



Mikroalglerle Biyogaz Çamurunun Arıtımı

Aydın Kaan Töre^{1*}, Mustafa Işık¹

¹ Çevre Mühendisliği Bölümü, Aksaray Üniversitesi, Türkiye

E-Posta: kaan1905subat@gmail.com, mustafaisik55@hotmail.com

Gönderim 16.06.2019; Kabul 30.12.2019

Özet: Küresel ısınma, bugün dünyada endişe veren sorun haline gelmiştir. Küresel iklim değişikliğinin temel kaynağı insan faaliyetleri için ihtiyaç duyulan enerjiyi sağlayan fosil yakıtlardan açığa çıkan sera gazlarının artan miktarlarıdır. Bilim adamları, sera gazlarının azaltılması yoluyla küresel ısınmaya çözüm bulmaya çalışmaktadır. Biyodizel, biyoetanol ve biyogaz gibi biyoyakıtlar çevre dostu bir yakıt kaynağı olarak düşünülmüş, günümüzde kullanılmaya başlanmış ve yakın gelecekte de yaygın olarak kullanılması hedeflenmektedir. Anaerobik prosesler sırasında oluşan digestate olarak da bilinen biyogaz çamuru önemli oranda besi elementi içermektedir. Son yıllarda, biyogaz çamurunun arıtılması ve algal biyokütle üretmek için mikroalg bazlı teknoloji ile anaerobik olarak arıtılmış atık suların besin elementleri gideren birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Mikroalgler, besi elementlerince zengin atık suların çoğaltıldığında, mikroalglerin büyümesi için bir besin kaynağı sağlanmış olur. Sonuç olarak, üretilen biyokütle, biyoyakıt üretiminde kullanılabilir. Ayrıca, özellikle azot ve fosfor başta olmak üzere içerdiği kirleticiler ile yeraltı ve yüzey su kaynaklarını kirletme potansiyeline sahip olan biyogaz çamuru bu yolla arıtılabilir. Bu çalışmada, biyogaz çamuru ve onunun mikroalg kültürleri ile arıtılması ile ilgili literatür, su kirliliği ilgili biyogaz çamuru yönetimine ve biyoyakıt için biyokütle üretimi dikkate alınarak gözden geçirilmiştir. **Anahtar Kelimeler:** Biyogaz çamuru, Biyokütle üretimi, Enerji, Mikroalg, Arıtım, Su kirliliği

Treatment of Biogas Slurry by Microalgae

Received 16.06.2019; Accepted 30.12.2019

Abstract: Global warming has become a current issue of concern in the world today. The main source of global climate change is the increasing amount of greenhouse gases released from fossil fuels that provide the energy needed for human activities. Scientists are seeking to find solutions to global warming through the mitigation of the greenhouse gases. Biofuels such as biodiesel, bioethanol and biogas have been considered as an environmentally friendly fuel source, are now being used and are intended to be widely used in the near future. Biogas slurry, also known as digestate during anaerobic processes, contains a significant proportion of nutrients. In recent years, numerous studies have been performed to treat biogas slurry, and to produce algal biomass, by removing nutrient from anaerobic effluents by microalgae-based technology. When micro algae are cultured in nutrient-rich effluents, this provides a source of food for the growth of microalgae. As a result, the produced biomass can be used for biofuel production. Furthermore, the biogas slurry with contaminants especially with nitrogen and phosphorus, which has the potential to contaminate underground and surface water resources can be treated by this way. In this study, the literature on biogas slurry and treatment of it's by microalgae cultures have been reviewed taking into account the management of biogas slurry for water pollution and biomass production for biofuel.

Key Words: Biogas slurry, Biomass production, Microalgae, Treatment, Water pollution

GİRİŞ

Dünya nüfusunun giderek artması, insanoğlunun temel ihtiyaçlarının yeterli ve istenilen düzeyde üretilmesi zorunluluğuna sebep olmaktadır. Hızla gelişen teknoloji insanoğlunun yaşam standartlarını iyileştirip, yaşamasını kolaylaştırırken kişi başına düşen enerji tüketimi de artmaktadır. Bu durum doğal olarak dünyada enerji üretiminin artmasına neden olmaktadır. Enerji tüketimindeki bu artış Dünya'da çevreyi kirleten ve zarar veren faaliyetlerin daha fazla ortaya çıkmasına sebep olmaya başlamıştır. Antropojenik bu faaliyetler sonucunda günümüz küresel çevre problemlerinden en önemlisi küresel ısınma ve iklim değişikliği problemi ortaya çıkmıştır. Dünyadaki giderek artan küresel ısınma ve tahrip edilen doğal dengenin dünya üzerinde başta iklimler ve sıcaklık değişiklikleri olarak kendini göstermesi ve fosil kökenli enerji kaynaklarının yakın bir gelecekte tükenecek duruma gelmesi sebebiyle bilim adamlarını fosil kökenli enerji kaynaklarının daha verimli olarak kullanılması konusundaki çalışmalarına

*İlgili E-posta/Corresponding E-mail: kaan1905subat@gmail.com

Bu çalışma ISESER 2019'da sözlü bildiri olarak sunulmuştur. (25-27 Mayıs 2019, Konya)

yönelmiştir. Bu nedenle ülkeler temiz enerji üretme yollarını aramaya başlamışlardır. Küresel ısınmayı engellemek veya azaltmak için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması giderek yaygınlaşmaktadır. Bu alternatif enerji kaynakları olarak kabul edilen yenilenebilir enerji kaynakları sırasıyla güneş, rüzgâr, doğal gaz, jeotermal, hidroelektrik ve biyogazdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından bir tanesi günümüzde kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşan biyogaz enerjisidir. Biyogaz renksiz, kokusuz, temiz ve ısı değeri yüksek, bileşimde %60-65 oranında CH₄ (metan), %35-40 oranında CO₂ (karbondioksit), %5-10 oranında H₂O (su), %0-1 oranında O₂ (oksijen) ve %0,0005-2 oranında H₂S (hidrojen sülfür) yer alır ^[1,2].

Biyogaz tesisinde anaerobik bozulma sonucu oluşan biyogaz çamuru yüksek derecede kirli atık sudur. Biyogaz çamuru içinde gerekli tüm besin maddelerini (nütrientleri) içerdiğinden herhangi bir canlılığın gelişmesi için uygun şartları barındırır. Bu bileşikler kirletici kaynağı olarak görülen biyogaz çamurunun içerisinde yer aldığından algler için temel besin kaynağı oluşturmaktadır. Bu nedenle, biyogaz çamuru ortamına adapte olabilen ve yerel koşullarda sağlam bir büyüme gösterebilen en uygun mikroalgal türlerini taramak önemlidir ^[3]. Mikroalgal biyokütle, biyodizel, biyohidrojen, biyometan, biyo-yağ, biyo-ham petrol gibi çeşitli termal ve biyokimyasal dönüşüm yolları ile işlenebilen lipidlerin, karbonhidratların ve proteinlerin çeşitlendirilmiş biyokimyasal içeriği ile gelecek vadeden bir hammadde olarak önerilmektedir ^[4,5].

Anaerobik çürütme sadece biyogaz üretmez aynı zamanda biyogaz çamuru (biogas slurry or digestate) da üretir. Biyogaz çamurunun tarımsal uygulamalarda anaerobik reaktörün çıkışındaki biyogaz çamurunda mevcut kullanılabilir önemli miktarlarda nütrient olması nedeniyle organik gübre veya toprak iyileştirici/şartlandırıcı olarak kullanımı oldukça iyi bilinen ve tavsiye edilen uygulamalardan bir tanesidir ^[6]. Değişik ülkelerde bu uygulama yaygın olarak yapılmakta ve teşvik edilmektedir ^[7]. Toprağa uygulama bazı ülkelerde yeraltı suyu kirliliğine neden olması nedeni ile sınırlandırılmış bir uygulama olduğundan biyogaz çamurunda anaerobik çürütme işlemi sonucu içerdiği kimyasal bileşimi nedeni ile daha ileri arıtma ihtiyacı bulunmaktadır. Biyogaz çamurunun elemental bileşimi mikroalg kültürlerinin nütrient ihtiyacını karşılayabildiği için mikroalg üretimi için nütrientce zengin bir kaynak olarak hizmet edebilir ^[3].

Anaerobik çürütme sonucu oluşan biyogaz çamuru önemli miktarlarda azot ve fosfor yükleri içermektedir. Bu çıktıkların toprağa uygulanması ya da deşarj edilmesi sonucu potansiyel yüzeysel akış ve ötrofikasyonun önüne geçilebilmesi için mikroalgler kullanarak biyogaz çamurunu arıtımı son yıllarda literatüre girmiş, bu konu ile ilgili çalışma sayısı oldukça fazladır [3]. Mikroalg hücreleri ile azot ve fosforun alg gelişimi esnasında biyokütleyle asimilasyonu N ve P giderimi olarak çok iyi bilinmekte ve çalışılmaktadır ^[8-10].

Mikroalglerle gerçekleştirilen arıtım çalışmaları son yıllarda önem kazanmıştır. Bu konuda literatürde bildirilen çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ancak biyogaz çamurunun mikroalglerle arıtımıyla ilgili yapılmış çalışmalar literatürde sınırlı sayıda bulunmaktadır. Yapılmış olan çalışmaların genelinde spesifik mikroalg türleri kullanılmıştır. Çalışmalarda her mikroalg türünün kendine özgü veriminin yanı sıra elde edilen biyokütlerdeki yağ, protein ve biyoyakıt gibi özellikleri bildirilmiştir. Bu derleme çalışmasında mikroalgler ve çevresel koşulları hakkında bilgiler verilerek özellikle biyogaz çamurunun algal reaktörlerde arıtımı ile ilgili son çalışmalar irdelenerek biyogaz çamurunun algal arıtım potansiyeli değerlendirilmiştir.

MİKROALGLERİN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

Mikroalgler, güneş ışığını daha verimli kullanabilen ve hücresel karmaşıklığı karada yaşayan bitkilere kıyasla daha az ve verimli karbon tutumu nedeniyle güneş ışığına dayalı daha hızlı bir büyüme hızına sahip hücrelerdir ^[5, 11, 12]. 40.000'den fazla farklı mikroalg türü tespit edilmiştir ^[13]. Prokaryotik ve ökaryotik yapılarda bulunabilen mikroalgler, çok hızlı bir şekilde çoğalabilirler. Mikroalglerin kimyasal formülü bazı kaynaklarda CO_{0.48}H_{1.83}N_{0.11}P_{0.01} ^[14, 15] olarak, bazı kaynaklarda ise C₁₀₆H₁₈₁O₄₅N₁₆P₁ olarak ifade edilmektedir ^[16, 17]. Mikroalgler, genel olarak ototrofik olarak yaşamlarını sürdürürler ve yapısında bulunan pigmentleri sayesinde fotosentez yaparlar. Fotosentez yapmaları sebebiyle, karbondioksiti (CO₂), su (H₂O) ve güneş ışığını biyokütleyle çevirirler. Fakat mikroalgler türlerinin özelliklerine göre ototrofik yapı haricinde heterotrofik ve miksotrofik olarak da gelişebilmektedirler. Heterotrofik kültürde, mikroalg organik karbon maddesini hem bir enerji kaynağı hem de karbon kaynağı olarak kullanır ^[18]. Bu sebepten dolayı hücre büyümesi için ışık kaynağına

ihtiyaç yoktur. Miksotrofik algler, ototrofik ve heterotrofik beslenebilirler yani karbon kaynağı olarak hem organik karbonu hem de inorganik karbonu kullanırlar [17, 19, 20]. Ototrofik mikroalgler, inorganik karbonu kullanması sonucunda hidroksil ürettiği için pH'ın yükselmesine sebep olurlar. Heterotrofik mikroalgler ise, organik karbonu kullanmaları sırasında CO₂ üreterek pH'ın düşmesine neden olurlar. Miksotrofik mikroalgler, aynı anda organik ve inorganik karbonu kullanması sebebiyle pH değeri değişkenlik gösterebilmektedir.

Mikroalgal reaktörler

Mikroalgal reaktörleri seçimi, verimli besin giderimine ve etkili biyokütle üretimine bağlıdır. Genel olarak, algal reaktörler açık sistemler veya kapalı sistemler (fotobiyoreaktör) olarak sınıflandırılır [18, 21]. Açık sistemler mikroalg kültürünü yetiştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda, açık bir sistemde kullanılmak üzere farklı olası kurulumlar vardır; en yaygın kullanılan sistem, kanal tipi ve dairesel açık havuzlardır [22]. Kapalı sistemlerdeki mikroalgler tübüler, düz plaka, fermentör ve içten aydınlatmalı fotobiyoreaktörlerde büyürler [17, 23]. Bu kültür sistemlerinin her birinin aşağıda Tablo 1'de verildiği gibi avantajlar ve dezavantajlar vardır [22].

Tablo 1. Farklı mikroalg yetiştirme sistemlerinin özelliklerinin karşılaştırılması

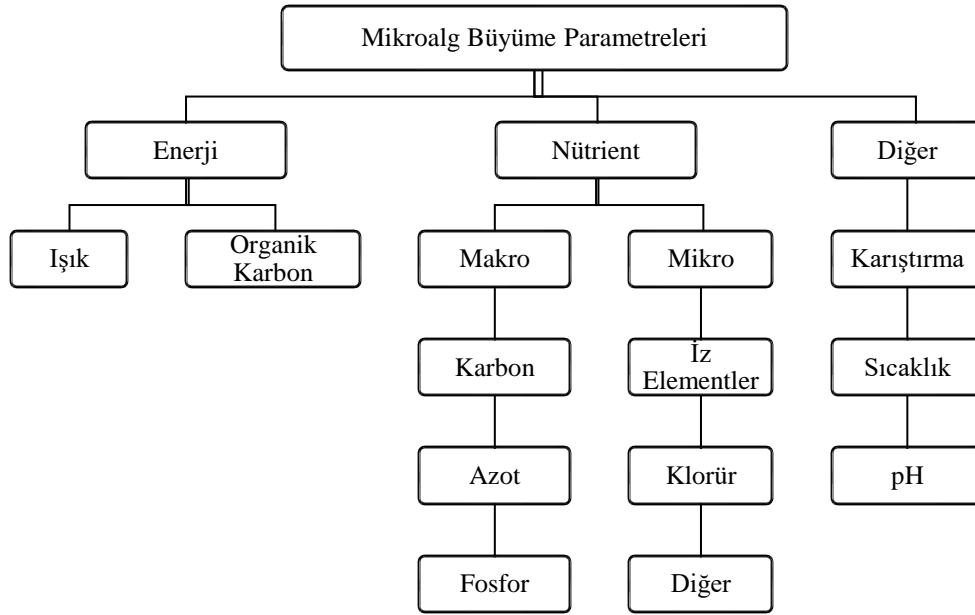
Yetiştirme Sistemleri	Açıklama	Avantajları	Dezavantajları	Referanslar
Açık reaktör sistemleri	Palet çarklı bir karıştırıcı ile karıştırılan açık tank	Kapalı sistemlere göre daha düşük başlangıç yatırımı, daha ucuz bakım ve daha kolay kurulum.	Düşük verimlilik, olası kültür ortamı kirliliği ve buharlaşma kayıpları. Büyük miktarda su gerekli.	[24]
Kapalı sistemler. Fotobiyoreaktörler (PBR)	Sıcaklık, aydınlatma ve besin kaynağı kontrolü	Yüksek kütle transferi ve verimliliği; açık sistemlere göre daha az kirlenme ve daha kontrollü koşullar.	Açık sistemlere göre daha yüksek maliyetli ve daha zor kurulum.	[23]
Kolon tipi PBR	Genellikle 0,2 m'ye kadar yarıçapa ve yüksekliği 4 m'ye kadar olan silindirik reaktörlerdir	Düşük kesme kuvvetleri, duvar büyümesinin olmaması, yüksek CO ₂ kullanım verimliliği ve güneş ışığını kullanma yeteneği	Yeterli aydınlatma ve karıştırma sağlanmak için yüksek enerji gereksinimi	[23]
Tübüler PBR	Yatay, eğimli veya dikey bir şekilde yerleştirilmiş ve güneş ışığına doğru yönlendirilmiş tüplerden oluşan sistem	Yüksek ışık dönüştürme verimliliği.	Fotosentetik verimlilikte azalma. Kabarcık sütun ve düz plaka PBRs ile karşılaştırıldığında çok yüksek enerji tüketimi.	[25]
Düz Plaka PBR	Yüksek yüzey / hacim oranına sahip olan kübik şekilli cam reaktör; Hava kabarcıklı veya mekanik rotasyonla sağlanan çalkalama.	Kütle transferi, karıştırma ve ısı transferi kapasitesi tübüler fotobiyoreaktörlerden daha az güç kaynağı gerektirir	Havalandırma ile ilgili potansiyel kısıtlama	[25]
Membran PBR	Ortam içinden geçerken bir membranın mikroalgal hücrelerini tuttuğu bir süzme tankına bağlı silindirik PBR	Düşük derişimlerde biyokütlenin hasadına imkân verir	Algojenik organik madde birikimi neticesinde membranların tıkanması	[26].
Bağlı(biyofilm) büyüme	Bir destek materyali üzerinde büyüyen alg sistemleri	Diğer sistemlere kıyasla daha yüksek verimlilik, su ve enerji tasarrufu.	Foto inhibisyon oluşabilir	[27] [28] [29] [30].

Çevresel Faktörler

Mikroalglerin gelişimini etkileyen çevresel faktörler Şekil 1’de şematik olarak gösterilmiştir.

Işık

Işık mikroalglerin büyümesi üzerinde en önemli etkenlerden biridir. Mikroalgler fotosentez yapabilmesi için ışık kaynağına ihtiyaç duyarlar. Mikroalgler fotosentez için genellikle, 400-700 nm dalga boyundaki ışığı kullanırlar^[17, 31, 32]. Açık ve dış ortam sistemlerinde mikroalgleri yetiştirmek için güneş ışığı doğrudan kültür ortamına gelmektedir. Bu sebepten dolayı, açık ve dış ortam sistemlerinde, ışık radyasyonunun düşük ve eşit olarak dağılmaması nedeniyle büyümede sınırlamalar meydana gelmektedir. Diğer taraftan kapalı sistemlerde fotobioreaktörler, floresan lambalar kullanarak çok daha yüksek bir mikroalg büyüme hızı elde edilebilmektedir. Bu yapay ışık kaynağı verimli biyokütle üretimi ve daha yüksek ışık radyasyonu sağlamaktadır.



Şekil 1. Enerji kaynakları, besin maddeleri ve diğer faktörler de dahil olmak üzere mikroalg büyüme parametrelerinin şematik diyagramı^[18].

Sıcaklık

Mikroalglerin büyümesinde etkili olan sıcaklık, mikroalg büyüme ve biyokütle üretimi üzerinde gözle görülür etkilere sahiptir, çünkü metabolik süreci ve biyolojik reaksiyon hızını etkilemektedir^[18, 21, 33]. Mikroalgler, 5-35°C gibi geniş sıcaklık değerlerinde gelişebilmektedir^[17, 34]. Ancak birçok mikroalg türü için optimum büyüme sıcaklığı 20-30°C arasındadır^[11, 17, 35]. Mevsimsel ve günlük hava koşullarındaki değişimler sebebiyle, dış ortamda mikroalg yetiştirmek için sıcaklığı belirli bir aralıkta tutmaya çalışmak çok zor bir durumdur. Havanın soğuk ve sıcaklığın düşük olduğu günlerde mikroalg büyümesi yavaş gerçekleşmektedir. Kapalı sistemlerde, sıcaklık istenilen seviyelere ayarlanmaktadır. Bu nedenle kapalı sistemlerde ve kontrollü sıcaklık ortamlarında mikroalg büyümesi istenilen seviyelerde gerçekleşebilmektedir. Bu sebepten dolayı kapalı sistemlerde sıcaklık kontrolü açık ve dış ortam sistemlerine göre daha avantajlıdır.

Besin Elementleri

Besin kaynağı olarak genellikle karbon, azot ve fosfor tüm mikroorganizmalar tarafından kullanılır. Bu canlı yaşamın sürdürülebilirliği için gereklidir. Bu nedenle, mikroalgler bu tür besin maddeleri kullanılarak büyüyebilirler. Mikroalglerin karbon kaynağı, atmosferden alınan CO₂, endüstriyel egzoz gazları ve çözünür karbonatlardır^[36]. Mikroalgler hem organik hem de inorganik karbon kaynaklarını kullanabilmektedir^[17, 34]. Mikroalg kültürlerine verilen karbondioksit genellikle atmosferden

sağlanmaktadır. CO₂'nin sudaki çözünürlüğü nispeten düşük olduğundan ve atmosferden normal difüzyon ile kazanımı algal tüketim hızından daha yavaş olduğundan, bir hava pompası gibi suni kaynaklarla ile sürekli beslemek gerekmektedir [17, 34]. CO₂ direkt olarak sisteme verildiğinde, su ile reaksiyon vererek pH'ı azaltabilir. Bunu durumu önlemek amacıyla CO₂'nin tamamının mikroalgler tarafından kullanılması gerekir. Mikroalg beslenmesi için gerekli olan bir diğer önemli substrat azottur [36]. Hızlı büyüme oranına sahip mikroalg türleri birincil kaynak olarak amonyuma gerek duymaktadır [37] ancak, büyüme ortamında nitrat dışında başka bir azot kaynağı olmadığında, aralıklı nitrat beslemesi mikroalg büyümesini artırabilmektedir [36, 38]. Özellikle, mikroalg hücreleri tarafından amonyum tercih edilmektedir [18, 39, 40]. Yüksek derişimlerde amonyum mikroalglerle toksik etki yapabilir. Ayrıca, amonyak doğrudan atmosfere verildiğinde, çevreye zararlı etkilere de olabilir. Bu nedenle, mikroalg büyümesi için uygun bir azot kaynağı seçilmesi gereklidir [18, 35]. Mikroalglerin büyümesi için diğer önemli besin maddesi fosfordur. Mikroalg hücreleri fazla miktarda fosforu polifosfat tanecikleri olarak depolama eğilimindedir [18]. Böylece, bu tür hücre büyümesi için fosfat besin yetersizliği koşulları sırasında mikroalgler tarafından kullanılabilir [18, 39]. Mikroalglerin yetiştirilmesinde, temel besin maddeleri (karbon, azot, fosfor)'nin dışında eser miktarda silika, kalsiyum, magnezyum, potasyum, demir, bakır, çinko gibi mikro besin maddelerine de ihtiyaç vardır [17].

pH

pH kültür ortamında mikroalglerin büyümesini etkileyen diğer bir önemli faktördür. Genellikle, asidik ortam (pH 5-7), tatlı su ökaryotik alglerinin büyümesi için elverişlidir; alkali ortam (pH 7-9) ise siyanobakterilerin (mavi-yeşil algler) büyümesi için faydalıdır [18, 41]. Genel olarak, çoğu alg türünün canlılığını sürdürmek ve diğer istilacı organizmaların büyümesini azaltmak için pH 8 ile 9 arasında daha elverişli olduğu bildirilmiştir [5, 42]. pH'nın 10-11'in üzerine çıkması durumunda, mikroalglerin gelişimi inhibe olmaktadır. Mikroalglerin büyüme işlemi sırasında pH genellikle, karbonat/bikarbonat dengesiyle kontrol edilmektedir. Büyük ölçekte pH kontrolü, karbonat tamponlarının (hücre dışı pH) ve hücre içi pH'ın izole edilmiş etkilerinin detaylı bir analizini gerektirmektedir [5, 43]. Mikroalgler fotosentez yaparak CO₂'yi kullanırlar ve pH yükselir [17, 44]. Yükselen pH'nın kontrol edilmesinde genellikle hidroklorik asit veya asetik asit kullanılmaktadır. pH, amonyağın uçması ve yüksek pH'da ortofosfatın çökmesi nedeniyle azot ve fosfat giderimini etkilemektedir [45].

Karıştırma

Mikroalglerin büyümesi için karıştırma, diğer önemli bir parametredir. Karıştırma, gaz enjeksiyonu, pompalama veya mekanik karıştırma ile gerçekleştirilebilir [34]. Bunların içinden mekanik karıştırmanın etkisi fazladır fakat diğerlerinden daha yüksek hidrodinamik basınca sebep olur. Yavaş karıştırma, mikroalg süspansiyonunda koyu durgun bölge oluşturabilmektedir [34]. Yavaş karıştırma, büyüme üzerinde zararlı etki yaratan anaerobik bölgelere neden olabilir. Buna karşılık, yüksek karıştırma hızı, büyük bir enerji girişi gerektirmesinin yanı sıra hücrelerde hasara neden olabilmektedir [46, 47]. Karıştırma ekipmanının dikkatli seçilmesi biyokütle verimliliğini %75'e kadar yükseltebilmektedir [34].

BIYOGAZ ÇAMURUNUN MİKROALGLERLE ARITIMIYLA İLGİLİ LİTERATÜRDE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Biyogaz çamurunun mikroalglerle arıtımı ile ilgili özellikle son yıllarda yapılmış değişik çalışmalar bulunmaktadır.

Yan, Zhang [2] tarafından yapılan bir çalışmada *Chlorella sp.* Kültürleri ile aşılanaan reaktörlerde biyogaz saflaştırma ve biyogaz çamuru arıtımında biyogaz içerisindeki metanın miktarı ve değişik LED ışık dalga boylarının etkisi araştırılmıştır. Biyogaz çamuru işleyen bir anaerobik bir çürütücüden temin edilmiştir. Mikroalgler için fotobiyoreaktörü şeffaf bir polietilen torba kullanmışlardır. Kesikli beslemeli olarak çalışmada deney periyodu 5 gün (120 saat) sürmüştür. Işık kaynağını sırasıyla tek ışık kırmızı, mavi, beyaz: karışık ışık kırmızı: mavi 3 ışık dalga boyunu kullanmışlardır. Hem biyogaz saflaştırma hem de biyogaz çamuru nütrient giderimi için en uygun LED ışık karışım oranı kırmızı: mavi 5:5 olarak bulunmuştur. 5 günlük deney periyodu sonunda CO₂ kaynağı olarak kullanılan biyogazın metan yüzdesi % 92,60 ± 2,24'e yükseltilmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam azot ve toplam

fosforun giderim verimliliğini ise sırasıyla % 85,73 ± 4,26, % 73,21 ± 2,51, % 73,89 ± 4,82 olarak elde edilmiştir. Başlangıçta *Chlorella sp.*'nin kuru ağırlığı 214,36 ± 15,82 mg/L'dir. Deneylerin sonunda mikroalg büyümesinin kuru ağırlığını 614,28 ± 16,81 mg/L olarak hesaplamışlardır.

Yine aynı çalışma gurubunun yapmış olduğu bir çalışmada [48], biyogaz saflaştırma ve biyogaz çamurundan nütrient gidermek için *Chlorella sp.* ile aşılana şeffaf bir polietilen torba tip reaktörler kullanılmıştır. Mikroalg kültürlerinin gelişiminde değişik ışık şiddeti ve ışık kaynaklarının etkisi araştırılmıştır. Ham biyogaz çamuru yerel bir çiftlikte anaerobik fermantasyon çıkışından temin etmişlerdir. Kesikli beslemeli olarak çalışmada deney periyodu 6 gün (144 saat) sürmüştür. Işık kaynağını sırasıyla tek ışık kırmızı, mavi, beyaz: karışık ışık kırmızı: mavi 3 ışık dalga boyunu kullanmışlardır. En uygun ışık dalga boyunu, karışık LED kırmızı: mavi = 5:5 olarak bulmuşlardır. Işıklendirme periyodu optimum olarak düşük ışık yoğunluğunda (300 µmol/ m² s) 16 saat ışık: 8 saat karanlık, orta ışık yoğunluğunda (600 µmol/ m² s) 14 saat ışık: 10 saat karanlık, ve yüksek ışık yoğunluğunda (900 µmol/ m² s) 12 saat ışık: 12 saat karanlık bulunmuştur. 6 günlük deney periyodu sonunda CO₂ kaynağı olarak kullanılan biyogazın CO₂ giderme verimini % 85,46 ± 6,25 olarak elde etmişlerdir. Kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam azot ve toplam fosforun giderim verimliliğini ise sırasıyla % 85,23 ± 8,32, % 87,10 ± 7,55 ve % 92,40 ± 3,05 olarak sonuca varmışlardır. Başlangıçta *Chlorella sp.*'nin kuru ağırlığı 180,55 ± 20,30 mg/L'dir. Deneylerin sonunda mikroalg büyümesinin kuru ağırlığını 582,40 ± 43,12 mg/L olarak hesaplamışlardır.

Zhao, Sun [49] tarafından yapılan bir çalışmada *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* ve *Neochloris oleoabundans* mikroalgal kültürleri ile torba tip fotobiyoreaktörlerde biyogaz çamurunun farklı ışık karışımları kullanarak arıtımı çalışılmıştır. CO₂ kaynağı olarak biyogaz kullanılmış ve biyogazdan CO₂ giderimi de araştırılmıştır. Kırmızı:mavi ışık 5:5 oranında *S. obliquus* ve *C. Vulgaris* kültürleri KOİ ve toplam fosforu daha iyi giderirken, kırmızı mavi oranı 7:3'te *S. Obliquus* çok daha yüksek N giderimi sağlamıştır. Aynı kültürler *C. vulgaris* ve *N. Oleoabundans* ile kıyaslandığında özellikle kırmızı mavi ışık oranlarının 5:5, 7:3 ve 3:7 olduğunda nütrient giderimlerinin hepsinde daha başarılı olmuştur. % 61,32 ± 5,74 olan biyogazın metan içeriği çalışmaların hepsinde %75'in üstüne çıkartılmıştır.

Wang, Gao [50] tarafından biyogaz çamuru ve farklı kültürlerle yapılan bir çalışmada biyogazın saflaştırılmasında CO₂'nin etkisi araştırılmıştır. Çalışmada *Chlorella vulgaris* mono kültürü ve *Ganoderma lucidum-Chlorella vulgaris* ve aktif çamur-*Chlorella vulgaris* co-kültürleri kullanılmıştır. Bunların yanında nütrient giderimi ve biyogaz saflaştırma üzerinde kırmızı mavi ışık oranlarının etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar optimum biyogaz çamuru nütrient gideriminin *Ganoderma lucidum-Chlorella vulgaris* karışık kültürleri ile olduğunu göstermiştir. Nütrient giderimi ve biyogaz saflaştırma için optimum kırmızı:mavi ışık oranının 5:5 olduğunu kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam azot ve toplam fosforun giderim yüzdeleri için sırasıyla % 86,08 ± 6,27, % 85,69 ± 6,34, % 86,17 ± 6,13 değerlerle bulunmuştur. Biyogaz içerisindeki CO₂ %79,11 ± 6,13 azaltılarak biyogaz iyileştirilmiştir.

Yapılan lab ölçekli sürekli beslemeli düz plakalı açık bir fotobiyoreaktörde domuz çiftliği atıklarını arıtan anaerobik çürütücünden açığa çıkan biyogaz çamuru arıtılmıştır [51]. 2 günlük optimum hidrolik alıkonma süresinde azot ve fosfor giderim hızı sırasıyla 30 mg/L-gün ve 7 mg/L-gün ve biyokütle üretim hızı 0,47 g/L-gün bulunmuştur. Çalışmada üretilen biyokütlenin ekonomik getirisi de hesaplanmış, 1 ton biyogaz çamurunun arıtılması ile 7,08 \$ elde edileceği tahmin edilmiştir.

Domuz çiftliği atıkları, enerji bitkileri ve tarımsal atıkları arıtan bir anaerobik çürütücünden elde edilen digestate pilot ölçekli biri açık havuz diğer kabarcıklı kolon fotobiyoreaktörde karışık alg-bakteri kültürleri ile arıtılmıştır. Ortalama biyokütle üretim hızı açık havuz reaktörde 32,4 ± 33,1 mg AKM/L-gün olurken kolon reaktörde 25,6 ± 26,8 mg AKM/L-gün olarak elde edilmiştir. Her iki reaktörde sırasıyla ortalama azot giderim verimi % 20 (açık havuz) ve % 22 (kolon) gözlenmiştir [52].

SONUÇLAR

Biyogaz çamurunda mikroalg kültürleri ile biyokütle üretimi ve alıcı ortam için istenmeyen nütrientlerin yönetimi sağlanabilir. Algal kültürler ile besin maddelerinin verimli bir şekilde giderilebileceği yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlardan bir tanesidir. Üstelik bu arıtım işlemi yapılırken elde edilen algal biyokütlenin yakıt hammaddesi olarak kullanılma potansiyeli bulunmaktadır. Mikroalgler, C, N ve P elementlerini önemli miktarda azaltabilir ve elde edilen biyokütle, biyogaz ve biyodizel üretiminde kullanılabilir. Mikroalgler sayesinde biyogaz çamurundaki

kirletici maddelerin önemli bir kısmı giderilmiş olmakla beraber, arıtılmış yüksek verimli çamurun doğaya verilmesi imkânını sağlayabilir. Bu durum çamurun daha iyi bir şekilde kullanımını sağlar. Birçok laboratuvar ve pilot ölçekli çalışma, biyogaz çamurunun mikroalglerle arıtma potansiyelini ortaya koymakla birlikte, büyük ölçekli sistemlerde mikroalg büyümesini ve biyolojik işlemeyi teşvik etmek için hala ileri araştırmalara ve pilot ve gerçek ölçekli araştırma ve geliştirme faaliyetlerine ihtiyaç vardır. Çevresel faktörlerin ve reaktör işletme koşullarının pilot ve gerçek ölçekli reaktörlerde de belirlenmesi gerekmektedir. Önerilen sistem ile küresel iklim değişikliği ile mücadele edilmesinde temiz enerji kaynağı olan biyokütle enerjisi üretilmesinde hammaddenin ekonomik olarak temin edilmesine bir alternatif sağlanmış olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Ryckebosch, E., Drouillon, M. ve Vervaeren, H., Techniques for transformation of biogas to biomethane, *Biomass and bioenergy*, 35,5 (2011) 1633-1645.
- [2] Yan, C., Zhang, L., Luo, X. ve Zheng, Z., Influence of influent methane concentration on biogas upgrading and biogas slurry purification under various LED (light-emitting diode) light wavelengths using *Chlorella sp.*, *Energy*, 69 (2014) 419-426.
- [3] Zhu, L., Yan, C. ve Li, Z., Microalgal cultivation with biogas slurry for biofuel production, *Bioresource technology*, 220 (2016) 629-636.
- [4] Singh, A. ve Olsen, S.I., A critical review of biochemical conversion, sustainability and life cycle assessment of algal biofuels, *Applied Energy*, 88,10 (2011) 3548-3555.
- [5] Behera, B., Acharya, A., Gargey, I.A., Aly, N. ve Balasubramanian, P., Bioprocess engineering principles of microalgal cultivation for sustainable biofuel production, *Bioresource Technology Reports*, 5 (2019) 297-316.
- [6] Astals, S., Nolla-Ardèvol, V. ve Mata-Alvarez, J., Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate, *Bioresource technology*, 110 (2012) 63-70.
- [7] Juárez, M.F.-D., Waldhuber, S., Knapp, A., Partl, C., Gómez-Brandón, M. ve Insam, H., Wood ash effects on chemical and microbiological properties of digestate-and manure-amended soils, *Biology and fertility of soils*, 49,5 (2013) 575-585.
- [8] Kobayashi, N., Noel, E.A., Barnes, A., Watson, A., Rosenberg, J.N., Erickson, G. ve Oyler, G.A., Characterization of three *Chlorella sorokiniana* strains in anaerobic digested effluent from cattle manure, *Bioresource technology*, 150 (2013) 377-386.
- [9] Liu, J. ve Vyverman, W., Differences in nutrient uptake capacity of the benthic filamentous algae *Cladophora sp.*, *Klebsormidium sp.* and *Pseudanabaena sp.* under varying N/P conditions, *Bioresource technology*, 179 (2015) 234-242.
- [10] Solmaz, A. ve Işık, M., Microalgae production with microalgal submerged membrane photo bioreactor (msmpbr) and examining the nutrient removal yield, *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences-Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, (2017).
- [11] Chisti, Y., Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances*, 25,3 (2007) 294-306.
- [12] Sharma, Y.C. ve Singh, V., Microalgal biodiesel: a possible solution for India's energy security, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67 (2017) 72-88.
- [13] Zhu, L., Microalgal culture strategies for biofuel production: a review, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 9,6 (2015) 801-814.
- [14] Singh, A., Nigam, P.S. ve Murphy, J.D., Mechanism and challenges in commercialisation of algal biofuels, *Bioresource technology*, 102,1 (2011) 26-34.
- [15] Medeiros, D.L., Sales, E.A. ve Kiperstok, A., Energy production from microalgae biomass: carbon footprint and energy balance, *Journal of Cleaner Production*, 96 (2015) 493-500.
- [16] Xu, M., Bernards, M. ve Hu, Z., Algae-facilitated chemical phosphorus removal during high-density *Chlorella emersonii* cultivation in a membrane bioreactor, *Bioresource technology*, 153 (2014) 383-387.
- [17] Elcik, H. ve Çakmakçı, M., Mikroalglerden Yenilenebilir Biyoyakıt Üretimi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32,3 (2017).
- [18] Razzak, S.A., Ali, S.A.M., Hossain, M.M. ve De Lasa, H., Biological CO₂ fixation with production of microalgae in wastewater—a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76 (2017) 379-390.

- [19] Chen, C.-Y., Yeh, K.-L., Aisyah, R., Lee, D.-J. ve Chang, J.-S., Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: a critical review, *Bioresource technology*, 102,1 (2011) 71-81.
- [20] Kim, S., Park, J.-e., Cho, Y.-B. ve Hwang, S.-J., Growth rate, organic carbon and nutrient removal rates of *Chlorella sorokiniana* in autotrophic, heterotrophic and mixotrophic conditions, *Bioresource technology*, 144 (2013) 8-13.
- [21] McGinn, P.J., Dickinson, K.E., Bhatti, S., Frigon, J.-C., Guiot, S.R. ve O'Leary, S.J., Integration of microalgae cultivation with industrial waste remediation for biofuel and bioenergy production: opportunities and limitations, *Photosynthesis Research*, 109,1-3 (2011) 231-247.
- [22] Moreno-Garcia, L., Adjallé, K., Barnabé, S. ve Raghavan, G., Microalgae biomass production for a biorefinery system: recent advances and the way towards sustainability, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76 (2017) 493-506.
- [23] Suali, E. ve Sarbatly, R., Conversion of microalgae to biofuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16,6 (2012) 4316-4342.
- [24] Slegers, P., Lösing, M., Wijffels, R., Van Straten, G. ve Van Boxtel, A., Scenario evaluation of open pond microalgae production, *Algal Research*, 2,4 (2013) 358-368.
- [25] Singh, R. ve Sharma, S., Development of suitable photobioreactor for algae production—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16,4 (2012) 2347-2353.
- [26] Bilad, M., Discart, V., Vandamme, D., Foubert, I., Muylaert, K. ve Vankelecom, I.F., Coupled cultivation and pre-harvesting of microalgae in a membrane photobioreactor (MPBR), *Bioresource technology*, 155 (2014) 410-417.
- [27] Chen, C.-Y., Zhao, X.-Q., Yen, H.-W., Ho, S.-H., Cheng, C.-L., Lee, D.-J., Bai, F.-W. ve Chang, J.-S., Microalgae-based carbohydrates for biofuel production, *Biochemical Engineering Journal*, 78 (2013) 1-10.
- [28] Zhang, W., Wang, J., Wang, J. ve Liu, T., Attached cultivation of *Haematococcus pluvialis* for astaxanthin production, *Bioresource technology*, 158 (2014) 329-335.
- [29] Wan, M., Hou, D., Li, Y., Fan, J., Huang, J., Liang, S., Wang, W., Pan, R., Wang, J. ve Li, S., The effective photoinduction of *Haematococcus pluvialis* for accumulating astaxanthin with attached cultivation, *Bioresource technology*, 163 (2014) 26-32.
- [30] Liu, T., Wang, J., Hu, Q., Cheng, P., Ji, B., Liu, J., Chen, Y., Zhang, W., Chen, X. ve Chen, L., Attached cultivation technology of microalgae for efficient biomass feedstock production, *Bioresource technology*, 127 (2013) 216-222.
- [31] Blair, M.F., Kokabian, B. ve Gude, V.G., Light and growth medium effect on *Chlorella vulgaris* biomass production, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2,1 (2014) 665-674.
- [32] Kim, T.-H., Lee, Y., Han, S.-H. ve Hwang, S.-J., The effects of wavelength and wavelength mixing ratios on microalgae growth and nitrogen, phosphorus removal using *Scenedesmus* sp. for wastewater treatment, *Bioresource technology*, 130 (2013) 75-80.
- [33] Chinnasamy, S., Ramakrishnan, B., Bhatnagar, A. ve Das, K., Biomass production potential of a wastewater alga *Chlorella vulgaris* ARC 1 under elevated levels of CO₂ and temperature, *International Journal of Molecular Sciences*, 10,2 (2009) 518-532.
- [34] Rashid, N., Rehman, M.S.U., Sadiq, M., Mahmood, T. ve Han, J.-I., Current status, issues and developments in microalgae derived biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40 (2014) 760-778.
- [35] Wang, B., Li, Y., Wu, N. ve Lan, C.Q., CO₂ bio-mitigation using microalgae, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79,5 (2008) 707-718.
- [36] Jankowska, E., Sahu, A.K. ve Oleskowicz-Popiel, P., Biogas from microalgae: Review on microalgae's cultivation, harvesting and pretreatment for anaerobic digestion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75 (2017) 692-709.
- [37] Green, B.R. ve Durnford, D.G., The chlorophyll-carotenoid proteins of oxygenic photosynthesis, *Annual Review of Plant Biology*, 47,1 (2002) 685-714.
- [38] Jin, H.-F., Lim, B.-R. ve Lee, K., Influence of nitrate feeding on carbon dioxide fixation by microalgae, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41,12 (2006) 2813-2824.
- [39] Larsdotter, K., Wastewater treatment with microalgae—a literature review, *Vatten*, 62,1 (2006) 31.
- [40] Cai, T., Park, S.Y. ve Li, Y., Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: status and prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19 (2013) 360-369.

- [41] Razzak, S.A., Hossain, M.M., Lucky, R.A., Bassi, A.S. ve De Lasa, H., Integrated CO₂ capture, wastewater treatment and biofuel production by microalgae culturing—a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27 (2013) 622-653.
- [42] Bartley, M.L., Boeing, W.J., Dungan, B.N., Holguin, F.O. ve Schaub, T., pH effects on growth and lipid accumulation of the biofuel microalgae *Nannochloropsis salina* and invading organisms, *Journal of applied phycology*, 26,3 (2014) 1431-1437.
- [43] Ying, K., Zimmerman, W. ve Gilmour, D., Effects of CO and pH on growth of the microalga *Dunaliella salina*, *Journal of Microbial and Biochemical Technology*, 6,3 (2014) 167-173.
- [44] Zhu, J., Rong, J. ve Zong, B., Factors in mass cultivation of microalgae for biodiesel, *Chinese Journal of Catalysis*, 34,1 (2013) 80-100.
- [45] Munoz, R. ve Guieysse, B., Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review, *Water Research*, 40,15 (2006) 2799-2815.
- [46] Carlsson, A., van Beilen, J., Möller, R., Clayton, D. ve Bowles, D., Micro-and macro-algae: utility for industrial applications, outputs from the EPOBIO project, University of York. (2007).
- [47] Kumar, A., Ergas, S., Yuan, X., Sahu, A., Zhang, Q., Dewulf, J., Malcata, F.X. ve Van Langenhove, H., Enhanced CO₂ fixation and biofuel production via microalgae: recent developments and future directions, *TRENDS in Biotechnology*, 28,7 (2010) 371-380.
- [48] Yan, C., Zhu, L. ve Wang, Y., Photosynthetic CO₂ uptake by microalgae for biogas upgrading and simultaneously biogas slurry decontamination by using of microalgae photobioreactor under various light wavelengths, light intensities, and photoperiods, *Applied Energy*, 178 (2016) 9-18.
- [49] Zhao, Y., Sun, S., Hu, C., Zhang, H., Xu, J. ve Ping, L., Performance of three microalgal strains in biogas slurry purification and biogas upgrade in response to various mixed light-emitting diode light wavelengths, *Bioresource technology*, 187 (2015) 338-345.
- [50] Wang, X., Gao, S., Zhang, Y., Zhao, Y. ve Cao, W., Performance of different microalgae-based technologies in biogas slurry nutrient removal and biogas upgrading in response to various initial CO₂ concentration and mixed light-emitting diode light wavelength treatments, *Journal of Cleaner Production*, 166 (2017) 408-416.
- [51] Luo, L., Lin, X., Zeng, F., Luo, S., Chen, Z. ve Tian, G., Performance of a novel photobioreactor for nutrient removal from piggy biogas slurry: Operation parameters, microbial diversity and nutrient recovery potential, *Bioresource technology*, 272 (2019) 421-432.
- [52] Pizzera, A., Scaglione, D., Bellucci, M., Marazzi, F., Mezzanotte, V., Parati, K. ve Ficara, E., Digestate treatment with algae-bacteria consortia: A field pilot-scale experimentation in a sub-optimal climate area, *Bioresource technology*, 274 (2019) 232-243.