik koşullar için 15 ile 20 gün kadardır [58].

2.3.3.4 C/N Oranı

Karbon, biyogaz üretiminde görev alan bakteriler için enerji kaynağı olarak kullanılırken; azot bakterilerin büyümesi ve çoğalması için gereklidir. Azot miktarının azlığı durumunda hücresel gelişim yeterli olmadığı için biyogaz verimi düşük olur. Azot miktarının çok olması durumunda ise amonyak oluşumundan dolayı pH değeri 8,5'e yaklaşır. Bu da sistemi inhibe ederek kalitesiz, yanmayan, kötü kokulu bir gaz oluşmasına neden olur. C/N oranının 8'den düşük olması durumunda bu etki görülür. Verimli ve kaliteli biyogaz

üretimi için C/N oranının 16 ile 25 arasında olması gerekmektedir. Bu oranın sağlanması için birkaç farklı hammadde karıştırılabilir [58]. Yapılan literatür araştırmasında biyogaz üretimi için önemli bir kriter olan C/N oranının algal biyokütle için 8-10 aralığında olduğu görülmüştür.

2.3.3.5 Karıştırma

Biyogaz üretiminde karıştırmanın temel amacı sıcaklık, substrat ve bakterilerin homojenizasyonunu sağlamaktır. Bunun yanında sistemde ölü bölgelerin oluşumunu engeller ve gaz çıkışını engelleyen sistem yüzeyindeki tabakaların oluşmasına mani olur. Karıştırma işlemiyle %5-10 oranında daha fazla biyogaz elde edilmektedir. Ancak aşırı karıştırma ile bakterilerin kendi aralarında oluşturdukları denge bozulur ve bakterilerin substratlara ulaşması zorlaşır. Böylece biyogaz verimi olumsuz yönde etkilenir [59].

2.4 Algal Biyokütle

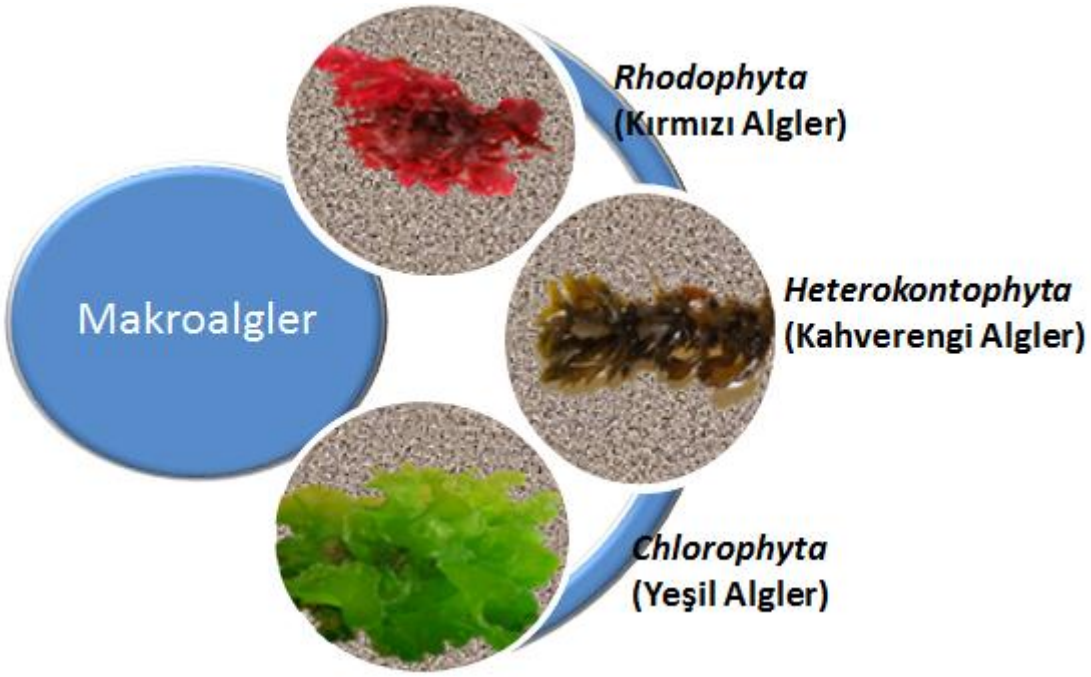
Dünyanın üçte ikisinin sularla kaplı olmasından dolayı denizlerdeki biyoçeşitlilik karalara oranla daha fazladır [60]. Makroalgler ve mikroalgler olarak sınıflandırılan algler deniz biyokütlesinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Tarih öncesi çağlardan beridir birçok alanda kullanılan algler günümüzde daha çok gıda, kozmetik ve ilaç sanayisinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda fotosentez yapabilen algler dünyadaki oksijenin yaklaşık %50'sini üretmektedir. Bunun yanı sıra alglerin deniz ekosistemine ekolojik ve biyolojik olarak birçok olumlu katkısı vardır. Alglerin mikroskobik boyutlarda tek hücreli prokoryatik türleri olduğu gibi metrelerce uzunluktaki ökaryotik türleri de mevcuttur [61].

2.4.1 Makroalgler

Makroalgler, gözle görülebilen 1-2 cm uzunluktan metrelerce uzunlukta çeşitleri mevcut olan alglerdir. Bunlar ekolojiye ve ekonomiye büyük katkıları olan canlılardır. Fotosentez vb. yetenekleri sayesinde ekolojik dengeye katkı sağlayan makroalgler ayrıca yiyecek, hayvan besinleri, toprak katkıları vb. birçok durum için gerekli biyokütleyi sağlamaktadır [62].

Birçok makroalg türü yiyecek ve kozmetik endüstrisinde kullanılmak üzere yoğun bir şekilde üretilmektedir. Bunun yanında hızlı ve kolay büyümeleri; nitrojen, fosfor gibi maddeleri asimile yeteneği; ağır metalleri tutabilme yeteneği gibi özelliklerinden dolayı atık suların arıtılmasında etkili olarak kullanılabilirler [62].

Makroalgler genellikle renklerine göre sınıflandırılırlar ve en çok karşılaşılan makroalgler *Rhodophyta* (kırmızı), *Heterokontophyta* (kahverengi) ve *Chlorophyta* (yeşil) üyesi makroalglerdir. Şekil 2.9'da makroalglerin renklerine göre sınıflandırılması gösterilmiştir.



Şekil 2. 9 Makroalglerin sınıflandırılması

Kırmızı alg üyeleri genellikle denizlerde yaşamaktadır ancak tatlı sularda ve toprakta yetişen türler de mevcuttur. Yapısındaki fikoeritrin pigmentinden dolayı kırmızı renklidir. Birçok türünün pektin yapılı hücre çeperlerinden agar-agar elde edilir. Bu nedenle bu alg türleri daha çok agar-agar ve karragen endüstrisinde kullanılır [63].

Kahverengi algler çok hücreli alglerin büyük bir kısmını oluşturur ve en iri yapılı makroalglerdir. Kayalık sahillerde, soğuk ve ılıman sularda yaşarlar. Kloroplasta ek olarak fukoksantin pigmentini de taşırlar. Kendilerine özgü bu kahverengi rengi de bu pigment tarafından sağlanır. Kahverengi alglerin bitkilerden bir diğer farkı da fotosentez ürünleridir. Bitkilerin fotosentez ürünü nişasta olarak depolanırken; kahverengi alglerin fotosentez ürünü manitol, algin, laminarin ve yağ olarak depolanır. Kahverengi alglerin

hücre duvarlarından aljinat elde edildiğinden kozmetik alanında bazı krem ve şampuanların hazırlanmasında kullanılmaktadır [64].

Yeşil algler fotosentez ürünleri nişasta ve yağ olarak depolarlar. Yaklaşık 9000 türü bilinmektedir. Çoğunluğu tatlı sularda yetişirken; nemli topraklarda ve kurak yerlerde yaşamaya elverişli türleri de mevcuttur. Yeşil algler yüksek miktarda vitamin, minarel ve protein içerir. Bu nedenle gıda ve ilaç sektöründe sıkça kullanılmaktadır [65].

2.4.2 Mikroalgler

Mikroalgler, hızlı büyüyebilen, çok farklı koşullarda ve ağır şartlarda yaşayabilen, prokaryotik veya ökaryotik mikroorganizmalardır [66]. Mikroalglerin birkaç mikron boyutunda türleri olduğu gibi 100 mikron büyüklüğünde türleri de mevcuttur. Mikroalgler göz retinaları vb. organlar da dahil suyun bulunduğu her yerde büyüyebilirler [67]. Yaklaşık 22 000 ile 26 000 arasında mikroalg türü vardır ancak çok azının biyokimyası ve ekofizyolojisi kesin olarak keşfedilmiştir. Diatomlar, siyanobakteriler ve mavi-yeşil algler en önemli mikroalglerdir [68].

Mikroalgler günümüzde birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Özellikle lipit içeriğinin fazla olması, mikroalgleri bu alanda kullanılan diğer yağlı bitkilere oranla daha tercih edilebilir kılmaktadır. Bunun yanında değerli kimyasallar da üretebilen mikroalgler ilaç, kozmetik vb. sanayilerde oldukça yoğun kullanılmaktadır. Bunların dışında mikroalgal atıklar da hayvan yemi, toprak iyileştirici ve biyoyakıt üretiminde kullanılabilmektedir [69].

Mikroalgler fotosentetik organizmalar oldukları için büyürken güneş ışığına ihtiyaç duyarlar. Mikroalg yetiştiriciliğinde iki çeşit sistem kullanılmaktadır. Bunlar açık sistem olarak adlandırılan mikroalg havuzları ve kapalı sistem olarak adlandırılan fotobiyoreaktörlerdir [49]. Şekil 2.10'da açık sistemlere, Şekil 2.11'de ise kapalı sistemlere örnekler gösterilmiştir.



Şekil 2. 10 Açık sistemler [70]

Fotobiyoreaktörlerin açık havuzlara göre birçok avantajı vardır. Bunların başında ortam koşullarının sürekli kontrol edilebilmesi ve kontaminasyon riskinin minimum olması gelmektedir. Bunun yanında açık sistemlere oranla daha az yer kaplaması, çevresel koşullarda çok az düzeyde etkilenmesi ve verimin daha yüksek olması fotobiyoreaktörlerin avantajlarındandır. Ancak bu avantajlar maliyeti artırmaktadır [49].



Şekil 2. 11 Kapalı sistemler (fotobiyoreaktörler) [49]

Mikroalgler yetiştirilmesinde birçok faktör önemli rol oynamaktadır. Bunların başında sıcaklık, pH, ışık ve besin gelmektedir [71]. Sıcaklık doğrudan biyokimyasal reaksiyonları ve algin biyokimyasal kompozisyonunu etkilediğinden çok önemli bir faktördür. Mikroalglerin yaşayabildikleri sıcaklık aralıkları mikroalgin türüne göre değişmekle birlikte genellikle 16-27°C sıcaklık aralığında yaşayabilir [72]. Yine tüm canlılarda olduğu gibi mikroalglerin de yetişebildiği optimum pH değerleri vardır ve bu değerler türlere göre farklılık göstermektedir. Mikroalglerin üretiminde gerekli olan besinler makro elementler, mikro elementler ve vitaminler olarak sınıflandırılabilir. Bir mikroalgde en az 56 elementin var olduğu keşfedilmiştir. Biyokütleyi oluşturan karbon, hidrojen, oksijen ve azot dışında sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum ve kükürt gibi elementler

çokça bulunmaktadır. Bunların yanında bazı hücresel metabolik süreçler için fosfor; fotosentez, solunum, DNA sentezi gibi prosesler için demir; karbonhidrat ve azot metabolizması için bakır; enerji üretimi, protein sentezi gibi prosesler için de çinko gerekli elementlerdendir [73].

2.5 Literatür Taraması

Karray vd. [74] yaptıkları çalışmada yeşil makroalglerden *Ulva rigida* ve şeker endüstrisi atıksuyundan biyogaz üretimi gerçekleştirmişlerdir. En iyi sonuçlar makroalg, anaerobik çamur ve su karışımlarından elde edilmiştir. Kesikli reaktörlerin kullanıldığı bu çalışmada 375 ml biyogaz üretildiği ve bunun %40'ının metan olduğu görülmüştür. Şeker atıksuyunun yan substrat olarak kullanıldığı çalışmalarda biyogaz verimi düşmüştür ancak metan oranı artmıştır.

Caporgno vd. [75] yaptıkları çalışmada mikroalgler ve atıksu arıtma çamurunun mezofilik ve termofilik koşullarda anaerobik bozunmasını incelemişlerdir. Sıcaklık ve substratların biyogaz verimini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Biyogazın metan içeriğinin substratlardan bağımsız olarak benzer olduğu ancak termofilik koşullarda bu içeriğin %5 dolaylarında artış gösterdiği görülmüştür.

Li vd. [76] yağı ektrakte edilmiş *Chlorella vulgaris* türü mikroalgden biyogaz üretimi gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen maksimum biyogaz verimi 195,6 ml/gr VS olarak hesaplanmıştır.

El-Mashad [77] yılında yaptığı çalışmada *Spirulina platensis* türü mikroalg ve enzimatik sakkarifikasyon yapılmış dallı darının biyometan ve etanol potansiyellerini belirlemiştir. Farklı oranlarda harmanlama yaparak gerçekleştirilen biyogaz üretimi deneyleri sonucunda en yüksek verimli üretim sakkarifikasyon yapılmış dallı darı mikroalg karışımından elde edilmiştir. En düşük verim ise ham dallı darıda görülmüştür.

Calıcıoğlu ve Demirer [78] yaptıkları çalışmada *Chlorella vulgaris* türü mikroalgi nutrient geri kazanımı ve biyogaz üretiminde kullanmışlardır. Yapılan kümülatif biyogaz üretimi deneylerinde maksimum biyogaz verimi 442 ml/gr VS olarak hesaplanmıştır.

Allen vd. [79] gaz biyoyakıt üretimi için aktif çamurla birlikte anaerobik ortamda bozundurulacak algin optimum yüzdesini araştırmışlardır. Algal biyokütle olarak *Ulva*

lactucanın kullanıldığı deneylerde %25, %50 ve %75 oranlarında biyokütle-çamur karışımları 5 litrelik reaktörlerde 9 ay boyunca anaerobik bozunma gerçekleşmiştir. Bu deneyler sonucunda optimum karışımın %25 alg %75 çamur karışımı olduğu görülmüştür.

Olsson vd. [80] iki tanesi ıslak bir tanesi de kuru mikroalg kültürlerini farklı oranlarda atıksu arıtma çamuruyla karıştırarak mezofilik ve termofilik koşullarda biyogaz üretimi gerçekleştirmişlerdir. Islak ve kuru mikroalg kültürlerinin biyogaz verimleri birbirine yakın bulunmuştur. En yüksek verim 408 ml/gr VS ile %37 ıslak mikroalg - %63 arıtma çamuru karışımından mezofilik koşullarda elde edilmiştir. Termofilik koşullarda aynı karışımdan benzer bir verim gözlemlenmemiştir.

Tran vd. [81] pilot ölçekli açık havuzda yetiştirdikleri *Scenedesmus spp* türü mikroalgin anaerobik bozunmasını incelemişlerdir. Mezofilik koşullarda gerçekleşen anaerobik bozunma ile 140 ml/gr VS verimle CH_4 elde etmişlerdir. Elde ettikleri biyogazın CH_4 oranı yaklaşık olarak %62 dir.

Karray vd. [82] *Ulva rigida* türü makroalge uygulanan farklı ön işlemlerin biyogaz üretimine olan etkisini incelemişlerdir. Makroalge asidik, termo-alkali, ultrasonik ve enzimatik ön işlemler uygulanmış ve en yüksek biyogaz verimi enzimatik ön işlem uygulanan makroalgden elde edilmiştir.

Passos vd. [83] ultrasonik ön işlemden geçirilmiş mikroalgal biyokütleden biyogaz üretimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalar ultrasonik ön işlemle organik madde çözünürlüğünün % 16 – 100 oranında, hidroliz hızının % 25 – 56 oranında ve metan veriminin % 6 – 33 oranında arttığını göstermiştir.

Allen vd. [84] yaptıkları çalışmada *Ulva lactuca* türü makroalgden gaz biyoyakıt üretim potansiyelini incelemişlerdir. Kurutulup yıkanmış *Ulva lactuca* için metan gazı verimi 250 ml/gr VS olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma ile düşük C/N oranı ve yüksek sülfür içeriğinin *Ulva lactuca'*dan biyogaz üretiminde problem çıkardığı belirtilmiştir.

Zhoung vd. [85] Taihu Gölü mavi algi ve mısır sapı karışımının sürekli reaktörde anaerobik bozunmasını incelemişlerdir. Deneyler sonucunda metan verimi 234 ml/gr VS ve optimum C/N oranı 20:1 olarak bulunmuştur. Yalnız algin anaerobik bozunmasıyla

karşılaştırıldığında daha az amonyum ve yağ asiti birikimi nedeniyle metan verimliliği % 46 artmıştır.

Wang vd. [86] yaptıkları çalışmada *Chlorella vulgaris* türü mikroalginin mezofilik koşullarda aktif çamur ile anaerobik bozunmasını incelemişlerdir. 45 gün sonunda biyogaz verimi 262 ml/gr VS olarak hesaplanmıştır.

Migliore vd. [87] İtalya'nın Orbetello Gölü'nden elde edilen makroalgal biyokütle ve çökeltinin anaerobik bozunmasını incelemişlerdir. Yapılan calışma mezofilik ve termofilik koşullarda ve yıkama, kurutma gibi herhangi bir ön işlem uygulanmadan gerçekleşmiştir. Yapılan çalışma sonucunda 380 ml/ gr VS metan verimi elde edilmiştir.

Jard vd. [88] *Palmaria palmata* türü algin kesikli ve yarı kesikli anaerobik bozunmasını incelemişlerdir. Bunun yanında *Saccharina latissima* algi ile karşılaştırma ve inhibisyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. *P. palmata* alginden elde edilen biyogaz verimi *S. latissima'*dan daha yüksek bulunmuştur (279 ml/gr VS > 210 ml/gr VS). Bunun dışında yarı kesikli anaerobik bozunma ile daha yüksek oranda biyogaz üretilmiştir.

Costa vd. [89] *Ulva spp.* ve *Glaciara spp* türü makroalglerin atık aktif çamuru ile anaerobik bozunmasını incelemişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda *Ulva spp* makroalginin spesifik metan üretiminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca %15 alg %85 aktif çamur karışımının metan üretimini yaklaşık %26 oranında artırdığı görülmüştür. Ayrıca biyogaz üretiminin sınırlayıcı adımının hidroliz işlemi olduğu ve daha yüksek verimde üretim için bu aşamayı hızlandıracak ön işlemlerin yapılması gerektiği vurgulanmıştır.

Bruhn vd. [90] *Ulva lactuca* türü makroalgin biyoenerji potansiyelini belirlemek amacıyla bir çalışma gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada *Ulva lactucanın* biyokütle verimi, metan gazı üretimi ve yakma işlemleri incelenmiştir. Metan üretimi deneyleri termofilik koşullarda gerçekleşmiş olup, deneyler sonucunda ıslak biyokütleden üretilen metan verimi 271 ml/gr VS olarak hesaplanmıştır. Kuru biyokütle ile yapılan deneyler sonucunda metan veriminin çok 5-9 kat arttığı görülmüştür.

Algal biyokütlenin anaerobik bozunmayla biyogaz üretimi prosesinde kullanıldığı bazı çalışmalar Çizelge 2.3'te özetlenmiştir [91-122].

Çizelge 2. 3 Algal biyogaz çalışmaları [91-122]

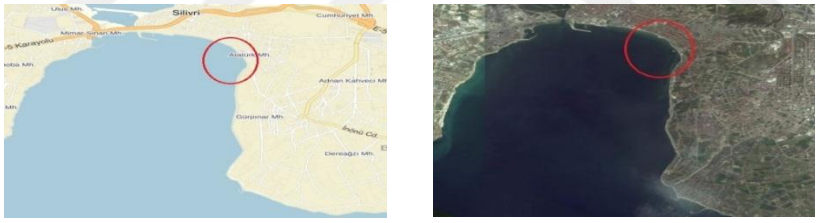
Alg türü	Biyogaz verimi	Kaynak
Chlorella vulgaris	403 mL g^{-1} VS	[96]
Nannochloropsis oculata	204 mL g^{-1} VS	[97]
Arthrospir maxima	173 mL g^{-1} VS	[98]
Chlorella sorokiniana	212 mL g^{-1} VS	[99]
Chlorella vulgaris	189 mL g^{-1} VS	[99]
Lake Chaohu algae	295 mL g^{-1} VS	[100]
Nannochloropsis salina	130 mL g^{-1} VS	[101]
Scenedesmus obliquus	240 mL g^{-1} VS	[102]
Phaeodactyum tricornutun	0.35 L g^{-1}COD	[102]
Scenedesmus sp.	170 mL g^{-1} COD	[103]
Scenedesmus sp. (single st)	290 mL g^{-1} VS	[104]
Scenedesmus sp. (two st)	354 mL g^{-1} VS	[104]
Dunaliella tertiolecta	24 mL g^{-1} VS	[105]
Chlorella vulgaris	286 mL g^{-1} VS	[105]
Microcystis sp.	70.33–153.51 ml	[106]
Chlorella vulgaris	240 mL g^{-1} VS	[107]
Dunaliella salina	505 mL g^{-1}	[108]
Chlamydomonas reinhardtii	587 mL g^{-1} VS	[108]
Scenedesmus obliquus	287 mL g^{-1} VS	[108]
Chlorella kessleri	335 mL g^{-1} VS	[108]
Arthrospira platensis	481 mL g^{-1} VS	[108]
Euglena gracilis	485 mL g^{-1} VS	[108]
Spirulina platensis	0.40 m^3kg^{-1}	[109]
Chlorella sp., Pseudokirchneriella sp. and Chlaqmydomas sp.	0.28–0.60 m^3/kg VS	[110]
Spirulina sp.	0.79 L	[111]
Durvillea Antarctica	492 ml g^{-1} VS	[112]
Macoystis pyrifera	545 ml g^{-1} VS	[112]
Scenedesmus sp. and Chlorella sp.	143 ml g^{-1} VS	[113]
Blue green algae	366 mL g^{-1} VS	[114]
Chlorella vulgaris	0.40–0.45 L	[115]
Zygogonium sp.	344 mL g^{-1} TS	[116]
Spirulina maxima	330 mL g^{-1} VS	[117]
Spirulina maxima	320 mL g^{-1} VS	[118]
Dunaliella	440 mL g^{-1} VS	[118]
Spirulina maxima	0.35–0.80 m^3	[119]
Tetraselmis sp.	0.25–0.31 L g^{-1} VS	[120]
Chlorella sp., Scenedesmus sp., Euglena sp., Oscillatoria sp.	300–800 ml g^{-1} VS	[121]
Chlorella sp., Scenedesmus sp.	170–320 ml g^{-1} VS	[122]
Ulva lactuca, Chlorella minutissima	341 – 342 ml g^{-1} VS	Bu çalışma

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

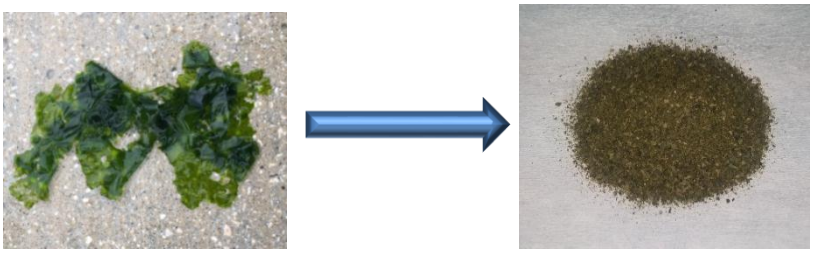
3.1 Numunelerin Toplanması ve Hazırlanması

Tez çalışmasında kullanılmak üzere Marmara Denizi'nde en çok bulunan makroalg türlerinden *Ulva lactuca* makroalgi seçilmiş ve 41°1' kuzey enlemi, 28°34' doğu boylamında yer alan, uzun bir kıyı şeridine sahip olan Büyükçekmece Sahili'nden toplanmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1 Makroalglerin toplandığı sahil bölgesi

Toplanan makroalgler ilk olarak şebeke suyunda daha sonra da distile suda yıkanıp; 70°C sıcaklıkta, 18 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş makroalg önce öğütülmüş, daha sonra elenerek parçacık boyutu belirlenmiş ve kullanılmak üzere saklama kabına alınmıştır (Şekil 3.2)



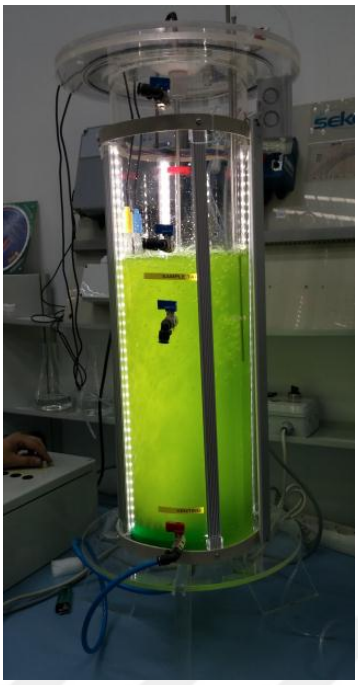
Şekil 3. 2 *Ulva lactuca* örneklerinin yaş ve kuru halleri

Tez çalışmasında *Ulva lactuca* makroalgi ile karşılaştırmak amacıyla, ekstraksiyon sonrası kalan *Chlorella minutissima* mikroalg türü de biyogaz üretimi amacıyla kullanılmıştır. Ekstraksiyonla elde edilen yağlar bir yüksek lisans tez çalışmasında kullanılmış olup (Vehapi [123]), sadece atık olarak ele geçen mikroalg posası değerlendirilmiştir.

Chlorella minitussima türü mikroalgin kültürü SAG (Sammlung von Algenkulturen der Universität Göttingen)'dan temin edilmiştir. Mikroalglerin yetiştirilmesi laboratuvar ortamında 20 litrelik fotobiyoreaktörde, sürekli aydınlatma altında, 25±2°C sıcaklıkta ve pH 7.8±0.2'de gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). *Chlorella minitussima* üretimi için gerekli olan Bold Basal Medium (BBM) laboratuvarda hazırlanmıştır. BBM hazırlanması sırasında kullanılan kimyasallar Merck Millipore'dan temin edilmiştir. BBM'in içerdiği kimyasallar Çizelge 3.1'de gösterilmiştir [123].

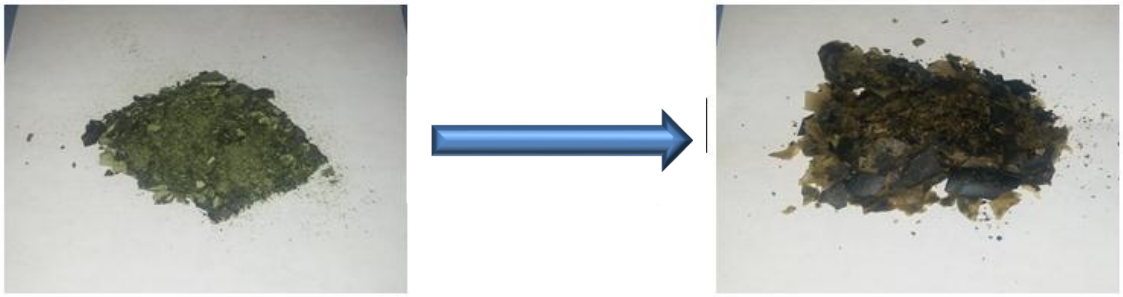
Çizelge 3. 1 BBM'de bulunan kimyasallar ve konsantrasyonları [123]

Kimyasal	Konsantrasyon (gr/L)
$NaNO_3$	0,25
$MgSO_4.7H_20$	0,075
NaCl	0,025
KH_2PO_4	0,075
K_2HPO_4	0,175
$CaCl_2.2H_20$	0,025
$ZnSO_4.7H_20$	0,088
$MnCl_2.4H_20$	0,015
MoO_3	0,007
$CuSO_4.5H_20$	0,016
$CoNO_3.6H_2O$	0,005
H_3BO_3	0,114
EDTA	0,5
KOH	0,31
$FeSO_4.7H_2O$	0,05



Şekil 3. 3 Mikroalg üretiminde kullanılan fotobiyoreaktör

Fotobiyoreaktörde yetiştirilen mikroalgler 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilerek hasatlanmıştır. Santrifüjlenen mikroalgler 60^{o}C sıcaklıkta 18 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Daha sonra mikroalglere ekstraksiyon işlemi uygulanıp yağı ayırıldıktan sonra tekrar kurutma işlemi yapılmış, kurutulan mikroalg posası saklama kaplarında saklanmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3. 4 Mikroalgin ekstraksiyon öncesi ve sonrası görüntüleri

Biyogaz üretiminde aşı olarak kullanılan anaerobik aktif çamur İSKİ Ataköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nden temin edilmiştir. Katı yüzdesi yaklaşık %20 olan anaerobik aktif çamur, yoğunlaştırma havuzlarından biyogaz üretimi için özümleme tanklarına geçişi esnasında alınıp, oda sıcaklığında ve karanlık ortamda saklanmıştır.

3.2 Numuneye Yapılan Analizler

Biyogaz üretimine uygun hale getirilmiş makro ve mikroalglere Çizelge 3.2'de verilen analizler yapılmıştır.

Çizelge 3. 2 Hammaddelere uygulanan analizler

Analizler	Metodlar
Toplam katı tayini	APHA 2540B [124]
Uçucu katı tayini	APHA 2540E [124]
Karbonhidrat içeriğinin belirlenmesi	Fenol-Sülfirik Asit Metodu [125]
Yağ içeriğinin belirlenmesi	Soxhlet Ekstraksiyonu [126]
Protein içeriğinin belirlenmesi	Lowry Metodu [127]
Nem içeriğinin belirlenmesi	ASTM E871 [128]
Uçucu madde içeriğinin belirlenmesi	ASTM E872 [129]
Kül içeriğinin belirlenmesi	ASTM E1755 [130]
Fonksiyonel grupların tayini	FTIR analizi

3.2.1 Toplam Katı Tayini

Deneyde kullanılacak olan kroze boş halde 105 ± 2 ^{o}C sıcaklıkta 1 saat bekletilip hassas terazide tartılır (W_{kroze}). Toz haline getirilmiş numune krozeye konulup hassas terazide tartılır ($W_{örnek}$). İçerisinde örnek bulunan kroze 12 saat boyunca 105 ± 2 ^{o}C sıcaklıktaki etüvde bekletilir. Bu süre sonunda kroze soğumaya bırakılır ve hassas terazide son tartım alınarak (W_{son}) toplam katı yüzdesi aşağıdaki bağıntıyla hesaplanır.

$$\% \text{ Toplam Katı} = [(W_{son} - W_{kroze}) / (W_{örnek} - W_{kroze})] \times 100 \quad (3.1)$$

Bu bağıntıda W_{kroze}, krozenin ağırlığını; $W_{örnek}$, kroze ile numunenin ilk durumdaki toplam ağırlığını; W_{son} ise kroze ile numunenin deney sonrasındaki toplam ağırlığını ifade etmektedir [124].

3.2.2 Uçucu Katı Tayini

Deneyde kullanılacak kroze deney öncesinde boş bir halde 105 ± 2 ^{o}C sıcaklıkta 1 saat bekletilip hassas terazide tartılır (W_{kroze}). Toz halindeki nemi giderilmiş numune krozeye konulup tartım alınır ($W_{örnek}$) ve 550 ^{o}C sıcaklıkta 3 – 4 saat süreyle yanmaya bırakılır. Bu

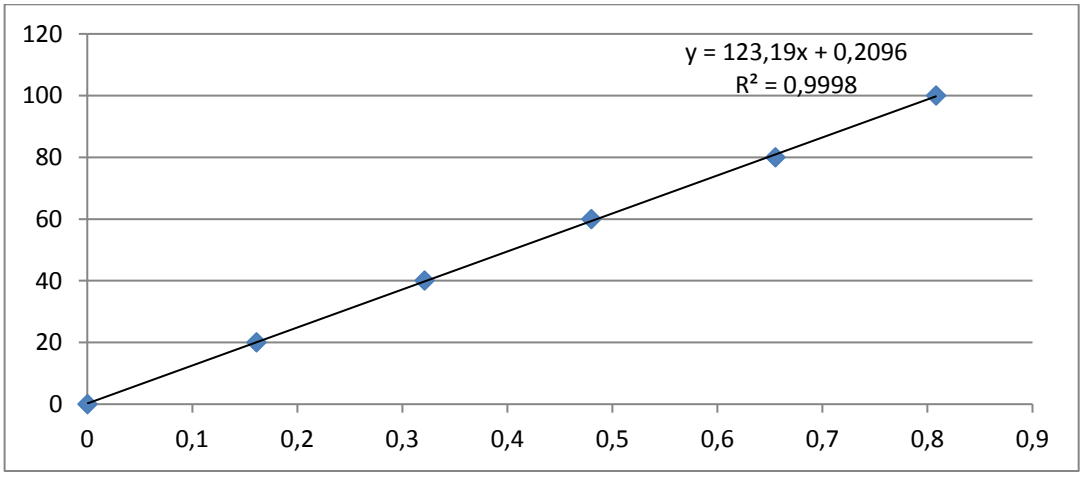
işlem sonunda kroze tartılır ve aşağıdaki bağıntı kullanılarak uçucu katı yüzdesi hesaplanır.

$$\% \text{ Uçucu Katı} = [(W_{örnek} - W_{son}) / (W_{örnek} - W_{kroze})] \times 100 \quad (3.2)$$

Bu bağıntıda $W_{örnek}$, kroze ile numunenin ilk durumdaki toplam ağırlığını; W_{son}, kroze ile numunenin deney sonrasındaki toplam ağırlığını; W_{kroze} ise boş krozenin ağırlığını ifade etmektedir [124].

3.2.3 Karbonhidrat İçeriği Tayini

Deneylerde kullanılacak olan algal biyokütle örneklerinin toplam karbonhidrat içeriği fenol-sülfürik asit yöntemi ile belirlenmiştir [125]. Bu yöntemde ilk olarak fenol reaktifi hazırlanır. 20 gr distile suya 80 gr fenol ilave edilerek %80 (w/w) olacak şekilde hazırlanır. Karbonhidrat içeriği belirlenecek olan numune tartılır ve ağırlığını bildiğimiz numuneye 2 ml distile su eklenir. Daha sonra bunun üzerine 0,05 ml fenol reaktifi ve 5 ml H_2SO_4 eklenip soğumaya bırakılır. Tüpler oda sıcaklığında 15 dakika bekletildikten sonra, alınan örneklerin PG Instruments T60 model UV spektrofotometrede 490 nm'de absorbansları ölçülür. Okunan absorbans değerleri standart eğri grafiğinden elde edilen formülde x'in yerine konularak y değeri yani karbonhidrat konsantrasyonu hesaplanır [131]. Standart glikoz eğrisi ve denklemi Şekil 3.5' te gösterilmiştir. Bu analizde kullanılan kimyasallar Merck Millipore'den temin edilmiştir.



Şekil 3. 5 Standart glikoz eğrisi ve denklemi

3.2.4 Yağ İçeriği Tayini

Biyogaz üretiminde kullanılacak olan algal biyokütlenin yağ içeriği soxhlet metodu kullanılarak belirlenmektedir [126]. Yöntemde soxhlet ekstraktörüne alınan biyokütle hekzan ile ekstrakte edildikten sonra kullanılan çözücü rotary evaporatör (Stuart RE300DB) ile ortamdan uzaklaştırılır. Bu analizde kullanılan soxhlet ekstraktörü ve rotary evaporatör Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Hammaddenin yağ içeriği aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır.

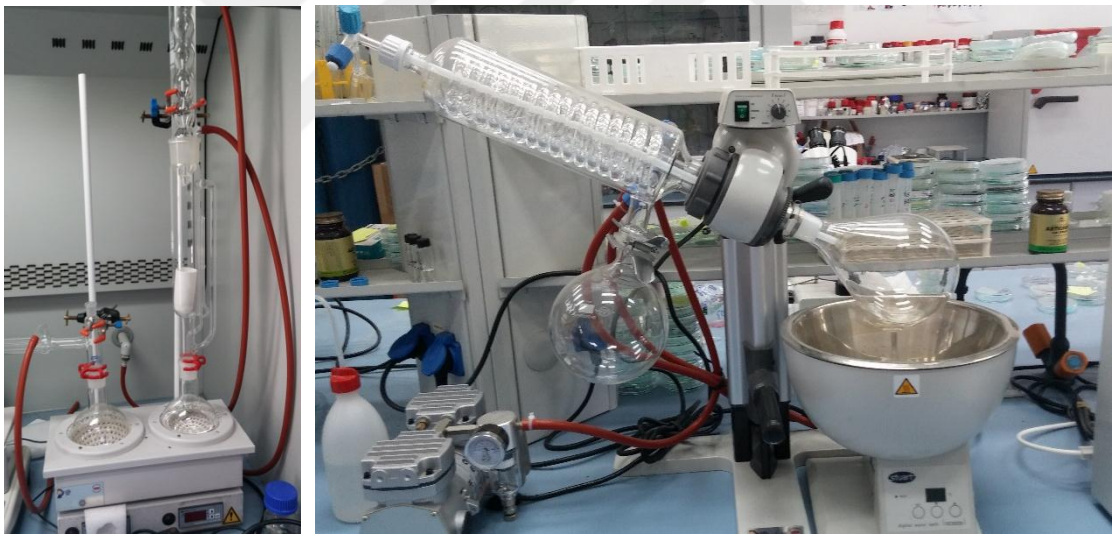
Yağ içeriği (%) = $[(W_{son} - W_{dara})/W_{numune}] \times 100$ (3.3)

Denklemde kullanılan:

W_{son} : Ekstraksiyon işleminden sonra balon jojenin ağırlığı (gr)

W_{balon} : Eksraksiyon yapılan balon jojenin ağırlığı (gr)

W_{numune} : Ekstraksiyondan önce numunenin ağırlığı (gr)



Şekil 3. 6 Soxhlet ekstraktörü ve rotary evaporatör

3.2.5 Protein İçeriği Tayini

Biyogaz üretimi deneylerinde kullanılacak olan algal biyokütlenin protein analizinde Lowry Yöntemi kullanılmaktadır [127]. Bu yöntemde belirli miktarlarda standart BSA çözeltisinden, cam deney tüplerine konulup, distile su ve 1 N'lik NaOH çözeltisinden ilave edildiğinde, 70-140 mg protein/L aralığında standartlar elde edilir. Kültürlerden alınan örneklere 1 N NaOH ilave edilip 5 dakika 100^{o}C'lik su banyosunda bekletilir hemen

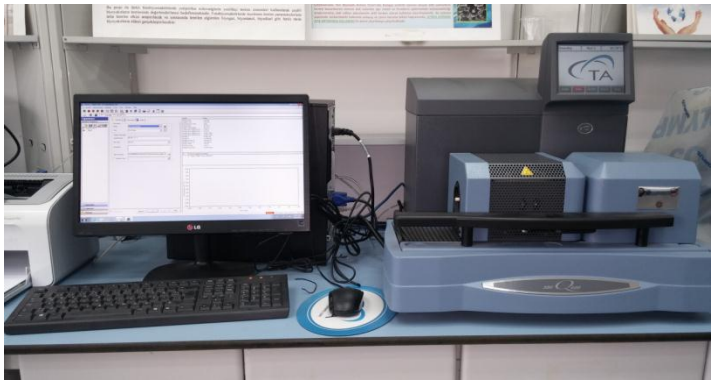
ardından tüpler soğuk su banyosuna alınarak soğutulur. Reaktif C ve D ilave edilip hızlıca vorteks ile karıştırılır, 30 dakika oda sıcaklığında yapılan inkübasyon sonunda 660 nm'de absorbansları PG Instruments T60 model UV spektrofotometre ile okunarak protein içeriği belirlenir. Deneylerde kullanılan PG Instruments T60 model UV spektrofotometre Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Bu analizde kullanılan kimyasallar Merck Millipore'den temin edilmiştir.



Şekil 3. 7 UV-Visible spektrofotometre

3.2.6 Kısa Analiz

Kısa analiz deneylerinde Şekil 3.8'de gösterilen TA Instrument marka SDT Q600 model termogravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3. 8 Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

Bu analiz ile numunelerin nem içeriği, uçucu madde içeriği, sabit karbon içeriği ve kül miktarı belirlenmiştir. Analizleri yapılacak hammaddelerin etüvde kurutulup desikatörde bekletildikten sonra kısa analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz, 7 adımda gerçekleştirilmiş olup prosedürü aşağıdaki gibidir:

1. Adım: 0 – 5. Dk (5 dk) 110 ^{o}C'a 20 ^{o}C/dk hızla azot ortamında ısıtma

2. Adım: 5 – 35. Dk (30 dk) 110 ^{o}C da azot ortamında bekleme

3. Adım: 35 – 48. Dk (13 dk) 600 ^{o}C'a 40 ^{o}C/dk hızla azot ortamında ısıtma

4. Adım: 48 – 55. Dk (7 dk) 600 ^{o}C da azot ortamında bekleme

5. Adım: 55. dakikada hava ortamına geçiş

6. Adım: 55 – 90. Dk (35 dk) 600 ^{o}C da hava ortamında bekleme

Bu deneyde 2. adım sonunda nem miktarı; 4. adım sonunda uçucu madde miktarı; 6. adım sonunda ise kül miktarı bulunmaktadır. Sabit karbon içeriği ise:

% Sabit karbon = 100 – (Uçucu madde yüzdesi + kül yüzdesi) (3.4)

bağıntısıyla hesaplanmaktadır [132].

3.2.7 FTIR Analizi

FTIR analizi, deneyler esnasında kullanılan materyallerin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu fonksiyonel grupları belirlemek için Bruker marka Alpha serisi FTIR cihazı kullanılmış olup ve ölçümler 600-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan FTIR cihazı Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3. 9 FTIR cihazı

3.3 Biyogaz Üretimi

3.3.1 *Ulva lactuca'*dan Biyogaz Üretimi

Ulva lactuca türü makroalgin kullanıldığı biyogaz üretimi deneyleri iki aşamada gerçekleşmiştir. Birinci aşamada numunelerin farklı koşullar altındaki biyokimyasal metan potansiyelleri belirlenmiştir. Bu aşamadaki deneylerde 250 ml'lik schott şişeler reaktör olarak kullanılmıştır. Sıcaklık kontrolü ve karıştırma ısıtıcılı manyetik karıştırıcılarla (IKA RO10) sağlanmıştır. Bu aşamada yapılan deneyler ve deney parametreleri Çizelge 3.3'te gösterilmiştir. Deney düzeneği ise Şekil 3.10'de gösterilmiştir. Bu aşamadaki reaktörlere Çizelge 3.3'te gösterilen parametreler doğrultusunda (1:5 alg-aşı oranı için 1 gr alg, 5 gr çamur; 5:5 alg-aşı oranı için 5 gr alg, 5 gr çamur) substrat ve aşı konulduktan sonra son hacim 100 ml olacak şekilde distile su eklenmiştir. pH değeri 7'ye ve sıcaklık değeri de Çizelge 3.3'te verilen değerlere ayarlanarak biyogaz üretimine başlanmıştır. Oluşan biyogaz miktarları da sıvıların yer değiştirme prensibine göre hesaplanmıştır [133].

Çizelge 3. 3 *Ulva lactuca* için seçilen biyogaz üretim parametreleri

Deney No	Sıcaklık (^{o}C)	Partikül Boyutu (µm)	Reaktörde Kalma Süresi (gün)	Alg – Aşı Oranı (gr:gr)
1	35	200	15	1:5
2	35	200	15	5:5
3	35	200	30	1:5
4	35	200	30	5:5
5	35	750	15	1:5
6	35	750	15	5:5
7	35	750	30	1:5
8	35	750	30	5:5
9	55	200	15	1:5
10	55	200	15	5:5
11	55	200	30	1:5
12	55	200	30	5:5
13	55	750	15	1:5
14	55	750	15	5:5
15	55	750	30	1:5
16	55	750	30	5:5



Şekil 3. 10 Biyogaz üretim düzeneği

Deneylerin ikinci aşamasında ise üretim 5 litrelik anaerobik çürütücüde gerçekleştirilmiştir. Deney parametreleri birinci aşamadaki optimum koşullar göz önüne alınarak belirlenmiştir. Deneyde kullanılan anaerobik çürütücü Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 11 5 litrelik anaerobik çürütücü

3.3.2 Atık *Chlorella minutissima*'dan Biyogaz Üretimi

Yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella minutissima* türü mikroalgin kullanıldığı biyogaz üretimi, sıcaklık ve reaktörde kalma süresi parametrelerinin mikroalgal biyogaz verimine etkilerinin incelenmesi ve makroalgal biyogaz verimleri ile karşılaştırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda deneyler Şekil 3.10'da gösterilen düzenekte gerçekleştirilmiş ve yapılan deneyler ve deney parametreleri Çizelge 3.4'te belirtilmiştir. Bu aşamada reaktörlere 1 gr mikroalg posası ve 5 gr anaerobik aktif çamur konulduktan sonra son hacim 100 ml olacak şekilde distile su eklenmiştir. pH değeri 7'ye ve sıcaklık değeri de Çizelge 3.4'te verilen değerlere ayarlandıktan sonra reaktörlerin ağzı hava kaçırmayacak şekilde kapatılıp biyogaz üretimine başlanmıştır. Oluşan biyogaz miktarları da sıvıların yer değiştirme prensibine göre hesaplanmıştır [133].

Çizelge 3. 4 *Chlorella minutissima* için seçilen biyogaz üretim parametreleri

Deney No	Sıcaklık (^{o}C)	Reaktörde Kalma Süresi (gün)
1	35	15
2	35	30
3	55	15
4	55	30

BÖLÜM 4

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Numuneler ve Numunelere Uygulanan Analiz Sonuçları

Ulva lactuca türü makroalgler halk arasında deniz marulu olarak isimlendirilirler ve kirliliğe toleransları yüksektir. Gelişimleri için mutlaka ışığa ihtiyaçları vardır. Bu nedenle suyun üst yüzeylerinde yayılış gösterirler. Eşeyli ve eşeysiz olarak üreyebilirler. Eşeysiz üremeleri zoosporla, eşeyli üremeleri izogami ile olur. Bu cins algler azot yönünden çok zengin ortamlarda daha iyi gelişme göstermektedirler. Bu nedenle nitrofil formlar olarak da adlandırılırlar. Bu tür makroalgler genellikle sahillerde yayılış gösterirler. Türkiye'de genel olarak Marmara Denizi, Ege Denizi ve Karadeniz'de yayılış göstermektedirler [134].

Chlorella minutissima türü mikroalg *Chlorophyta* bölümüne ait olan yeşil bir tatlı su mikroalgdir. Bu mikroalg küresel şekilde olup, klorofil a ve b'ye sahiptir, kamçısı yoktur. *Chlorella minutissima* türü mikroalg aminoasitler ve çoklu doymamış yağ asitleri bakımından zengin olup, bu özelliği sayesinde sağlık, gıda ve ilaç sektöründe de kullanılabilmektedir. Hızlı bir büyüme oranına sahip olan ve ve biyokütle üretimi için yaygın olarak kullanılan *Chlorella minutissima,* yüksek lipit içeriğine (kuru ağırlık biyokütle %10-57) sahiptir. Bunun dışında atık suların arıtılması çalışmalarında da kullanılmaktadır [135].

4.1.1 Toplam Katı ve Uçucu Katı Miktarı Tayini Sonuçları

Biyogaz üretimi için kullanılacak olan *Ulva lactuca türü* makroalg, yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella minutissima* türü mikroalg ve İSKİ Ataköy Atıksu Arıtma Tesisi'nden alınan

anaerobik bozunma çamurunun toplam katı miktarları ve uçucu katı miktarları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 1 Numunelerin toplam katı (TS) ve uçucu katı (VS) içerikleri

Hammadde	Toplam Katı (%)	Uçucu Katı* (%)
Çamur	19,79	48,67
Ulva lactuca	87,83	79,70
Chlorella Minutissima	86,39	88,17

*Toplam katı miktarına göre belirlenmiştir.

Çizelge 4.1'e göre deneylerde kullanılacak olan algal biyokütlelerin toplam katı içerikleri birbirine oldukça yakındır. En yüksek toplam katı miktarının %87,83 ile makroalgde bulunduğu görülmüştür. *Chlorella minutissima* türü mikroalgin toplam katı miktarı %86,39 olarak hesaplanmıştır. Uçucu katı miktarı değerleri ise tam tersine mikroalgde daha yüksek bulunmuştur (%88,17 > %79,70).

Jard vd. [88] biyogaz üretiminde kullandıkları *Saccharina latissima* ve *Palmaria palmata* türü makroalglerin toplam katı miktarlarını %92 ve %97 olarak raporlamışlardır; ancak bu alglerin uçucu katı oranlarını %50,2 ve %71,5 olarak bildirmişlerdir. Costa vd. [89] ise toplam katı içeriğini sulu ağırlık temel alınarak %15,8; uçucu katı içeriğini de %46,9 olarak raporlamıştır. Bu çalışmalar göz önüne alındığında deneylerde kullandığımız makroalgin toplam katı ve uçucu katı değerlerinin çok iyi olduğu görülmektedir. Li vd. [76] yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella vulgaris* türü mikroalgin toplam katı ve uçucu katı değerlerinin sırasıyla %94,6 ve %89,3 olarak bildirmişlerdir. Caporgno vd. [75] *Isocrysis galbana* türü mikroalgin uçucu katı miktarını %90 olarak bulmuşlardır.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, deneylerde kullandığımız hammaddelerin toplam katı ve uçucu katı içeriklerinin biyogaz üretimi için uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca makroalglerin TS değerinin mikroalglerden daha yüksek; VS değerinin ise daha düşük olduğu görülmüştür. Mikroalglerin makroalglere oranla daha düşük kül içeriğine sahip olması da VS değerinin daha yüksek çıkmasına neden olmuştur. Ayrıca makroalglerdeki denizlerden dolayı oluşan silika içeriği, mikroalglerde yoktur. Bu da böyle bir durumun oluşmasına neden olmuştur [75][76][88][89]. *Chlorella*

*minutissima'*nın yağının ekstrakte edilmesi de TS ve VS değerlerinin biraz düşük olmasına neden olmuştur.

4.1.2 Karbonhidrat, Yağ ve Protein İçerikleri

Biyogaz üretim potansiyelleri belirlenecek olan algal biyokütle numunelerinin karbonhidrat, yağ ve protein içerikleri Çizelge 4.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 2 Numunelerin karbonhidrat, yağ ve protein içerikleri

	Karbonhidrat (%)*	**Yağ (%)***	**Protein (%)***
Ulva lactuca	35	4	23
Chlorella Minutissima*	18	24	44

*Kuru ağırlık başına
**Ekstraksiyon öncesi mikroalg hammaddesi

Çizelge 4.2' de görüldüğü üzere mikroalgin yağ içeriği makroalgden daha fazla çıkmışken (%24 > %4); karbonhidrat içeriği makroalgden düşük çıkmıştır (%18 < %35). Protein içerikleri karşılaştırıldığında yine mikroalgin protein içeriğinin daha yüksek olduğu görülmektedr (%44 > %23). Literatür çalışmalarıyla benzer sonuçlar gözlenmiştir. Caporgno vd. [75] çalışmalarında kullandıkları tatlı su mikroalginin lipit içeriğini 30,2 gr/100 gr VS, karbonhidrat içeriğini 29,1 gr/100 gr VS ve protein içeriğini 39,7 gr/100 gr VS olarak bulmuşlardır. Costa vd. [89] yaptıkları çalışmada *Ulva lactuca'*nın karbonhidrat, yağ ve protein içeriklerini sırasıyla %20,5, %0,54 ve %25,9 olarak raporlamışlardır.

4.1.3 Kısa Analiz Sonuçları

Biyogaz üretimi için kullanılacak olan *Ulva lactuca* türü makroalg ve yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella minutissima* türü mikroalgin kısa analizleri Çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Kısa analiz ile numunelerin nem içeriği, uçucu madde içeriği, sabit karbon içeriği ve kül miktarı ASTM standartlarına göre TGA cihazı kullanılarak hesaplanmıştır [132].

Çizelge 4. 3 Numunelerin kısa analiz sonuçları

Hammadde	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
Ulva lactuca	14,26	49,38	9,13	27,23
Chlorella Minutissima*	6,31	68,43	17,65	7,42

*Ekstraksiyon sonrası mikroalg hammaddesi

Çizelge 4.3'teki sonuçlara göre makroalgin nem içeriğinin mikroalge oranla çok fazla olduğu görülmüştür (14,26 > 6,31). Ross vd. [136] çalışmalarında kullandıkları makroalglerin (*Fucus vesculosus, Chorda filum, Lamineria digitata, Fucus serratus* ve *Lamineria hyperborea*) nem içeriklerini sırasıyla %12,3, %13,1, %13,7, %11,4 ve %12,4 olarak bulmuşlardır. Felix ve Brindo [137] *Ulva lactuca'*nın nem içeriğini %16,20 olarak hesaplamışken, Abdel-Warith ve ark. %10,45 olarak hesaplamıştır. Literatürde bulunan *Chlorella sp.* türü mikroalglerin nem içerikleri Agrawal ve Chokrabotly [138] tarafından %9,1; Rizzo vd. [139] tarafından %6,2; Miao vd. [140] tarafından ise %5,39 olarak raporlanmıştır.

Uçucu madde içerikleri karşılaştırıldığında mikroalglerin daha fazla uçucu madde içeriğine sahip olduğu görülmüştür (68,43 > 49,38). Bunun nedeni makroalglerde bulunan lignin ve silika içeriğidir. Mikroalglerde silika içeriği hiç bulunmazken; lignin içeriği ise yok denecek kadar azdır. Chaiwong vd. [141] yaptıkları çalışmada mikroalgin uçucu madde içeriğini (*Spirulina*), makroalglere (*Cladophoraa ve Spirogyra*) oranla daha yüksek bulmuştur.

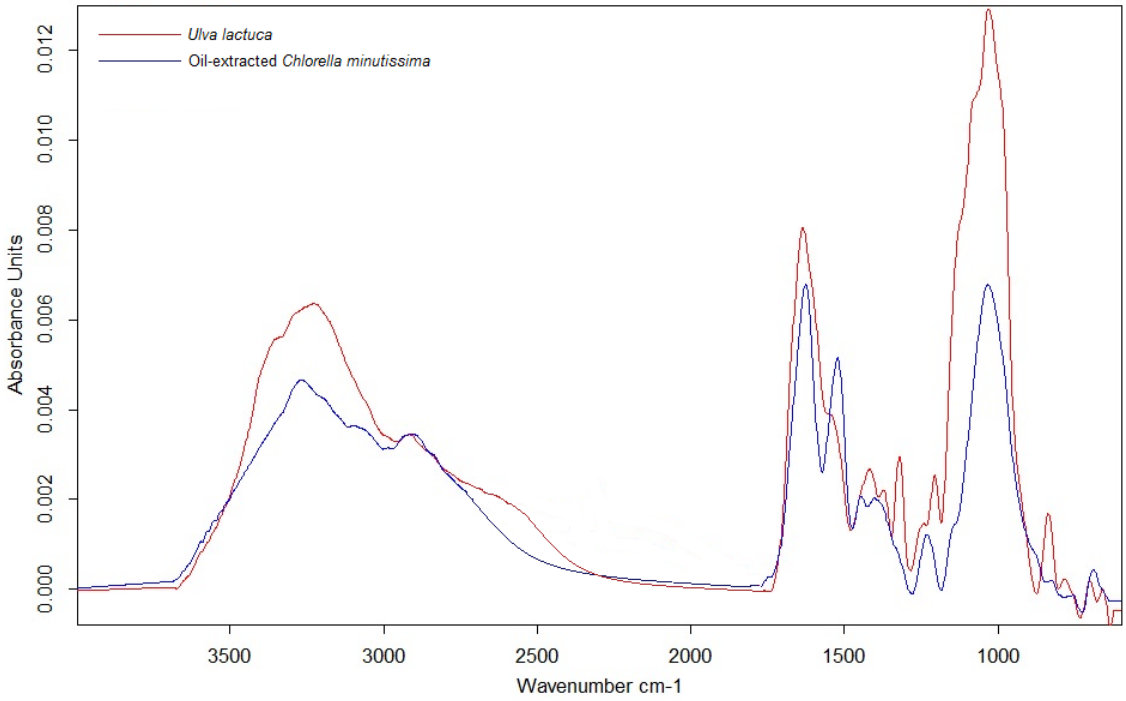
Sabit karbon içeriklerine bakıldığında, deneylerde kullandığımız *Ulva lactuca* ve *Chlorella minutissima'*nın sabit karbon içerikleri literatürde bulunan diğer makro ve mikroalg türleriyle benzerlik göstermektedir [136][141][142].

Kül içeriklerine bakıldığında *Chlorella minutissima'*nın kül içeriğinin %7,42 olarak bulunduğu ve bu değerin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Watanabe vd. [143] çalışmalarında yağ ekstraksiyonunun C ve N içeriğini azalttığını ve bu durumun kül yüzdesini artırdığını raporlamışlardır. Bundan dolayı *Chlorella minutissima'*nın kül içeriği literatürdeki *Chlorella türü* mikroalglerin kül içeriği verilerinden yüksek çıktığı düşünülmektedir. Miao vd. [140] *Chlorella* türü mikroalgin kül içeriğini %6,36 olarak bildirmişken; Chaiwong vd. [141] *Spirulina* türü mikroalgin kül içeriğini %6,98 olarak

bildirmişlerdir. Çalışmamızda kullandığımız makroalgin kül içeriği değeri %27,23 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin literatürde bulunan birçok çalışmadaki verilerden yüksek olduğu görülmüştür. Özellikle Felix ve Brindo [137]'nun çalışmasında ve Abdel-Warith'in çalışmasında *Ulva lactuca'*nın kül içeriği değeri %24 olarak raporlanmıştır. Ancak Ross vd. [136] çalışmalarında kullandıkları makroalglerin kül içeriklerinin %10 ile %18 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Bu farklılığın temel sebebinin makroalgin yetiştiği yerde bulunan silika partiküllerinin makroalg yüzeyine adsorbe olması ve yıkama işlemi esnasında bu partiküllerin yüzeyden ayrılmaması olduğu düşünülmektedir.

4.1.4 FTIR Analizi Sonuçları

Deneylerde kullanılacak olan algal biyokütle numunelerinin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla, Bruker marka Alpha model FTIR cihazı kullanılmış ve numunelerin 600-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında içerdiği fonksiyonel grupların absorbans değerleri belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan hammaddelerin FTIR spektrumları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 1 Algal biyokütlelerin FTIR spektrumları

Spektrumlardan okunarak tanımlanan fonksiyonel gruplar Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te verilmiştir [22][144-146].

Çizelge 4. 4 *Ulva lactuca'*nın FTIR analizi sonuçları

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel Gruplar	Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})
3225	OH gerilmesi	3500-3200
2917	Alifatik C-H gerilmesi	3000-2850
1635	Amidlerdeki C=O gerilmesi	1670-1600
1544	Aromatik C=C halka gerilmesi	1600-1500
1419	Aromatiklerdeki C-C gerilmesi	1500-1400
1370	Simetrik dimetil bağı	1380-1370
1321	Aminlerdeki C-N titreşimi	1340-1250
1204	Fosfodiesterlerdeki P=O gerilmesi	1250-1020
1029	Oligomer içerisindeki C-O-C gerilmesi	1200-1000
835	Glikosidik bağı gerilmesi	840-790
784	Alkil halidlerdeki C-Cl gerilmesi	790-700
655	Alkil halidlerdeki C-Br gerilmesi	700-515

Çizelge 4. 5 Yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella minutissima'*nın FTIR sonuçları

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel Gruplar	Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})
3270	OH gerilmesi	3500-3200
2906	Alifatik C-H gerilmesi	3000-2850
1626	Amidlerdeki C=O gerilmesi	1670-1600
1521	Aromatik C=C halka gerilmesi	1600-1500
1445	Aromatik C-C gerilmesi	1500-1400
1402	Aromatik C-C gerilmesi	1500-1400
1231	Fosfodiesterlerdeki P=O gerilmesi	1250-1020
1031	Oligomer içerisindeki C-O-C gerilmesi	1200-1000
828	Glikosidik bağı gerilmesi	840-790
754	Alkil halidlerdeki C-Cl gerilmesi	790-700

Biyokütlelerde bulunan ve biyogaz üretiminde bakteriler tarafından substrat olarak kullanılan biyomoleküller karbonhidrat, yağ ve proteinlerdir. FTIR analizi ile ilgili literatürdeki çalışmalar incelendiğinde bu biyomoleküllerin genel olarak 4 bölgede pik oluşturdukları gözlemlenmiştir. Birinci bölge, genel olarak yağ asitleri, alkoller ve fenollerden kaynaklı piklerin oluştuğu 3000-2000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki bölgedir. 1800-1500 cm^{-1} aralığındaki bölgede protein ve peptitlerden kaynaklı pikler oluşurken; 1500-1200 cm^{-1} aralığında protein, yağ asiti ve fosfat kaynaklı pikler görülmektedir. 1200-900 cm^{-1} arasında ise karbonhidrat pikleri görülmektedir [146].

Ulva lactuca ve yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella minutissima*'nın FTIR spektrumları karşılaştırıldığında 4000-2000 cm^{-1} aralığında benzer piklerin olduğu görülmektedir. *Ulva lactuca*'da görülen 3225 cm^{-1} deki pik ile *Chlorella minutissima'*da görülen 3270 cm^{-1} deki pik hammaddelerdeki nem içeriğinden kaynaklı O-H bağlarından ve titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [22]. 3700-2500 cm^{-1} aralığındaki bölgede oluşan diğer pikler bu bölgede nemin dışında fenol ve alkol içeriğinin de olduğunu gösterir[145]. İki hammaddede 1650-1520 cm^{-1} arasında iki pik görülmektedir; ancak *Chlorella minutissima'*nın pikleri *Ulva lactuca'*nınkilere oranla daha belirgindir. Bu da *Chlorella minutissima'*nın protein içeriğinin daha fazla olduğunu göstermektedir [144].

1450-1200 cm^{-1} arasındaki bölgede iki alg türü için de benzer pikler elde edilmiştir. Yine iki alg türü de 1100-1000 cm^{-1} arasındaki bölgede büyük bir pike sahiptir. Ancak bu pik *Ulva lactuca'*da oldukça büyük ve genişken; *Chlorella minutissima'*da nispeten daha küçüktür. Bu bölgede polisakkaritlerin pik verdiği düşünüldüğünde makroalgin karbonhidrat içeriğinin daha yüksek olduğu söylenebilir [147].

4.2 Biyogaz Üretimi Sonuçları

Biyogaz üretim potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla *Ulva lactuca* türü makroalg, yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella minutissima* türü mikroalg posası ve anaerobik arıtma çamuru kullanılmıştır.

Biyogaz üretimi için sadece anaerobik arıtma çamurunun kullanıldığı çalışmalarda;

- 35 ^{o}C sıcaklık ve 15 gün reaktörde kalma süresinde 28,652 ml biyogaz
- 35 ^{o}C sıcaklık ve 30 gün reaktörde kalma süresinde 41,862 ml biyogaz
- 55 ^{o}C sıcaklık ve 15 gün reaktörde kalma süresinde 57,304 ml biyogaz
- 55 ^{o}C sıcaklık ve 30 gün reaktörde kalma süresinde 85,960 ml biyogaz

elde edilmiştir. Bu değerler üretilen toplam biyogaz miktarlarında çıkarılarak algal biyogaz miktarları ve algal biyogaz verimleri hesaplanmıştır.

Substrat olarak *Ulva lactuca'*nın, aşı olarak da anaerobik arıtma çamurunun kullanıldığı biyogaz üretimi çalışmalarının sonuçları Çizelge 4.6'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 6 *Ulva lactuca'*nın biyogaz üretim sonuçları

	Sıcaklık (°C)	Partikül Boyutu (µm)	Reaktörde Kalma Süresi (gün)	Alg – Aşı Oranı (gr:gr)	Toplam Biyogaz Hacmi (ml)*	Algal Biyogaz Hacmi (ml)**	Algal Biyogaz Verimi (ml/gr VS)
Ulva lactuca	35	200	15	1:5	180,514	151,862	190,542
				5:5	315,174	286,522	71,900
			30	1:5	239,176	197,314	247,571
				5:5	381,073	339,211	85,122
		750	15	1:5	160,457	131,805	165,376
				5:5	177,304	148,652	37,303
			30	1:5	229,32	187,46	235,201
				5:5	252,755	210,893	52,922
	55	200	15	1:5	238,384	181,08	227,202
				5:5	429,78	372,476	93,470
			30	1:5	359,01	273,05	342,597
				5:5	507,146	421,186	105,693
		750	15	1:5	206,29	148,986	186,934
				5:5	345,824	288,52	72,402
			30	1:5	305,268	219,308	275,167
				5:5	472,761	386,801	97,064

*Alg + anaerobik çamurdan üretilen biyogaz hacmi

**Toplam - anaerobik çamurdan üretilen biyogaz hacmi

Algal biyokütleden biyogaz üretim potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde *Ulva lactuca* türü makroalg için incelenen parametrelerin etkileri MINITAB 17 paket programı kullanılarak 2^4 (4 parametre-2 seviye) faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak ele alınmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen biyogaz verimleri ile oluşturulan tasarım matrisleri Çizelge 4.7'de gösterilmiştir. *Ulva lactuca'*dan biyogaz üretim potansiyeline olan etkileri araştırılacak olan parametreler ve seviyeleri aşağıda verilmiştir:

C_1: Sıcaklık (^oC); 35 (alt seviye), 55 (üst seviye),

C_2: Partikül Boyutu (µm); 200 (alt seviye), 750 (üst seviye),

C_3: Reaktörde bekleme süresi (gün); 15 (alt seviye), 30 (üst seviye),

C_4: Alg – aşı oranı (gr:gr); 1:5 (alt seviye), 5:5 (üst seviye)

Çizelge 4. 7 Biyogaz verimleriyle oluşturulan tasarım matrisleri

Deney No	C_1	C_2	C_3	C_4	Biyogaz Verimi (ml/gr VS)
1	-1	-1	-1	-1	190,542
2	-1	-1	-1	1	71,900
3	-1	-1	1	-1	247,571
4	-1	-1	1	1	85,122
5	-1	1	-1	-1	165,376
6	-1	1	-1	1	37,303
7	-1	1	1	-1	235,201
8	-1	1	1	1	52,922
9	1	-1	-1	-1	227,202
10	1	-1	-1	1	93,470
11	1	-1	1	-1	342,597
12	1	-1	1	1	105,693
13	1	1	-1	-1	186,934
14	1	1	-1	1	72,402
15	1	1	1	-1	275,167
16	1	1	1	1	97,064

Çizelge 4.7'de gösterilen parametreler ve elde edilen verimlere ''çoklu lineer regresyon'' yöntemi uygulandığında;

$$\mathbf{C_5} = 155{,}40 + 19{,}66\ \mathbf{C_1} - 15{,}11\ \mathbf{C_2} + 24{,}76\ \mathbf{C_3} - 78{,}42\ \mathbf{C_4} \quad (4.1)$$

normalize edilmiş denklem bulunmuştur. Yine aynı yöntem gerçek değerler kullanılarak uygulandığında;

$$\mathbf{C_5} = 136 + 1{,}97\ \mathbf{C_1} - 0{,}0549\ \mathbf{C_2} + 3{,}30\ \mathbf{C_3} - 39{,}2\ \mathbf{C_4} \quad (4.2)$$

eşitliği elde edilmiştir. Her iki eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan C_4 (alg – aşı oranı) bağımsız parametresi, biyogaz verimini en çok etkileyen parametredir. Alg miktarı etkisinden sonra sırasıyla reaktörde kalma süresi, sıcaklık ve partikül boyutu biyogaz verimini etkilemektedir. Eşitlikler incelendiğinde sıcaklık parametresinin katsayısı pozitif; partikül boyutu parametresinin katsayısı negatif, reaktörde kalma süresi parametresinin katsayısı pozitif ve alg miktarı parametresinin katsayısı negatif çıkmıştır. Katsayının pozitif veya negatif olması, biyogaz verimine sırasıyla doğru veya ters orantılı bir etkisinin olduğunu göstermektedir [21]. *Ulva lactuca* türü makroalgin anaerobik bozunma

sonucunda oluşan biyogaz verimi değerlerinin istatistiksel incelenmesi sonucu elde edilen varyans analizi sonucu Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

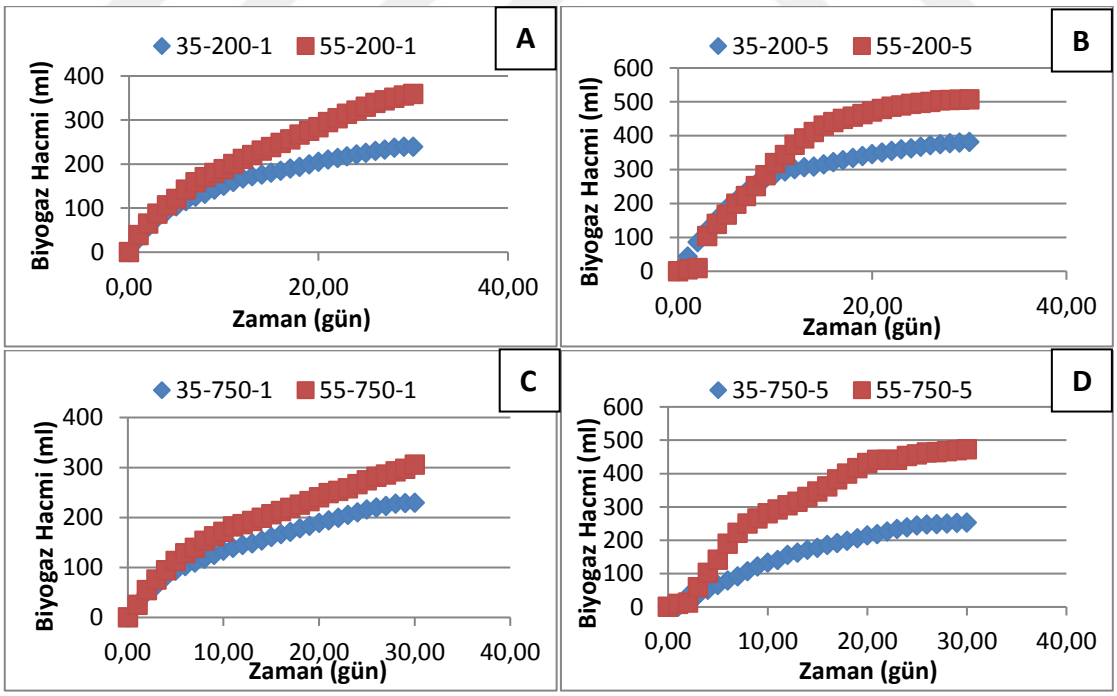
Çizelge 4. 8 Varyans analizi sonuçları

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	4	118043	29511	48,82	0,000
Residual Error	11	6650	605		
Total	15	124693			
R^2 = %94,7					

Numunelerin anaerobik bozunma sonucunda oluşan biyogaz verimi değerlerinin istatiksel incelenmesi sonrası elde edilen R^2 değerinin yüksek olduğu görülmektedir [30].

4.2.1 Sıcaklığın Biyogaz Üretimine Etkileri

İki farklı sıcaklık koşulunda *Ulva lactuca* türü makroalg ve anaerobik arıtma çamurundan üretilen biyogaz miktarları Çizelge 4.6'da ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

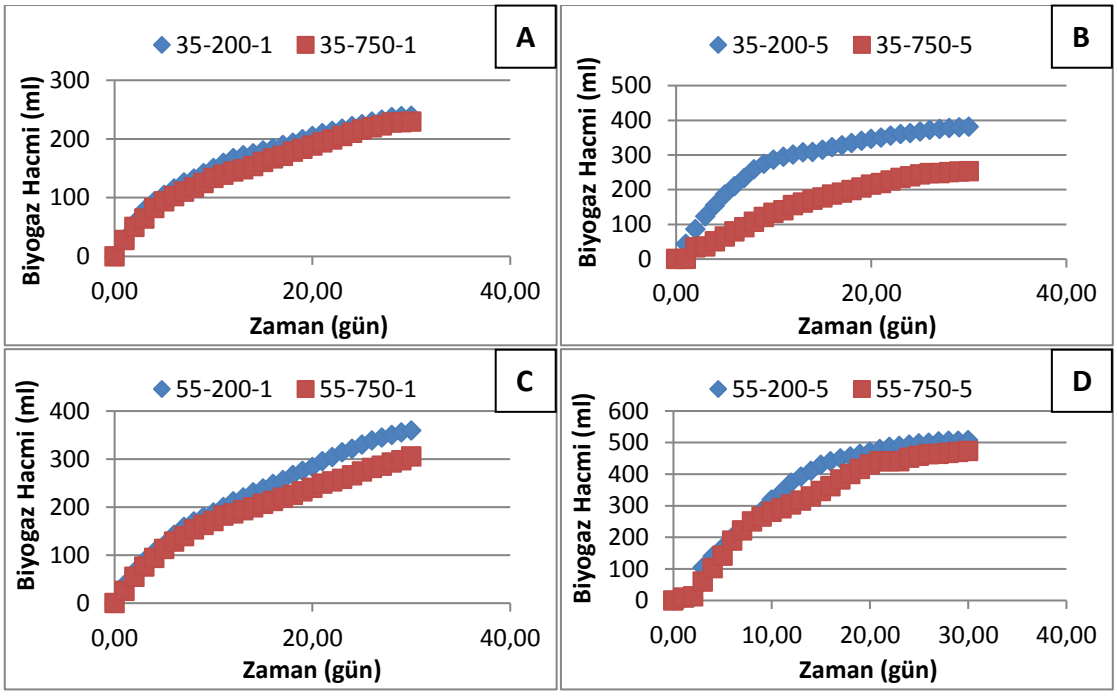


Şekil 4. 2 *Ulva lactuca'*dan üretilen biyogaza sıcaklığın etkisi grafikleri

Şekil 4.2'de gösterilen grafiklere göre termofilik koşullarda (55 ^{o}C) üretilen biyogaz miktarı mezofilik koşullardakilere (35 ^{o}C) oranla daha fazladır. Şekil 4.2-A'daki grafikte 30 gün sonunda termofilik koşullarda 359,01 ml biyogaz üretilirken, mezofilik koşullarda 239,18 ml biyogaz üretilmiştir. Şekil 4.2-B'de bu değerler 507,15 ml > 381,07 ml; Şekil 4.2'de 305,27 ml > 229,32 ml; Şekil 4.2-D'de 472,76 ml > 252,75 ml olacak şekilde termofilik koşulları lehinedir. Verim hesabı yapıldığında yine termofilik koşullardaki verim mezofilik koşullardan fazladır. Bu durumun temel sebepleri termofilik koşullarda yaşayan bakterilerin daha fazla biyogaz üretmesi ve yüksek sıcaklıkta bakterilerin hammaddelere daha kolay nüfüz edebilmesidir. Biyogaz üretim aşamalarından hidroliz aşamasında gerçekleşen, enzimlerin büyük molekülleri parçalaması işlemi için gerekli olan aktivasyon enerjisine yüksek sıcaklıklarda daha hızlı ulaşılacağından bu aşama kısa sürmektedir. Bu da biyogaz üretiminin daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır [148][149].

4.2.2 Partikül Boyutunun Biyogaz Üretimine Etkileri

İki farklı partikül boyutu koşulunda *Ulva lactuca* türü makroalg ve anaerobik arıtma çamurundan üretilen biyogaz miktarları Çizelge 4.6'de ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

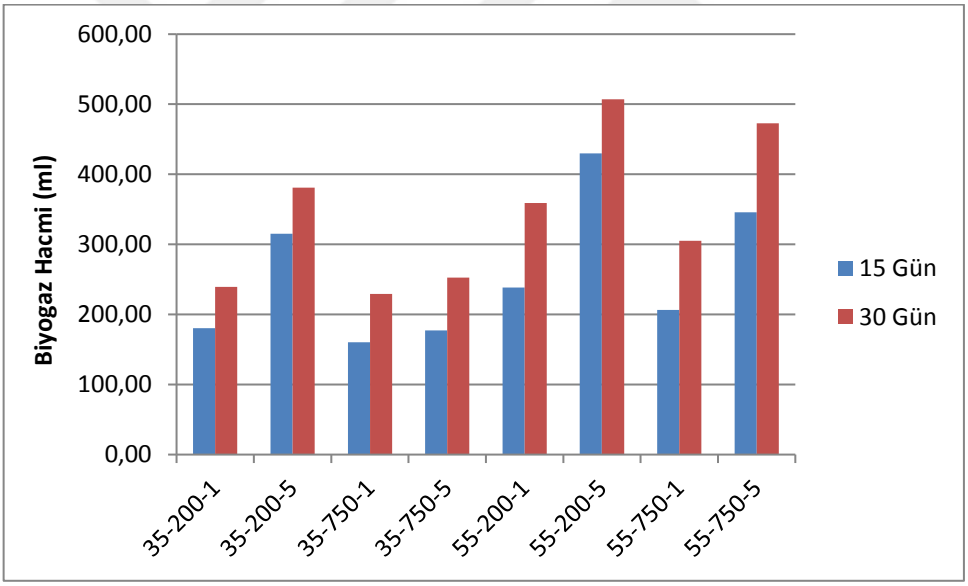


Şekil 4. 3 Partikül boyutunun biyogaz üretimine etkileri grafikleri

Şekil 4.3'teki grafikler incelendiğinde diğer parametrelere oranla partikül boyutunun biyogaz verimine daha az etki gösterdiği görülmektedir. Partikül boyutunun küçük olması substratların yüzey alanlarını artıracağından hidroliz aşamasındaki enzimlerin substratlara daha kolay bağlanmasını sağlamaktadır. Böylece hidroliz aşamasını hızlandırmıştır. Böylelikle biyogaz üretimi hızlı gerçekleşmiştir ancak verim çok fazla değişmemiştir. Hajji ve Rhachi [150] partikül boyutunun biyogaz üretimine etkilerini incelediği çalışmasında 10 mm boyutundaki maddelerin anaerobik bozunmalarının 100 mm boyutundakine oranla %20 daha fazla olduğunu raporlamışlardır.

4.2.3 Reaktörde Kalma Süresinin Biyogaz Üretimine Etkileri

Ulva lactuca için reaktörde kalma süresinin biyogaz üretimine etkisinin araştırılması amacıyla yarı kesikli fermantörlerde gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Şekil 4.4'te verilmiştir.



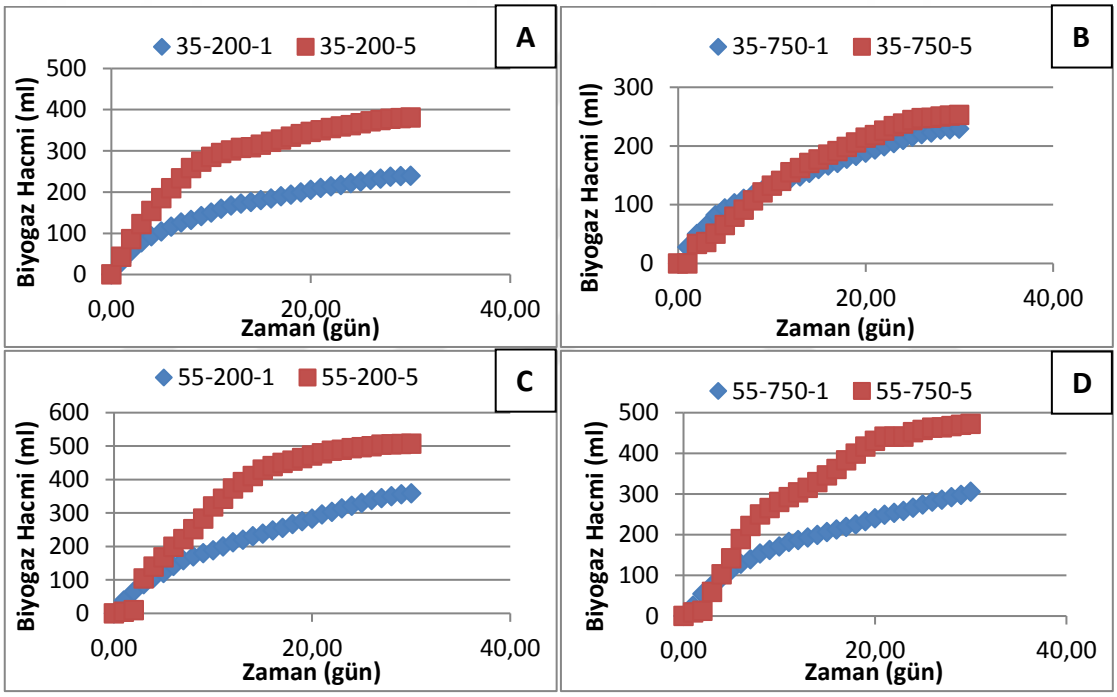
Şekil 4. 4 Reaktörde kalma süresinin makroalgal biyogaz üretimine etkisi grafiği

Şekil 4.4 incelendiğinde üretilen toplam biyogazın yaklaşık %75-80'inin ilk 15 günlük süreçte üretildiği görülmektedir. Şekil 4.4'te verilen 15. gün ve 30. gün sonundaki değerlere bakıldığında küçük partikül boyutundaki *Ulva lactuca*'nın ilk 15 gün içerisinde büyük bir kısmının biyogaz üretiminde kullanıldığı görülmüştür. Bu durumun temel sebebi küçük partiküllerin hidroliz aşamasında daha kolay sindirilmesidir [150]. İkinci 15 günlük periyottaki üretim oranları karşılaştırıldığında, mezofilik koşullardaki üretim

termofilik koşullardaki üretimden daha azdır. Bu durum bakterilerin termofilik koşullardaki aktivasyon süresinin daha fazla olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca termofilik koşullar biyogaz üretim evrelerinin daha hızlı ve etkili olmasını sağlamaktadır[57]. Alg – aşı oranının az olduğu sistemlerde ise bu oran daha fazladır. Bu durumun temel sebebi alg – aşı oranının artmasının zamanla bakterileri inhibe etmesidir [151].

4.2.4 Hammadde-Aşı Oranının Biyogaz Üretimine Etkileri

Alg miktarının (alg – aşı oranı) biyogaz üretimine etkisinin araştırılması amacıyla yarı kesikli fermantörlerde gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Çizelge 4.7'de ve Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4. 5 Alg - aşı oranının biyogaz üretimine etkisi

Şekil 4.5'deki grafikler ve Çizelge 4.7'deki sonuçlara bakıldığında alg miktarıyla biyogaz üretiminin arttığı ancak biyogaz veriminin tam tersine azaldığı görülmektedir. Mezofilik koşullardaki deneylerde biyogaz verimi 200 µm partikül boyutu için 247,57 ml/gr VS'den 85 ml/gr VS'ye; 750 µm partikül boyutu için 235,20 ml/gr VS'den 52,92 ml/gr VS'ye düşmüştür. Termofilik koşullarda ise 200 µm partikül boyutu için 342,60 ml/gr VS'den 105,69 ml/gr VS'ye; 750 µm partikül boyutu için 275,17 ml/gr VS'den 97,06 ml/gr VS'ye düşmüştür. Bu durumun ana sebebi fazla substratın bakterileri inhibe etmesi ve karıştırma işlemini zorlaştırmasıdır [151]. Allen vd. [79] yaptıkları çalışmada %25 alg %75

çamur karışımının; Costa vd. [89] ise %15 alg %85 çamur karışımının biyogaz ve metan verimlerini maksimum olarak hesaplamışlardır.

Algal biyokütlenin C/N oranının düşük olmasıyla ortamda amonyak birikimi meydana gelir. Amonyak birikimiyle ortamın pH değeri yükselmiş ve metan bakterilerinin yaşaması ve metan üretmesi için gerekli optimum pH değerinin üzerine çıkar. Böylece bakteriler inhibe olmuş ve biyogaz verimi düşer. Bunun yanında sistemlerdeki alg miktarının artması daha yoğun bir alg-çamur karışımı oluşturduğundan karıştırma işlemi zorlaşır. Ayrıca algal biyokütlenin protein içeriğinin yüksek olması anaerobik bozunma sırasında bakteriler için toksik etki gösteren uçucu yağ asitlerinin oluşmasına neden olur. Bunların dışında tuzlu denizlerde yetişen *Ulva lactuca'*nın yapısında kültür ortamından kaynaklanan bol miktarda sodyum iyonu bulunmaktadır. Sodyum iyonları anaerobik bozunmanın metan oluşumu aşamasını inhibe edebilmektedir [91][94].

4.2.5 Alg Türünün Biyogaz Üretimine Etkileri

Makroalgal biyogaz verimi ile karşılaştırmak için gerçekleştirilen, substrat olarak atık *Chlorella minutissima* posasının, aşı olarak da anaerobik arıtma çamurunun kullanıldığı biyogaz üretimi çalışmalarının sonuçları ise Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.

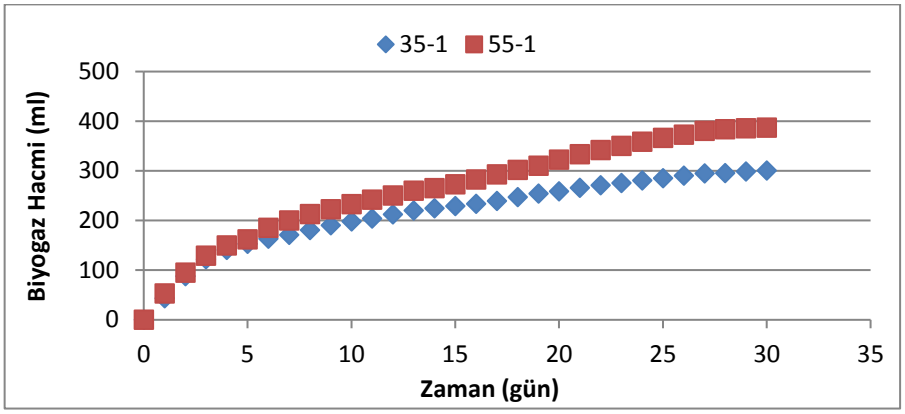
Çizelge 4. 9 Atık *Chlorella minutissima*'dan elde edilen biyogaz verimleri

	Sıcaklık (°C)	Reaktörde Kalma Süresi (gün)	Alg – Aşı Oranı (gr:gr)	Toplam Biyogaz Hacmi (ml)*	Algal Biyogaz Hacmi (ml)**	Algal Biyogaz Verimi (ml/gr VS)
Chlorella minutissima	35	15	1:5	229,217	200,565	227,40
		30		300,847	258,985	293,63
	55	15	1:5	273,26	215,956	244,85
		30		386,807	300,847	341,10
Ulva lactuca	35	15	1.5	180,514	151,862	190,542
		30		239,176	197,314	247,571
	55	15	1:5	238,384	181,08	227,202
		30		359,01	273,05	342,597

*Alg + anaerobik çamurdan üretilen biyogaz hacmi

**Toplam - anaerobik çamurdan üretilen biyogaz hacmi

Şekil 4.6'da yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella minutissima* ve anaerobik arıtma çamurundan üretilen biyogaz miktarları gösterilmiştir.



Şekil 4. 6 Atık *Chlorella minutissima*'dan üretilen biyogaza sıcaklığın etkisi grafiği

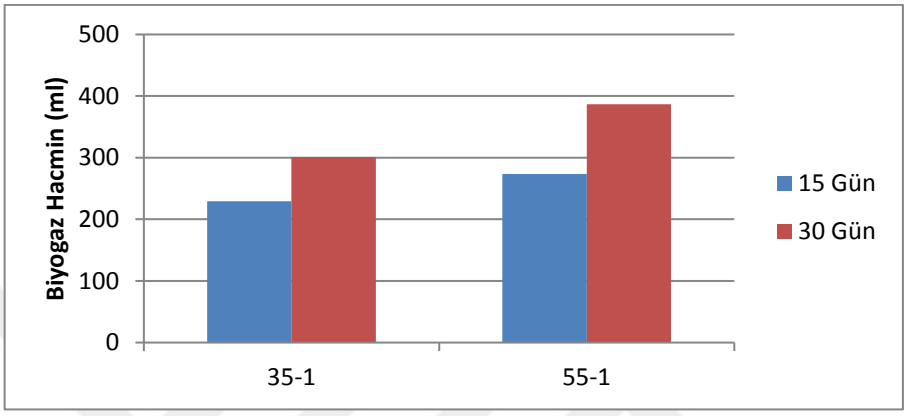
Şekil 4.6'da görüldüğü gibi termofilik koşullarda üretilen biyogaz miktarı daha fazladır. Termofilik koşullarda 386,81 ml biyogaz üretilirken mezofilik koşullarda 300,88 ml biyogaz üretilmiştir ve bu sonuçlar literatürdeki verilerle paralellik göstermektedir [75][76][83].

Biyogaz verimi açısından *Ulva lactuca'*nın en yüksek sonuç alınan koşullarıyla (55 ^{o}C - 200 µm - 1 gr) karşılaştırıldığında; mikroalgin veriminin makroalg verimine oldukça yakın olmasına rağmen yine de daha düşük (341,096 ml/gr VS < 342,60 ml/gr VS) olduğu görülmektedir. Mezofilik koşullardaki sonuçlar karşılaştırıldığında ise mikroalgin biyogaz veriminin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun temel sebebinin mikroalglere uygulanan ekstraksiyon işleminin makroalglere uygulanmamış olmasıdır. Bu işlemle mikroalglerin hücre duvarları parçalanmış ve biyogaz verimi daha yüksek bulunmuştur. Makroalglerde hücre duvarları ve büyük moleküllerin (selüloz ve lipit yapıları) miktarı mikroalglere oranla daha yüksek olduğundan hidroliz aşaması daha yavaş gerçekleşmiştir ve bazı hücre duvarlar tam olarak parçalanamadığından enzimler hücre içindeki molekülleri parçalayamamıştır. Bu da biyogaz verimini düşürmüştür [76].

Wang vd. [86] çalışmalarında mezofilik koşullarda *Chlorella sp* türü mikroalglerden elde ettikleri biyogaz verimini 262 ml/gr VS olarak hesaplamışlardır. Bu çalışmayla karşılaştırıldığında mezofilik koşullarda elde ettiğimiz biyogaz verimi (293,634 ml/gr VS) daha yüksek olmasına rağmen yakındır. Bu durumun temel sebebi bizim hammaddemize ekstraksiyon işlemi uygulamamızdır. Ekstraksiyon işlemiyle mikroalgdeki hücre duvarları

parçalanmış olup hidroliz enzimlerinin büyük molekülleri daha kolay sindirmesi sağlanmıştır. Ancak önemli bir biyogaz kaynağı olan lipitlerin ortamdan uzaklaştırılması bu avantajın önemini kaybetmesine neden olmuştur [86].

Yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella minutissima* için reaktörde kalma süresinin biyogaz üretimine etkisinin araştırılması amacıyla yarı kesikli fermantörlerde gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4. 7 Reaktörde kalma süresinin mikroalgal biyogaz üretimine etkisi

Şekil 4.7'de de görüldüğü üzere yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella minutissima'*dan üretilen biyogazın %70-75'i ilk 15 günlük süreçte üretilmiştir. Bu durumun temel sebebi yine ekstraksiyon işlemiyle parçalanan hücre duvarlarının hidrolizi işlemin kolaylaştırması ve böylece bu aşamanın hızlı gerçekleşmesidir [86].

4.3 Laboratuvar Ölçekli Biyogaz Üretimi

Algal biyokütleden biyogaz üretimi için Bölüm 4.2'de belirlenen optimum koşullar kullanılarak laboratuvar ölçekli yarı kesikli anaerobik çürütücüde biyogaz üretimi gerçekleştirilmiştir. Bölüm 4.2'de belirlenen optimum koşullar:

- 55 ^{o}C sıcaklık
- 200 µm partikül boyutu
- 1:5 alg-aşı oranı
- 30 gün reaktörde kalma süresidir.

Bunların dışındaki parametreler literatürdeki verilerden bulunmuş olup bu koşullar:

- Karanlık ortam
- 7 – 7,5 aralığında pH değeri
- Yavaş ama sürekli karıştırmadır.

Bu parametreler ışığında 5 litrelik özel tasarım anaerobik çürütücüde biyogaz üretimi gerçekleştirilmiş, biyogaz içerikleri Geotech Biogas 5000 - Portatif Gaz Analizörü ile belirlenmiştir. 5 litrelik anaerobik çürütücünün 4 litrelik kısmı biyogaz üretimi için kullanılmıştır. Bu 4 litrelik kısıma:

- 200 ± 10 gr anaerobik arıtma çamuru
- 40 ± 1 gr 200 µm boyutlarında kurutulmuş *Ulva lactuca*
- Toplam hacim 4000 ± 100 ml olacak şekilde distile su eklenmiştir.

Eklenen malzemeler karıştırıldıktan sonra pH değeri 7 ve sıcaklık 55 ^{o}C olarak ayarlanıp biyogaz üretimine başlanmıştır.

Üretilen biyogazın metan içeriği ilk 10 gün sonunda %30, 15. gün sonunda %34,7 olarak ölçülmüştür. Bu oran 30. gün sonunda %45,6 olarak ölçülmüş ve bu günden sonra kayda değer bir değişim görülmemiştir.

Literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında elde ettiğimiz %45'lik metan oranının diğer çalışmalarla benzer olduğu görülmüştür. Tran vd. [81] *Scenedesmus spp.* türü algden metan içeriği yaklaşık %62 olan biyogaz elde etmişlerdir. Sitompol vd. [152] aşı olarak inek gübresi ve su karışımı kullandıkları çalışmasında *Ulva lactuca*'dan ürettikleri biyogazın metan içeriğini %49,9 olarak hesaplamışlardır. Costa vd. [89] mezofilik koşullarda gerçekleştirdikleri ve %15 *Ulva lactuca*, %85 aktif anaerobik çamur karışımından elde edilen biyogazın metan içeriğini %42 olarak hesaplamışlardır. Allen vd. [84] alg – aşı oranını 1:3 olarak belirledikleri çalışmasında biyogazın metan içeriğini %49 olarak bulmuşlardır. Wang vd. [86] mezofilik koşullarda *Chlorella vulgaris*'ten biyogaz üretimi yapmışlardır. %100 alg kullandıkları deneylerde elde edilen metan verimi %47 civarındayken; alg miktarını düşürüp anaerobik çamur miktarını artırdıklarında metan verimi % 65'e kadar yükselmiştir. *Ulva lactuca'*dan elde edilen biyogazın metan içeriğinin düşük çıkmasının sebebi daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi protein içeriğinin yüksek olmasına bağlı olarak C/N oranının düşük çıkmasıdır. C/N

oranın düşük olması nedeniyle oluşan serbest amonyak ve uçucu yağ asitlerinin metan bakterilerini inhibe etmiştir [151]. Literatürde bulunan bazı alg türlerinin metan içerikleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4. 10 Algal biyogazların metan içerikleri

Alg türü	Metan içeriği (%)	Kaynak
Scenedesmus spp.	62	[81]
Ulva sp.	49	[84]
Chlorella vulgaris	47	[86]
Ulva sp.	42	[89]
Glaciara sp.	45	[89]
Scenedesmus sp.	58-60	[103]
Chlamydomonas reinhardtii	66	[108]
Chlorella kessleri	65	[108]
Dunaliella salina	64	[108]
Euglena gracilis	67	[108]
Scenedesmus obliquus	62	[108]
Ulva sp.	49,9	[152]
Ulva lactuca	45,6	Bu çalışma

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar ve literatür taraması sonucunda biyogaz üretiminde sıcaklık, pH, C/N oranı, alg-aşı oranı, reaktörde kalma süresi, partikül boyutu ve karıştırma gibi parametrelerin verimi önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Yürütülen bu tez çalışmasında atık olarak değerlendirilen algal biyokütle örnekleri biyogaz üretiminde kullanılmış; sıcaklık, partikül boyutu, reaktörde kalma süresi ve alg-aşı miktarı oranı parametrelerinin biyogaz verimine olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca deneylerde kullanılacak olan hammaddelere toplam katı ve uçucu katı tayini, karbonhidrat, yağ ve protein içerikleri tayini, FTIR analizi ve kısa analiz uygulanmıştır. Algal biyokütleden farklı koşullarda biyogaz üretimi yapılıp alglerden biyogaz üretim potansiyellerinin belirlendiği bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Biyogaz üretiminde kullanılan *Ulva lactuca* türü makroalgin toplam katı içeriği %87.83; uçucu katı içeriği %79,70 olarak hesaplanmıştır. Yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella minutissima* türü mikroalgin toplam katı içeriği %86,39; uçucu katı içeriği %88,17 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu veriler literatüre uygunluk göstermektedir.
2. Biyogaz üretiminde kullanılan *Ulva lactuca* türü makroalgin karbonhidrat içeriği %35, yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella minutissima* türü mikroalgin karbonhidrat içeriği %18 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu veriler literatüre uygunluk göstermektedir.

3. Biyogaz üretiminde kullanılan *Ulva lactuca* türü makroalgin lipit içeriği %4 olarak hesaplanmıştır. Ekstraksiyon islemiyle *Chlorella minutissima* türü mikroalgden %24 oranında lipit ekstrakte edilmiştir. Elde edilen bu veriler literatüre uygunluk göstermektedir.

4. Biyogaz üretiminde kullanılan *Ulva lactuca* türü makroalgin protein içeriği %22, yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella minutissima* türü mikroalgin protein içeriği %44 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu veriler literatüre uygunluk göstermektedir.

5. Biyogaz üretiminde kullanılan *Ulva lactuca* türü makroalgin nem içeriği %14,26, uçucu madde içeriği %49,38, sabit karbon içeriği %9,13 ve kül içeriği %27,23 olarak bulunmuştur. Yağı ekstrakte edilmiş *Chlorella minutissima* türü mikroalgin nem içeriği %6,31, uçucu madde içeriği %68,43, sabit karbon içeriği %17,65 ve kül içeriği %7,42 olarak bulunmuştur.

6. Yapılan literatür araştırmasında biyogaz üretimi için pH değerinin 7-7,5 olması gerektiği, üretimin karanlık ortamda gerçekleşmesi gerektiği ve yavaş ama sürekli bir karıştırma olması gerektiği görülmüştür.

7. Sadece anaerobik aktif çamurun kullanıldığı biyogaz potansiyeli belirleme deneylerinde 5 gr çamurdan 30 gün sonunda termofilik koşullarda 85,96 ml; mezofilik koşullarda ise 41,86 ml biyogaz üretilmiştir. Sıcaklıkla biyogaz üretiminin doğru orantılı olduğu belirlenmiştir.

8. Ulva lactucadan biyogaz üretimi potansiyelinin belirlenmesi amacıyla incelenen biyogaz üretim parametrelerinin (sıcaklık, partikül boyutu, reaktörde kalma süresi ve alg – aşı oranı) istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucunda korelasyon katsayısı 0,942 olan amfirik eşitlik elde edilmiş ve eşitlikteki eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan alg – aşı oranı parametresinin biyogaz verimini en çok etkilediği bulunmuştur. Alg – aşı oranından sonra sırasıyla reaktörde kalma süresi, sıcaklık ve partikül boyutu biyogaz üretimini etkileyen parametreler olarak belirlenmiştir.

9. Alg hammaddesinden biyogaz üretim deneylerinde, biyogaz veriminin sıcaklıkla ve reaktörde kalma süresiyle doğru orantılı; partikül boyutu ve alg-aşı oranıyla ters orantılı olduğu görülmüştür.

10. Deneysel çalışma ve yapılan araştırma sonucunda biyogaz veriminin sıcaklıkla doğru orantılı olduğu; ancak çok yüksek sıcaklıkta metan üreten bakterilerin yapısı bozulacağından biyogaz üretiminin duracağı belirlenmiştir. Çok düşük sıcaklıklarda ise bakterilerin aktive olamadığı belirlenmiştir. Sıcak arttıkça hammaddelerin bozunma hızı artacağından reaktörde kalma süreleri de azalacaktır. Bu nedenle biyogaz üretiminde sıcaklık parametresinin değerinin doğru seçilmesi çok büyük önem taşımaktadır.

11. Yukarıdada belirtildiği üzere, partikül boyutunun biyogaz verimini ters orantılı olarak etkilediği görülmüştür. Partikül boyutunun küçük olması durumunda hidroliz enzimleri substratlara daha kolay bağlanacağından hidroliz aşaması daha hızlı olmaktadır. Bu nedenle biyogaz üretimi daha hızlı ve verimli olmaktadır. Bu nedenle, biyogaz üretimi için kullanılacak hammaddelerin çalışma öncesi özellikle küçük boyutlu hale getirilmesi önem taşımaktadır.

12. Alıkonma süresinin biyogaz verimiyle doğru orantılı olduğu görülmüştür. Biyogaz üretiminin yaklaşık %70-80'inin ilk 15 günük sürede gerçekleştiği belirlenmiştir. 25. günden sonra biyogaz üretiminin %5-7'sinin gerçekleştiği görülmüştür.

13. Aşı – alg oranının biyogaz verimiyle ters orantılı olduğu görülmüştür. Sistemdeki alg miktarı arttığında karıştırma işleminin zorlaştığı ve metan bakterilerinin inhibe olduğu görülmüştür. İnhibisyonun sebebinin alglerin yüksek protein içeriğinden kaynaklı serbest amonyak ve uçucu yağ asitleri olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, biyogaz üretiminde hammadde kaynağına bağlı olarak aşı-hammadde oranının doğru seçilmesi önem taşımaktadır.

14. Laboratuvar ölçekli biyogaz üretiminde elde edilen biyogazın metan içeriği %45,6 olarak hesaplanmıştır. Bulunan değerin literatürdeki sonuçlarla benzer olduğu görülmüş ve algal biyokütlenin biyogaz üretimi için hammadde kaynağı olarak önerilmesinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Çakır, A. T., (2008). Türkiye'nin enerji potansiyeli, dağılımı, izlenilen enerji politikaları ile bu potansiyelin kullanılması ve Türkiye'de enerjinin geleceği, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

[2] Demirbaş, A., (2001). "Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals", Energy Conversion and Management, 42:1357-1378.

[3] DOĞAKA, (2014). "Enerji Sektör Raporu 2014", Doğu Akdeniz Kalkınma Ajansı.

[4] Severoğlu, A., (2010). Katı biyoyakıt üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.

[5] DEK-TMK, (2013). Enerji Raporu 2013, Ankara: DEK-TMK Yayınları.

[6] BP, (2016). Statistical Review of World Energy June 2016, 65th edition.

[7] Özdamar, A. (2001). "Rüzgar Enerjisi ve Rüzgar Türbinlerine Genel Bakış", Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 242-254.

[8] Kara, B., (2012). Çay çalısı ve orman gülünün hızlı pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.

[9] DEK-TMK, (2014). Enerji Raporu 2014, Ankara: DEK-TMK Yayınları.

[10] Kıncay, O., Kutlu, Z., Ağustos, H., Akbulut, U., Açıkgöz, Ö., Vatansever, M. ve Çelikkol, M. F. (2009). "Yenilenebilir Enerji Kaynaklarında Birleşme Eğilimi", Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 27:60-8.

[11] DEK-TMK, (2012). Enerji Raporu 2012, Ankara: DEK-TMK Yayınları.

[12] Akkaya, A. V., Akkaya, E. ve Dağdaş, A. (2002). "Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Çevresel Açıdan Değerlendirilmesi", IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, *1*.

[13] Vural, G., (1994). "Rüzgar Enerjisinin Türkiye'deki ve Dünya'daki Durumu", İzmir, Türkiye VI. Enerji Kongresi, 366-381.

[14] World Energy Council, (2016). World Energy Resources 2016, World Energy Council.

[15] Alpaslan, A., (2001). “Türkiye'de Hidroelektrik Enerjisi”, İzmir, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 182-186.

[16] Öziş, Ü., Baran, T. ve Harmancıoğlu, N., (2009). “Türkiye'de Su Kuvvetlerinden Enerji Üretimi”, İzmir, İzmir Su Kongresi.

[17] Kentli, F., (2000). “Jeotermal Enerjinin Ülkemiz Açısından Değerlendirilmesi”, İstanbul, III. Ulusal temiz Enerji Sempozyumu, 491-500.

[18] Çetin, A., (2014). “Ülkemizin Jeotermal Enerji Kapasitesi ve Yapılabilecekler”, Geleceği Önemseyenler Derneği (Gönder).

[19] Şimşek, Y. E., 2006. C3 Enerji Bitkisi Olan Enginar Saplarının Pirolizi ve Biyoyakıt Üretiminin İncelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[20] Duygu, E. ve Cıstık, İ., (2008). Biyokütle Enerjisi İçin Yetiştiriciliğin Etkileri Konusunda Araştırmalar I. Bilgi Birikimi Işığında Türkiye’deki Eko-Ekolojik Etki Potansiyeli, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.

[21] Özçimen, D., (2007). Çeşitili Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[22] Mutlu, B., (2016). Mikro ve makroalglerin biyochar üretiminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Biyomühendislik Anabilim Dalı, İstanbul.

[23] Koçer, A., 2013. Enerji Bitkilerinden Biyoyakıt Eldesi. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, Biyomühendislik Bölümü, Proje.

[24] Morris, C. ve Pehnt, M., (2012). Energy Transition: The German Energiewende, Berlin: The Heinrich Böll Foundation.

[25] Matthew, R. J., (1989). Biomass For Energy, Biomass Handbook. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publisher, 97-107.

[26] Boztepe, E. ve Karaca, A., (2010). Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Tarımsal Atıklar, Ankara: Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi.

[27] Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çubuk, Y. ve Kurt, R., (2011). “Biyokütlenin Türkiye'de Enerji Üretiminde Değerlendirilmesi”, Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 13(19):63-75.

[28] Yaman, S., (2004). “Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemicals feedstocks”, Energy Conversion and Management, 45.

[29] Çubuk, H. M. ve Heperkan, H. A., (2000). “Orhaneli Linyitinin %5 Biyokütle İlavesinin SO2 Emisyonuna Etkisi”, III. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 451-457.

[30] Karakaş, C., (2013). Bitkisel Atıklardan Karbonizasyon Yoluyla Farklı Kullanım Amaçlı Katı Materyallerin Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[31] Wereko-Brobby, C. Y. ve Hagan, E. B., (1996). Biomass Conversion and Technology, Sussex: John Wiley and Sons.

[32] Özçimen, D., (2013). An Approach to the Characterization of Biochar and Bio-Oil, Renewable Energy for Sustainable Future, iConcept Press, 41-58.

[33] Türe, S., (2001). Biyokütle Enerjisi, Ankara: Tübitak Matbaası.

[34] Van de Weerdhof, M. W. (2010). Modeling the pyrolysis process of biomass particles, Eindhoven University of Technology.

[35] REN21, (2015). Renewables 2015 – Global Status Report, Renewable Energy Policy Network for the 21st Century.

[36] Bridgwater, A., (1990). Biomass pyrolysis technology, London and New York: Elsevier Applied. Sci.

[37] Üçgül, İ. ve Akgül, G., (2010). "Biyokütle Teknolojisi", Yerakum Dergi, 1:3-11.

[38] Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M. ve Negro, M. J. (2010). "Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review", Bioresource technology, 101(13):4851-4861.

[39] Hagen, M. ve Polman, E., (2001)." Adding gas from biomass to the gas grid", GasTec NV, XVII(4):99-412.

[40] Bridgwater, A. ve Peacocke, G., (2000). "Fast pyrolysis process for biomass", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4:1-73.

[41] McKendry, P., (2002). "Energy Production From Biomass: Conversion Technologies", Bioresource Technology, 83:47-54.

[42] Bridgwater, A., (1989). Pyrolysis technologies and costs, Energy From Biomass 4. London: Elsevier Appl. Sci.

[43] Wiens, J., Fargione, J. ve Hill, J. (2011). "Biofuels and biodiversity" Ecological Applications, 21(4):1085-1095.

[44] Tilman, D., Socolow, R., Foley, J. A., Hill, J., Larson, E., Lynd, L., Pacala, S., Reilly, J., Searchinger, T., Somerville, C. ve Williams, R. (2009). "Beneficial biofuels—the food, energy, and environment trilemma", Science, 325(5938):270-271.

[45] Webb, A. ve Coates, D. (2012). "Biofuels and biodiversity", CBD technical series, 65-69.

[46] Cherubini, F., Jungmeier, G., Wellisch, M., Willke, T., Skiadas, I., Van Ree, R. ve de Jong, E. (2009). "Toward a common classification approach for biorefinery systems", Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 3(5):534-546.

[47] Özçimen, D., İnan, B., Akış, S. ve Koçer, A. T. (2015). "Utilization Alternatives of Algal Wastes for Solid Algal Products", In Algal Biorefineries, Springer International Publishing, 393-418

[48] Krull, E., (2010). Biochar, Australia: CSIRO Land and Water.

[49] Gouveia, L. (2011). Microalgae as a Feedstock for Biofuels, In Microalgae as a Feedstock for Biofuels. Springer Berlin Heidelberg.

[50] Özçimen, D. ve Yücel, S. (2011). Novel methods in biodiesel production, INTECH Open Access Publisher.

[51] Abbasi, T., Tauseef, S. M. ve Abbasi, S. A. (2011). Biogas energy (Vol. 2), Springer Science & Business Media.

[52] Kavacık, B., (2007). Peynir altı suyu ve gübre karışımının kofermantasyonu ile biyogaz üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Samsun.

[53] Gül, A., (2014). Sebze ve meyve atıklarının biyogaz üretim potansiyelinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

[54] Selimoğlu, G., (2008). Büyükbaş hayvan dışkısından biyogaz üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

[55] Lusk, P. ve Wiselogel, A. E. (1998). Methane recovery from animal manures: the current opportunities casebook (Vol. 3), Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory.

[56] Wellinger, A., Murphy, J. D. ve Baxter, D. (Eds.). (2013). The biogas handbook: science, production and applications, Elsevier.

[57] Mudhoo, A. (Ed.). (2012). Biogas production: pretreatment methods in anaerobic digestion, John Wiley & Sons.

[58] Herrmann, C., Kalita, N., Wall, D., Xia, A. ve Murphy, J. D. (2016). "Optimised biogas production from microalgae through co-digestion with carbon-rich co-substrates", Bioresource technology, 214:328-337.

[59] Wang, M. ve Park, C. (2015). "Investigation of anaerobic digestion of *Chlorella sp.* and *Micractinium sp*. grown in high-nitrogen wastewater and their co-digestion with waste activated sludge", Biomass and Bioenergy, 80:30-37.

[60] Hoek, V., Mann, D. ve Jahns, H., (1995). "Algae an Introduction to Phycology", Cambridge University Press, 623.

[61] İrkin, L., (2009). Çanakkale Boğazında yayılış gösteren bazı makroalglerin kimyasal kompozisyonun araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Onsekiz Mart Üniversitesi Biyoloji Anabilim Dalı, Çanakkale.

[62] Bird, M. I., Wurster, C. M., de Paula Silva, P. H., Bass, A. M. ve De Nys, R. (2011). "Algal biochar–production and properties", Bioresource Technology, 102(2):1886-1891.

[63] Doty, M.S. (1973). "Farming the red seaweed, *Eucheumafor carrageenans*", Micronesica.

[64] Alvarado-Morales, M., Boldrin, A., Karakashev, D. B., Holdt, S. L., Angelidaki, I. ve Astrup, T. (2013). "Life cycle assessment of biofuel production from brown seaweed in Nordic conditions", Bioresource technology, *129*:92-99.

[65] Olgunoğlu, M. P., (2008). İskenderun Körfezi kırsalındaki bazı makroalg türleri ve çökelinde ağır metal birikimlerinin mevsimsel değişimi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Su Bilimleri Anabilim Dalı, Adana.

[66] Mata, T., Martins, A. ve Caetano, N., (2010). "Microalgae for biodiesel production and other applications: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14:217-232.

[67] Sayaner, O., (2013). Mikroalg yetiştiriciliği yoluyla baca gazı kaynaklı karbondioksit azaltımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul.

[68] Önal, T., (2010). Bazı mikroalglerin yağ içeriğine etki eden faktörlerin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Biyomühendislik Anabilim Dalı, İzmir.

[69] Özçimen, D., İnan, B., Koçer, A. T. ve Reyimu, Z. (2016). Sustainable Biorefinery Design for Algal Biofuel Production, Biofuels: Production and Future Perspectives, 431.

[70] Climatetechwiki, Open Pond http://www.climatetechwiki.org/technology/ algae, 01 Şubat 2017.

[71] Gikonyo, B. (Ed.). (2013). Advances in biofuel production: algae and aquatic plants, Apple Academic Press.

[72] Sukatar, A., (2002). Alg Kültür Yöntemleri, Ege Üni. Fen Fak. Kitapları, Cilt 184.

[73] Richmond, A., (2004). Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology, Blackwell Publishing Ltd.

[74] Karray, R., Karray, F., Loukil, S., Mhiri, N. ve Sayadi, S. (2016). "Anaerobic co-digestion of Tunisian green macroalgae *Ulva rigida* with sugar industry wastewater for biogas and methane production enhancement" Waste Management.

[75] Caporgno, M. P., Trobajo, R., Caiola, N., Ibáñez, C., Fabregat, A. ve Bengoa, C. (2015). "Biogas production from sewage sludge and microalgae co-digestion under mesophilic and thermophilic conditions" Renewable Energy, 75:374-380.

[76] Li, Y., Gao, M., Hua, D., Zhang, J., Zhao, Y., Mu, H., Xu, H., Liang, X., Jin, F. ve Zhang, X. (2015). "One-stage and two-stage anaerobic digestion of lipid-extracted algae", Annals of microbiology, 65(3):1465-1471.

[77] El-Mashad, H. M. (2015). "Biomethane and ethanol production potential of *Spirulina platensis* algae and enzymatically saccharified switchgrass", Biochemical Engineering Journal, 93:119-127.

[78] Calicioglu, O. ve Demirer, G. N. (2015). “Integrated nutrient removal and biogas production by *Chlorella vulgaris* cultures”, Journal of Renewable and Sustainable Energy, 7(3):033123.

[79] Allen, E., Wall, D. M., Herrmann, C. ve Murphy, J. D. (2014). “Investigation of the optimal percentage of green seaweed that may be co-digested with dairy slurry to produce gaseous biofuel”, Bioresource technology, *170*:436-444.

[80] Olsson, J., Feng, X. M., Ascue, J., Gentili, F. G., Shabiimam, M. A., Nehrenheim, E. ve Thorin, E. (2014). “Co-digestion of cultivated microalgae and sewage sludge from municipal waste water treatment”, Bioresource technology, 171:203-210.

[81] Tran, K. C., Martin, J. M., Heaven, S., Banks, C. J., Fernandez, F. A. ve Grima, E. M. (2014). “Cultivation and anaerobic digestion of *Scenedesmus spp*. grown in a pilot-scale open raceway”, Algal Research, 5:95-102.

[82] Karray, R., Hamza, M. ve Sayadi, S. (2015). “Evaluation of ultrasonic, acid, thermo-alkaline and enzymatic pre-treatments on anaerobic digestion of *Ulva rigida* for biogas production”, Bioresource technology, *187*:205-213.

[83] Passos, F., Astals, S. ve Ferrer, I. (2014). “Anaerobic digestion of microalgal biomass after ultrasound pretreatment”, Waste management, 34(11):2098-2103.

[84] Allen, E., Browne, J., Hynes, S. ve Murphy, J. D. (2013). “The potential of algae blooms to produce renewable gaseous fuel”, Waste management, 33(11):2425-2433.

[85] Zhong, W., Chi, L., Luo, Y., Zhang, Z., Zhang, Z. ve Wu, W. M. (2013). “Enhanced methane production from Taihu Lake blue algae by anaerobic co-digestion with corn straw in continuous feed digesters”, Bioresource technology, 134:264-270.

[86] Wang, M., Sahu, A.K., Rusten, B. ve Park, C. (2013). “Anaerobic co-digestion of microalgae *Chlorella sp*. and waste activated sludge”, Bioresource Technology, 142:585-590.

[87] Migliore, G., Alisi, C., Sprocati, A. R., Massi, E., Ciccoli, R., Lenzi, M., Wang, A. ve Cremisini, C. (2012). “Anaerobic digestion of macroalgal biomass and sediments sourced from the Orbetello lagoon, Italy”, Biomass and Bioenergy, 42:69-77.

[88] Jard, G., Jackowiak, D., Carrère, H., Delgenes, J. P., Torrijos, M., Steyer, J. P. ve Dumas, C. (2012). “Batch and semi-continuous anaerobic digestion of *Palmaria palmata*: comparison with *Saccharina latissima* and inhibition studies”, Chemical Engineering Journal, 209:513-519.

[89] Costa, J. C., Gonçalves, P. R., Nobre, A. ve Alves, M. M. (2012). “Biomethanation potential of macroalgae *Ulva spp*. and *Gracilaria spp*. and in co-digestion with waste activated sludge”, Bioresource technology, 114:320-326.

[90] Bruhn, A., Dahl, J., Nielsen, H. B., Nikolaisen, L., Rasmussen, M. B., Markager, S., Olesen, B., Arias, C. ve Jensen, P. D. (2011). “Bioenergy potential of *Ulva*

lactuca: biomass yield, methane production and combustion", Bioresource Technology, 102(3):2595-2604.

[91] Dębowski, M., Zieliński, M., Grala, A. ve Dudek, M. (2013). "Algae biomass as an alternative substrate in biogas production technologies—review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, *27*:596-604.

[92] Ajeej, A., Thanikal, J. V., Narayanan, C. M. Ve Kumar, R. S. (2015). "An overview of bio augmentation of methane by anaerobic co-digestion of municipal sludge along with microalgae and waste paper", Renewable and Sustainable Energy Reviews, *50*:270-276

[93] Ward, A. J., Lewis, D. M. ve Green, F. B. (2014). "Anaerobic digestion of algae biomass: a review" Algal Research, 5:204-214.

[94] Montingelli, M. E., Tedesco, S. ve Olabi, A. G. (2015). "Biogas production from algal biomass: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 43:961-972.

[95] Chen, H., Zhou, D., Luo, G., Zhang, S. ve Chen, J. (2015). "Macroalgae for biofuels production: Progress and perspectives", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 47:427-437.

[96] Lu F., Shao L. ve He P., (2013). "Bacterial bioaugmentation for improving methane and hydrogen production from microalgae", Biotechnology for biofuels 6(1):92

[97] Buxy S., Diltz R. ve Pullammanappallil P., (2013). "Biogasification of marine algae *Nannochloropsis oculata*", Ceram. Trans. 239:6–67.

[98] Inglesby A.E. ve Fisher A.C., (2012). "Enhanced methane yields from anaerobic digestion of *Arthrospira maxima* biomass in an advanced flow-through reactor with an intergrated recirculation loop microbial fuel cell", Energy Environmental Science, 5:7996–8006.

[99] Polakovičová, G., Kušnír, P., Nagyová, S. ve Mikulec, J. (2012). "Process integration of algae production and anaerobic digestion", In 15th international conference on process integration, modelling and (Vol. 29).

[100] Shuchuan, P., Chenghu, H., Jin, W., TianHu, C., XiaoMeng, L. ve ZhengBo, Y. (2012). "Performance of anaerobic co-digestion of corn straw and algae biomass from lake Chaohu", Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 28(15):173-178.

[101] Park S. ve Li Y., (2012). "Evaluation of methane production and macronutrient degradation in the anaerobic co-digestion of algae residue and lipid waste", Bioresource Technology, 111:42–48.

[102] Zamalloa C., Vrieze J.D., Boon N. Ve Verstraete W., (2012). "Anaerobic digestibility of marine microalgae *Phaeodactylum tricornutumin* a lab-scale anaerobic membrane bioreactor", Bioenergy Biofuels 93:859–869.

[103] González-Fernández, C., Sialve, B., Bernet, N. ve Steyer, J. P. (2012). "Thermal pretreatment to improve methane production of *Scenedesmus* biomass" Biomass and bioenergy, 40:105-111.

[104] Yang, Z., Guo, R., Xu, X., Fan, X. ve Luo, S. (2011). "Hydrogen and methane production from lipid-extracted microalgal biomass residues", International journal of hydrogen energy, 36(5):3465-3470.

[105] Lakaniemi, A. M., Hulatt, C. J., Thomas, D. N., Tuovinen, O. H. ve Puhakka, J. A. (2011). "Biogenic hydrogen and methane production from *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella tertiolecta* biomass", Biotechnology for biofuels, 4(1):34.

[106] Zeng, S., Yuan, X., Shi, X. ve Qiu, Y. (2010). "Effect of inoculum/substrate ratio on methane yield and orthophosphate release from anaerobic digestion of *Microcystis spp*.", Journal of Hazardous Materials, 178(1):89-93.

[107] Ras, M., Lardon, L., Bruno, S., Bernet, N. ve Steyer, J. P. (2011). "Experimental study on a coupled process of production and anaerobic digestion of *Chlorella vulgaris*", Bioresource Technology, 102(1):200-206.

[108] Mussgnug, J. H., Klassen, V., Schlüter, A. ve Kruse, O. (2010). "Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept" Journal of biotechnology, 150(1):51-56.

[109] Converti, A., Oliveira, R. P. S., Torres, B. R., Lodi, A. ve Zilli, M. (2009). "Biogas production and valorization by means of a two-step biological process", Bioresource technology, 1*00*(23):5771-5776.

[110] De Schamphelaire, L. ve Verstraete, W. (2009). "Revival of the biological sunlight-to-biogas energy conversion system", Biotechnology and Bioengineering, 103(2):296-304.

[111] Costa, J. A. V., Santana, F. B., da Rosa Andrade, M., Lima, M. B. ve Franck, D. T. (2008). "Microalga biomass and biomethane production in the south of Brazil", Journal of Biotechnology, 136:430.

[112] Vergara-Fernández, A., Vargas, G., Alarcón, N. ve Velasco, A. (2008). "Evaluation of marine algae as a source of biogas in a two-stage anaerobic reactor system", Biomass and Bioenergy, *32*(4):338-344.

[113] Yen, H. W. ve Brune, D. E. (2007). "Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane", Bioresource technology, 98(1):130-134.

[114] Rui, X., Pay, E., Tianrong, G., Fang, Y. ve Wudi, Z. (2008). "The potential of blue-green algae for producing methane in biogas fermentation", In Proceedings of ISES World Congress 2007 (Vol. I–Vol. V). Springer Berlin Heidelberg, 2426-2429.

[115] Hernández, E. S. ve Córdoba, L. T. (1993). "Anaerobic digestion of *Chlorella vulgaris* for energy production", Resources, conservation and recycling, *9*(1-2):127-132.

[116] Ramamoorthy, S. ve Sulochana, N. (1989). "Enhancement of biogas production using algae", Current science, 58(11):646-647.

[117] Varel, V. H., Chen, T. H. ve Hashimoto, A. G. (1988). "Thermophilic and mesophilic methane production from anaerobic degradation of the cyanobacterium *Spirulina maxima*", Resources, conservation and recycling, 1(1):19-26.

[118] Chen, P. H. (1987). "Factors influencing methane fermentation of micro-algae", California Univ., Berkeley (USA).

[119] Samson, R. ve Leduyt, A. (1986). "Detailed study of anaerobic digestion of *Spirulina maxima* algal biomass", Biotechnology and bioengineering, 28(7):1014-1023.

[120] Legros, A., Asinari di San Marzano, C. M., Naveau, H. P. ve Nyns, E. J. (1983). "Fermentation profiles in bioconversions", Biotechnology Letters, 5(1):7-12.

[121] Golueke, C. G. ve Oswald, W. J. (1959). "Biological conversion of light energy to the chemical energy of methane", Applied microbiology, *7*(4):219-227.

[122] Golueke, C. G., Oswald, W. J. ve Gotaas, H. B. (1957). "Anaerobic digestion of algae", Applied microbiology, *5*(1):47.

[123] Vehapi, M., (2016). Makro ve Mikroalglerin Antimikrobiyal ve Antioksidan Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Biyomühendislik Anabilim Dalı, İstanbul.

[124] APHA-AWWA-WPCF. (1981). "Standard methods for the examination of water and wastewater", APHA American Public Health Association.

[125] DuBois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. T. ve Smith, F. (1956). "Colorimetric method for determination of sugars and related substances", Analytical chemistry, 28:350-356.

[126] Soxhlet, F. (1879). "Die gewichtsaiialytische Bestimmung des Milchfettes; von".

[127] Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L. ve Randall, R. J. (1951). "Protein measurement with the Folin phenol reagent", Journal of Biologycal Chemistry, 193(1):265-275.

[128] ASTM E871 (2006). "Direct moisture content measurament of wood and woodbase materials", Annual Book of ASTM Standarts.

[129] ASTM E872 (2013). "Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels", Annual Book of ASTM Standarts .

[130] ASTM-E 1755 (2007). "Ash in biomass", Annual Book of ASTM Standarts.

[131] Öztay, D., (2016). Nanopartiküllerin Mikroalgal Büyüme Üzerine Olan Etkilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Biyomühendislik Anabilim Dalı, İstanbul.

[132] García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G. ve Bueno, J. L. (2013). "Biomass proximate analysis using thermogravimetry", Bioresource Technology, 139:1-4.

[133] Bilgili, M. S., Demir, A. ve Varank, G. (2009). "Evaluation and modeling of biochemical methane potential (BMP) of landfilled solid waste: a pilot scale study", Bioresource technology, 100(21):4976-4980.

[134] Aktar S., (2012) *Ulva lactuca* bitkisinin morfolojisi ve fenolik bileşiklerinin stabilitesi üzerine araştırmalar, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Farmasötik Botanik Anabilim Dalı, İzmir.

[135] Singh, S. K., Bansal A., Jha M. K. ve Jain R., (2012). "Production of Biodiesel From Wastewater Grown *Chlorella Minutissima*", Dr. B. R. Ambedkar National Institute of Technology Department of Chemical Engineering, Jalandhar.

[136] Ross, A. B., Jones, J. M., Kubacki, M. L. ve Bridgeman, T. (2008). "Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour", Bioresource technology, 99(14):6494-6504.

[137] Felix, N. ve Brindo, R. A. (2014). "Evaluation of raw and fermented seaweed, *Ulva lactuca* as feed ingredient in giant freshwater prawn *Macrobrachium rosenbergi*i", International Journal of Fish Aquatic Studies, 1:199-204.

[138] Agrawal, A. ve Chakraborty, S. (2013). "A kinetic study of pyrolysis and combustion of microalgae *Chlorella vulgaris* using thermo-gravimetric analysis", Bioresource technology, 128:72-80.

[139] Rizzo, A. M., Prussi, M., Bettucci, L., Libelli, I. M. ve Chiaramonti, D. (2013). "Characterization of microalga *Chlorella* as a fuel and its thermogravimetric behavior", Applied energy, 102:24-31.

[140] Miao, X., Wu, Q. & Yang, C., (2004). "Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71:855-863.

[141] Chaiwong, K., Kiatsiriroat, T., Vorayos, N. & Thararax, C., 2012. "Biochar production from freshwater algae by slow pyrolysis", Maejo International Journal of Science Technologies, 6:186-195.

[142] Kim, S. S., Ly, H. V., Kim, J., Choi, J. H. ve Woo, H. C. (2013). "Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of alga *Sagarssum sp*. biomass", Bioresource technology, *139*:242-248.

[143] Watanabe, H., Li, D., Nakagawa, Y., Tomishige, K., Kaya, K. ve Watanabe, M.M. (2014). "Characterization of oil-extracted residue biomass of *Botryococcus braunii* as a biofuel feedstock and its pyrolytic behavior", Applied Energy, *132*:475-484.

[144] Ponnuswamy, I., Madhavan, S. ve Shabudeen, S. (2013). "Isolation and characterization of green microalgae for carbon sequestration, waste water treatment and bio-fuel production", International Journal of Bio-Science Bio-Technology, 5(2):17-25.

[145] Radhika, D. ve Mohaideen, A. (2015). "Fourier Transform Infrared Analysis of *Ulva lactuca* and *Gracilaria corticata* and Their Effect on Antibacterial Activity", Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research, 8(2):209-212.

[146] Gibbons, G. F., Goad, L. J. ve Goodwin, T. W. (1968). "The identification of 28-isofucosterol in the marine green algae *Enteromorpha intestinalis* and *Ulva lactuca*", Phytochemistry, 7(6):983-988.

[147] Dilna, S. V., Surya, H., Aswathy, R. G., Varsha, K. K., Sakthikumar, D. N., Pandey, A. ve Nampoothiri, K. M. (2015). "Characterization of an exopolysaccharide with potential health-benefit properties from a probiotic *Lactobacillus plantarum* RJF 4", LWT-Food Science and Technology, 64(2):1179-1186.

[148] Briand, X. ve Morand, P. (1997). "Anaerobic digestion of *Ulva sp.* 1. Relationship between *Ulva* composition and methanisation", Journal of Applied Phycology, 9(6):511.

[149] Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J. ve Dewil, R. (2008). "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge", Progress in energy and combustion science, 34(6):755-781.

[150] Hajji, A. ve Rhachi, M. (2013). "The influence of particle size on the performance of anaerobic digestion of municipal solid waste", Energy Procedia, 36:515-520.

[151] Chen, Y., Cheng, J. J. ve Creamer, K. S. (2008). "Inhibition of anaerobic digestion process: a review" Bioresource technology, 99(10):4044-4064.

[152] Sitompul, J. P., Bayu, A., Soerawidjaja, T. H. ve Lee, H. W. (2012). "Studies of biogas productian from green seaweeds", Journal of Enveronment and Bioenergy, 3(3):132-144.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	: Anıl Tevfik KOÇER
Doğum Tarihi ve Yeri	: 10.03.1992 Yozgat
Yabancı Dili	: İngilizce
E-posta	:anilkocer66@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Biyomühendislik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2017
Lisans	Biyomühendislik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lise	Fen Bilimleri	Vali Muammer Güler A.Ö.L	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2013	Alvimedica Tıbbi Ürünler San. ve Dış Tic. A.Ş	Stajyer
2012	Yozgat Devlet Hastanesi Mikrobiyoloji Laboratuvarı	Stajyer

YAYINLARI

Bildiri

1. Öztay D., **Koçer A.T.,** Özçimen D., "TiO_2 ve Ag Nanopartiküllerin Mikroalgal Büyüme Kinetiği Üzerine Olan Etkilerinin Araştırılması" 5. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul-Türkiye, 9-10 Mart 2017 (tam metin)

2. **Koçer A.T.,** Özçimen D., Balkanlı N.E., "Investigation of Biogas Production from Oil-extracted *Chlorella minutissima* Microalgae" 2nd International Conference on Energy Systems (ICES-2016), Istanbul, Turkey, 21-23 December 2016 (tam metin)

3. **Koçer A.T.,** Özçimen D., "Enhanced Biogas Production from Algal Biomass Digestion Using Different Pre-treatment Methods" 2nd International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS 2016), Sarajevo-Bosnia and Herzegovina, 24-28 May 2016 (özet)

4. Mutlu B., **Koçer A.T.,** Özçimen D., "A Comparative Study on Biochar Production from Algal Species" 2nd International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS 2016), Sarajevo-Bosnia and Herzegovina, 24-28 May 2016 (özet)

5. Kaptan S., **Koçer A.T.,** Özçimen D., Yılmaz M.T., "Novel Exopolysaccharide (EPS) Source: Microalgae" 2nd International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS 2016), Sarajevo-Bosnia and Herzegovina, 24-28 May 2016 (özet)

6. **Koçer A.T.,** Özçimen D., Bilgili M.S. *"Biochemical Methane Production from Anaerobic Co-Digestion of the Macroalgal Waste Ulva Lactuca"* Eurasia Waste Management Symposium, Istanbul-Turkey, 2-4 May 2016 (tam metin)

7. **Koçer A.T.,** Özçimen D., Mutlu B. *"Investigation of Carbonization Parameters Effects on Yield of Biochar from Macroalgal Wastes"* Eurasia Waste Management Symposium, Istanbul-Turkey, 2-4 May 2016 (tam metin)

8. Reyimu Z., Özçimen D., **Koçer A.T.**, İnan B. "A Study of the Effects of Municipal Wastewater on the Growth of Marine Microalgae Nannochloropsis Oculata and Tetraselmis Suecica" Eurasia Waste Management Symposium, Istanbul-Turkey, 2-4 May 2016 (tam metin)

9. Öztay D., Özçimen D., **Koçer A.T**., İnan B., Balkanlı N.E. "*Nanoparticles Usage as an Innovative Approach for Inducing Lipid Production of Microalgal Cells*" 107th AOCS 2016, Salt Lake City-Utah-USA, 1-4 May 2016 (özet)

10. Özçimen D., İnan B., **Koçer A.T.**, Balkanlı N.E. "*Usage of Microalgal Fatty Acids for Biopharmaceutical Drugs"* 107th AOCS 2016, Salt Lake City-Utah-USA, 1-4 May 2016 (özet)

11. Özçimen D., İnan B., **Koçer A.T.** "*Microalgal Biodiesel Production from Chlorella vulgaris"* 13TH EUROFED LIPID, Florence - Italy, 27-30 September 2015 (özet)

12. **Koçer A.T.,** Özçimen D., İnan B., Mutlu B., Reyimu Z., Balkanlı N.E. *"Utilization of Macroalgae via Thermochemical Process for Biochar Production***"** ISITES2015, Valencia -Spain, 3-5 June 2015 (tam metin)

13. Özçimen D., İnan B, **Koçer A.T.,** Balkan N.E. "*Biodiesel Production from Oils of C. vulgaris and N. oculata Cultivated with Different Media Additives and Wastewater Sources"* 106th AOCS 2015, Orlando-Florida-USA, 3-6 May 2015 (özet)

14. Özçimen D., **Koçer A.T.**, Akış S., İnan B. *"Investigation of the Biochar Production Potential from Algae*" BIO ENG'14 Bioengineering Conference, İstanbul – Turkey, November 2014 (tam metin)

15. Demirer B.Ö., Özçimen D., Vehapi M., Karakaş C.Y., İnan B., Akış S., **Koçer A.T.,** Şerbetçioğlu B. "*Effect of Different Growth Parameters on Cell Proliferation of Chlorella vulgaris"* BIO ENG'14 Bioengineering Conference, İstanbul – Turkey, November 2014 (özet)

16. Özçimen D., Vehapi M., Karakaş C.Y., Demirer B.Ö., İnan B., Akış S., **Koçer A.T.,** Rehim Z. "*Investigation of Growth Kinetics of Nannochloropsis, Isochrysis and Tetraselmis sp."* BIO ENG'14 Bioengineering Conference, İstanbul – Turkey, November 2014 (özet)

Kitap

1. Özçimen D., İnan B., **Koçer A.T.,** Reyimu Z. 2015 "*Sustainable Design and Synthesis of Algal Biorefinery for Biofuel Production*" Biofuels: Production and Future Perspectives. Taylor & Francis

2. Özçimen D., İnan B., Akış S., **Koçer A.T**. , 2014 "*Utilization Alternatives of Algal Wastes for Solid Algal Products*". Algal Biorefinery Volume 2. pp 393-418. Springer

Proje

1. Mikroalgal Ekzopolisakkaritlerin Sütlü Tatlılar Endüstrisinde Kullanımı ve Biyoaktif, Reolojik ve Teknolojik Özelliklerinin Belirlenmesi, TAGEM, 2015 - 2017, Görevi: Araştırmacı

2. Alglerden Biyogaz Üretim Potansiyelinin Araştırılması, YTÜ-YÜLAP, 2016 - 2017, Görevi: Araştırmacı

3. Farklı Atık Su Kaynakları Kullanılarak Yeni Ve Etkin Mikroalg Yetiştirme Sistemi Tasarımı Ve Biyoyakıt Üretimi, İSTKA, 2014 - 2015, Görevi: Araştırmacı