

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON SOĞURUCULAR YARDIMIYLA MİKROALG
HAVUZLARININ KARBONDİOKSİT YAKALAMA VERİMİNİN
ARTTIRILMASI

ÜNAL ŞEN
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON SOĞURUCULAR YARDIMIYLA
MİKROALG HAVUZLARININ
KARBONDİOKSİT YAKALAMA
VERİMİNİN ARTTIRILMASI

ÜNAL ŞEN
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MİRAT GÜROL

GEBZE
2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**INCREASING CARBON UTILIZATION
EFFICIENCY IN MICROALGAE
CULTIVATION BY USE OF CARBON
CAPTURING CHEMICALS**

ÜNAL ŞEN

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTORATE OF PHILSOPHY
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MİRAT GÜROL**

GEBZE

2021



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/10/2021 tarih ve 2021/48 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/10/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan ÜNAL ŞEN'in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mirat GÜROL

ÜYE

: Prof. Dr. Miray BEKBÖLET

ÜYE

: Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

ÜYE

: Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE

: Prof. Dr. Zehra Semra CAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu tez çalışmasının amacı günümüzde baca gazından karbondioksit (CO_2) yakalamada kullanılan aminli karbondioksit soğurucu kimyasalların (AKSK) mikroalg üretiminde ihtiyaç duyulan toplam inorganik karbon (TİK) ihtiyacını karşılamada kullanılabilirliğini incelemektir. Literatürdeki çalışmalarda AKSK'ler, mikroalg büyüme ortamına doğrudan gaz halinde verilen CO_2 'nin ortamda yüksek konsantrasyonlara ulaşmasını sağlamak için kullanılırken; bu çalışma, önceden CO_2 'ce doyurulmuş AKSK içeren sulu çözeltileri büyüme ortamına ekleyerek mikroalg büyümesinde ihtiyaç duyulan TİK ihtiyacını çözünmüş CO_2 'yle sağlamayı hedeflemiştir. Bu doğrultuda seçilen AKSK'ler arasında trietanolaminin (TEA) mikroalglerin büyüme ve besin tüketim davranışı üzerinde en az toksik etkiyi gösterdiği belirlenmiştir. Havalandırılmalı biyoreaktörlerde gerçekleştirilen deneylerde abiyotik ve biyotik etkenlerden kaynaklı TEA azalması gözlemlenmiş ve sonraki tez aşamasında bu etkiler saf mikroalg kültürü ve havalandırmasız biyoreaktörler kullanılarak aşılmıştır. Tezin ikinci aşamasında, tipik baca gazı CO_2 içeriğine sahip bir gazla CO_2 'ce doyurulmuş sulu TEA çözeltisi farklı oranlarda mikroalg içeren büyüme ortamına eklenmiş ve 20 ve 30 mM TEA içeren kültürlerde en yüksek biyokütle üretim ve besin tüketim hızlarına ulaşılmıştır. Ayrıca mikroalg biyokütle üretiminin 20 mM TEA konsantrasyonuna kadar TİK tüketim hızı tarafından sınırlandırıldığı görülmüştür. Deneyler sırasında yüzey aktif özelliklere sahip olan TEA'nın oluşan oksijen kabarcıklarının yüzey özelliklerini değiştirmesi ve mikroalg hücrelerini yüzeyde toplaması sonucu %85'ten fazla biyokütle ayrımı meydana gelmiştir. Tezin son aşamasında üçüncül alkanolaminle CO_2 absorpsiyonu ile mikroalg üretimi süreçlerini birleştiren, kimyasal denge prensibine ve Monod büyüme kinetiğine dayanan bir kavramsal model geliştirilmiştir. Gerçekleştirilen hassasiyet analizi alkanolamin türünün ve büyüme ortamındaki alkanolamin konsantrasyonunun en kritik parametreler olduğunu belirlemiş; model seçilen alkanolaminler için dikkate değer ölçüde yüksek biyokütle üretim hızı ve CO_2 'den faydalanma verimleri hesaplamıştır.

Anahtar Kelimeler: Karbondioksit, Mikroalg, Karbondioksit Yakalama, Alkanolamin, Biyokütle Ayırma.

SUMMARY

The aim of this study is to investigate the use of amine-based carbon dioxide absorbing chemicals (ACAC) used in carbon dioxide (CO₂) capture from flue gas to meet total inorganic carbon (TIC) requirement during microalgae production. Previous studies used ACACs to increase CO₂ concentration in the growth medium while supplying gaseous CO₂, whereas this study aims to fulfill TIC requirement during microalgae production by supplying CO₂ in dissolved form in CO₂-saturated aqueous amine solutions. Firstly, among the ACACs selected for this study, triethanolamine (TEA) was determined to show minimum adverse effect on growth and nutrient consumption characteristics of microalgae. Although, in the experiments performed in aerated bioreactors, a reduction in TEA concentration in the growth medium occurred due to abiotic and biotic factors, these factors were eliminated in the experiments by using a pure culture and by operating the bioreactors without aeration. Secondly, an aqueous TEA solution, saturated with a gas stream of typical flue gas CO₂ content, was added into the growth medium in different proportions and the highest growth and nutrient consumption rates were observed at 20 and 30 mM TEA concentrations. In addition, a biomass separation of more than 85% was achieved as a result of accumulation of biomass at the growth medium's surface due the synergistic effect of oxygen bubbles created in the bioreactor and surfactant characteristics of TEA. Finally, a conceptual model was developed to combine the two processes of CO₂ absorption-desorption and microalgae production in an integrated system, by using chemical equilibrium principles and Monod kinetics, respectively. The sensitivity analysis of the model revealed that the overall efficiency of the system is primarily determined by the type of alkanolamine used and the alkanolamine concentration in the growth medium. The model predicted significant biomass production rates and CO₂ utilization efficiencies for the selected tertiary alkanolamines.

Key Words: Carbon Dioxide, Microalgae, Carbon Dioxide Capture, Alkanolamine, Biomass separation.

TEŞEKKÜR

Bana birlikte çalışma imkânı veren, tüm çalışmalarım boyunca engin bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyerek yol gösteren, akademik olarak gelişmemi sağlayan saygı değer hocam Sayın Prof. Dr. Mirat GÜROL'a; akademik çalışmamlarımda bana her konuda destek olan saygı değer hocam Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ'e; tez izleme komitemde yer alarak beni onurlandıran, bilgi ve desteğini sonsuz bir şekilde benimle paylaşan saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Miray BEKBÖLET'e; tez çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübesinden yararlanma imkânı vererek bu yolda ilerlememi sağlayan saygı değer hocam Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e; deneysel çalışmalarım boyunca benden yardımlarını esirgemeyen ve karşılaştığım sorunlarda tecrübesinden bolca faydalandığım sevgili arkadaşım Dr. Gülfem SOYDEMİR'e; doktora maratonum boyunca her zaman yanımda olan, kendine has üslubuyla bana farklı bakış açıları kazandıran ve beraber çalışmaktan büyük keyif aldığım Cevdet DOĞAN'a; hayatım boyunca yanımda olan, sevgi ve saygılarını esirgemedi önüme seren, hayatta kendi ayaklarım üzerinde duracağıma dair inançlarını asla kaybetmeyen sevgili aileme; doktora sürecinde bana göstermiş oldukları desteklerinden dolayı tüm dostlarıma, akrabalarıma ve iş arkadaşlarıma ve son olarak varlığıyla hayata yeni bir gözle bakmamı sağlayan, sonsuz sevgi ile bağlı olduğum canım oğlum Mehmet Nogay ŞEN ile hayatımın her anını anlamlı kılan, sevgi, saygı ve deneyimlerini benimle sonsuz bir şekilde paylaşan, her sıkıntılı anımda elimden tutan, yol gösteren, destek veren sevgili eşim Dr. Ülker Diler KERİŞ ŞEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

“Alkanolamin Kullanımıyla Mikroalg Biyoreaktörlerinin Karbondioksit Tutma Kapasitesinin Arttırılması” adlı ve 2017-A-102-25 nolu bilimsel araştırma projesi kapsamında tez çalışmamı destekleyen Gebze Teknik Üniversitesi'ne ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam	3
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1. Mevcut CO ₂ Yakalama Teknolojileri	5
2.2. Aminli CO ₂ Soğurucu Kimyasallar	8
2.3. Mikroalglerle CO ₂ Yakalama	9
2.3.1. Mikroalg Üretiminde Baca Gazındaki CO ₂ 'nin Kullanımı	9
2.3.2. Mikroalg Üretiminde Çözünmüş CO ₂ 'nin Kullanımı	11
2.3.3. Mikroalg Üretiminde Aminli CO ₂ Soğurucuların Kullanımı	12
3. MATERYAL VE METOT	15
3.1. Karbondioksit Soğurucu Kimyasallar	15
3.2. Mikroalg Türü ve Büyüme Ortamı	15
3.3. Seçilen CO ₂ Soğurucu Kimyasalların Mikroalg Üretimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	18
3.3.1. Mikroalg Büyüme Hızının Farklı CO ₂ Soğurucu Kimyasal Konsantrasyonları için Karşılaştırılması	18
3.3.2. Belirlenen TEA Konsantrasyonda Mikroalg Büyümesinin, Besin Tüketiminin ve Büyüme Ortamındaki TEA Konsantrasyonunun Eşzamanlı Takibi	19
3.4. Mikroalg Üretiminde CO ₂ Temini İçin TEA Kullanımı ve Neticesinde Gerçekleşen Biyokütle Ayrımı	20

3.4.1. CO ₂ Yüklü Farklı TEA Konsantrasyonlarında Mikroalg Üretimi	20
3.4.2. Farklı CO ₂ Yüklü TEA Konsantrasyonlarında Gözlemlenen Biyokütle Ayırımı	23
3.5. Baca Gazından CO ₂ Absorpsiyonu ile Mikroalg CO ₂ Özümlemesinin Kimyasal Denge ve Büyüme Kinetiğine Bağlı Bir Kavramsal Modelle Bütünleştirilmesi	23
3.5.1. Model Kapsamında Önerilen Bütünleşik Sistem	24
3.5.2. Model Yapısı	26
3.5.2.1. CO ₂ 'nin Absorpsiyonu ve Desorpsiyonu	28
3.5.2.2. CO ₂ 'nin Mikroalgler Tarafından Özümsenmesi	34
3.5.3. Hassasiyet Analizi	38
3.5.4. Modelin Çalıştırılması	38
3.6. Analitik Metotlar	39
3.6.1. AKM Analizi	39
3.6.2. Spektrofotometrik Biyokütle Konsantrasyonu Takibi	39
3.6.3. FAR Ölçümü	40
3.6.4. Nitrat ve Fosfat Konsantrasyonu Ölçümü	40
3.6.5. TEA Konsantrasyonu Ölçümü	41
3.6.6. Toplam İnorganik Karbon Konsantrasyonu Ölçümü	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1. Seçilen CO ₂ Soğurucu Kimyasalların Mikroalg Üretimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	43
4.1.1. Mikroalg Büyüme Hızının Farklı CO ₂ Soğurucu Kimyasal Konsantrasyonları için Karşılaştırılması	43
4.1.2. Seçilen CO ₂ Soğurucuda (TEA) Mikroalg Büyümesinin ve Besin Tüketiminin Takibi	45
4.2. Mikroalg Üretiminde CO ₂ Temini İçin TEA Kullanımı ve Neticesinde Gerçekleşen Biyokütle Ayırımı	49
4.2.1. Farklı CO ₂ Yüklü TEA Konsantrasyonlarında Mikroalg Üretimi	49
4.2.2. Farklı CO ₂ Yüklü TEA Konsantrasyonlarında Gözlemlenen Biyokütle Ayırımı	54

4.3. Baca Gazından CO ₂ Absorpsiyonu ile Mikroalg CO ₂ Özümlemesinin Kimyasal Denge ve Büyüme Kinetiğine Bağlı Bir Kavramsal Modelle Bütünleştirilmesi	56
4.3.1. Modelin Kritik Proses Parametrelerine Hassasiyeti	56
4.3.2. Model Tahminleri	61
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
5.1. Seçilen CO ₂ Soğurucu Kimyasalların Mikroalg Üretimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	65
5.2. Mikroalg Üretiminde CO ₂ Temini İçin TEA Kullanımı ve Neticesinde Gerçekleşen Biyokütle Ayırımı	65
5.3. Baca Gazından CO ₂ Absorpsiyonu ile Mikroalg CO ₂ Özümlemesinin Kimyasal Denge ve Büyüme Kinetiğine Bağlı Bir Kavramsal Modelle Bütünleştirilmesi	68
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	77
EKLER	78

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
μ	: Özgül büyüme hızı (gün^{-1})
μ_{mak}	: Maksimum özgül büyüme hızı (gün^{-1})
Alk_S	: Proses suyundan alkalinite katkısı (mM)
$C_{i,A\check{C}}$	: Absorpsiyon çözeltisindeki toplam inorganik karbon konsantrasyonu (mM)
$C_{i,B\check{C}}$	: Besin çözeltisindeki toplan inorganik karbon konsantrasyonu (mM)
$C_{i,BO}$	: Büyüme ortamında toplam inorganik karbon konsantrasyonu (mM)
$C_{i,kar}$	: Mikroalg biyoreaktörüne giren karışım çözeltisindeki toplam inorganik karbon konsantrasyonu (mM)
ΔC_i	: İnorganik karbon konsantrasyonu farkı (mM)
$C_{T,\ddot{U}A,A\check{C}}$	: Absorpsiyon çözeltisindeki toplam üçüncül alkanolamin konsantrasyonu (mM)
$C_{T,\ddot{U}A,BO}$	: Büyüme ortamındaki toplam üçüncül alkanolamin konsantrasyonu (mM)
h/h	: Hacim-hacim oranında
$K_{a1,c}$	: Karbonik asidin birinci asit iyonlaşma sabiti (-)
$K_{a2,c}$	: Karbonik asidin ikinci asit iyonlaşma sabiti (-)
$K_{a,\ddot{U}A}$	: Üçüncül bir alkanolaminin asit iyonlaşma sabiti (-)
K_{C_i}	: Biyolojik inorganik karbon tüketimi için yarı doyumluk sabiti (mM)
k_d	: Hücre ölüm hızı (gün^{-1})
K_{H,CO_2}	: Karbondioksit için Henry sabiti (-)
K_w	: Suyun iyonlaşma katsayısı (-)
$P_{CO_2,b}$	: Baca gazındaki karbondioksitin kısmi basıncı (atm)
$P_{CO_2,h}$	: Havadaki karbondioksitin kısmi basıncı (atm)
pH	: Bir çözeltideki molar hidrojen iyon konsantrasyonun negatif logaritması (-)
$pH_{A\check{C}}$	: Absorpsiyon çözeltisinin pH değeri (-)
pH_{BO}	: Büyüme ortamının pH değeri (-)
$pK_{a,\ddot{U}A}$	: Üçüncül bir alkanolamin iyonlaşma sabitinin negatif logaritması (-)

r_{b,c_i}	: Teorik inorganik karbon tüketim hızı (g/L/gün, mg/L/gün)
r_b	: Biyokütle üretim hızı (g/L/gün, mg/L/gün)
r_{c_i}	: İnorganik karbon konsantrasyonundaki değişim hızı (g/L/gün, mg/L/gün)
$Q_{AÇ}$	: Mikroalg biyoreaktörüne giren absorpsiyon çözeltisinin debisi (L/sn)
$Q_{BÇ}$	: Mikroalg biyoreaktörüne giren besin çözeltisinin debisi (L/sn)
Q_T	: Mikroalg biyoreaktörüne giren toplam debi (L/sn)
V	: Mikroalg biyoreaktörünün hacmi (L)
X	: Mikroalg biyoreaktöründeki biyokütle konsantrasyonu (g/L, mg/L)
X_0	: Başlangıçtaki mikroalg biyoreaktöründeki biyokütle konsantrasyonu (g/L, mg/L)
X_G	: Mikroalg biyoreaktörüne giren biyokütle konsantrasyonu (mg/L)
x_c	: Mikroalglerin kuru biyokütlesindeki ortalama yüzde karbon içeriği (-)
Y_{C_i}	: İnorganik karbon tüketimi başına kuru biyokütle üretim verimi (g kuru biyokütle/g inorganik karbon)
AÇ	: Absorpsiyon çözeltisi
AKM	: Askıda katı madde
AMP	: 2-amion-2-metil-2-proponal
AKSK	: Aminli karbondioksit soğurucu kimyasal
BAV	: Biyokütle ayırma verimi (%)
BBM	: Bold's Basal Medium
BÇ	: Besin çözeltisi
BG11	: Blue green medium
BO	: Büyüme ortamı
C	: Karbon
CO ₂	: Karbondioksit
CO _{2(h)}	: Hidratlı karbondioksit
DMIPA	: N,N-dimetilisopropilamin
FAR	: Fotosentetik aktif radyasyon
KB	: Kuru biyokütle
KFV	: Karbondioksit faydalanma verimi (%)
MDEA	: N-metildietanolamin
MEA	: Monoetanolamin
PZ	: Piperazin

sp.	: Türlerinden herhangi biri (species)
<i>t</i> BDEA	: N-tert-butildietanolamin
TEA	: Trietanolamin
TETA	: Trietilentetramin
THAM	: Tris(hidroksimetil)-aminometan
TİK	: Toplam inorganik karbon



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil No:	Sayfa
2.1:	Endüstriyel ölçekli tipik amin bazlı gaz arıtma prosesi akış şeması. 7
3.1:	Model kapsamında önerilen bütünleşik sistemin şematik gösterimi. 25
3.2:	Model yapısının şematik gösterimi. 27
4.1:	Mikroalg kültürünün özgül büyüme hızının a) monoetanolamin (MEA), b) trietanolamin (TEA) ve c) piperazinin (PZ) farklı konsantrasyonları için kontrol şartlarıyla karşılaştırılması. 44
4.2:	Farklı TEA konsantrasyonları için mikroalg biyokütle konsantrasyonu değişimi. 45
4.3:	Karışık mikroalg kültüründe a) biyokütle artışının, b) azot ve c) fosfat tüketiminin kontrol şartlarıyla karşılaştırılması ve d) TEA konsantrasyonundaki değişimin eş zamanlı izlenmesi. 47
4.4:	Farklı şartlarda TEA konsantrasyonundaki azalma oranı. 48
4.5:	%15 CO ₂ ile doyurulmuş farklı TEA konsantrasyonlarında a) biyokütle konsantrasyonunun, b) nitrat konsantrasyonunun ve c) özgül büyüme hızlarının karşılaştırılması. 50
4.6:	%15 CO ₂ ile doyurulmuş farklı TEA konsantrasyonlarında a) toplam inorganik karbon konsantrasyonunun, b) nitrat konsantrasyonunun ve c) pH'nın karşılaştırılması. 52
4.7:	%15 CO ₂ ile doyurulmuş farklı TEA konsantrasyonları için büyüme periyodunun ilk 24 saati sonunda belirlenen biyokütle üretim, inorganik karbon konsantrasyonundaki değişim ve hesaplanan inorganik karbon tüketim hızlarının karşılaştırılması. 54
4.8:	%15 CO ₂ ile doyurulmuş farklı TEA konsantrasyonları için a) biyokütle ayırma verimlerinin ve b) nihai biyokütle konsantrasyonlarının karşılaştırılması. 55
4.9:	İnorganik karbon konsantrasyonunun ($C_{i,AÇ}$), inorganik karbon yakalama kapasitesini ($C_{i,AÇ}/C_{T,ÜA,AÇ}$) ve absorpsiyon sıvısının pH'sının ($pH_{AÇ}$) kritik sistem parametrelerine (a) $C_{T,ÜA,AÇ}$, b) $P_{CO_2,b}$, c) $pK_{a,ÜA}$, d) Alk_S) olan hassasiyeti. 58

- 4.10: Biyokütle üretim hızı (r_b), CO₂'den faydalanma veriminin (KFV), 60
büyüme ortamı pH'sının (pH_{BO}), ve inorganic karbon
konsantrasyonlarının ($C_{i, kar}$, $C_{i, BO}$, ΔC_i) kritik sistem parametrelerine
(a) $C_{T, \ddot{U}A, BO}$, b) $C_{T, \ddot{U}A, A\check{C}}$, c) $P_{CO_2, b}$, d) $pK_{a, \ddot{U}A}$) olan hassasiyeti.
- 4.11: Model tahminlerinin büyüme ortamındaki üçüncül alkanolamin 62
konsantrasyonlarına karışık farklı a) üçüncül alkanolamin
bileşiklerine, b) absorpsiyon çözeltisindeki alkanolamin
konsantrasyonuna ve c) baca gazındaki CO₂ kısmi basıncına göre
karşılatırılması.

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Çalışmada kullanılan CO ₂ soğurucu kimyasalların özellikleri.	15
3.2: BG11 sentetik kültür ortamının içeriği.	16
3.3: BBM sentetik kültür ortamının içeriği.	17
3.4: Önceki çalışmalarda elde edilen sınırlı inorganik karbon konsantrasyonundaki büyüme parametreleri.	37
3.5: Hassasiyet analizinde kullanılan proses parametrelerinin değer aralıkları ve sabit tutulan değerleri.	38
3.6: Model hesaplamalarında kullanılan üçüncül alkanolaminlerin özellikleri.	39

1. GİRİŞ

Son yüzyılda atmosferdeki karbon dioksit (CO₂) seviyesinde yaşanan belirgin artışın başlıca enerji üretiminde ve imalat süreçlerinde gerçekleşen aşırı fosil yakıt kullanımından kaynaklandığı düşünülmektedir. Özellikle, elektrik, ısı ve çimento üretiminin gerçekleştiği büyük ölçekli tesislerden kaynaklanan CO₂ salınımları bu artışın başlıca unsurlardır [1]. Her yıl fosil yakıt kullanımı sonucu atmosfere 35 Gt CO₂ salınmakta olup, toplam küresel CO₂ salınımının %60'ını kömür yakıtlı enerji santralleri, çimento fabrikaları ve rafineriler gibi büyük ölçekli sabit CO₂ kaynakları oluşturmaktadır [2], [3].

Günümüzde bu tür büyük ölçekli sabit CO₂ kaynaklarında oluşan CO₂ salınımlarını azaltmak için üç farklı yaklaşım uygulanmaktadır: (1) yakma öncesi CO₂ yakalama, (2) oksî-yakıt prosesinin modifikasyonu ve (3) yakma sonrası CO₂ yakalama [2]. Diğer yaklaşımlara nazaran yakma sonrası CO₂ yakalama teknolojileri, fosil yakıt kullanan mevcut yakma tesislerine daha kolay uygulanabilmeleri sayesinde gerçek ölçekte daha fazla uygulama şansı yakalamıştır. Şimdiye kadar adsorpsiyon, kriyojenik ayırma, membran filtrasyon, fiziksel ve kimyasal absorpsiyon gibi pek çok ayırma prosesi yakma sonrası CO₂ yakalama teknolojisi olarak denenmiştir [2]. Ancak baca gazındaki CO₂'nin kimyasal absorpsiyon yöntemiyle yakalanmasına dayanan teknolojiler günümüzde en yaygın olarak kullanılan CO₂ yakalama teknolojileridir. Özellikle, sulu amin-bazlı çözeltileri kullanan gaz arıtma teknolojileri çok uzun süredir doğal gazdan CO₂ ayırmada başarıyla kullanılmaktadır [4]. Bu sebeple, günümüzde fosil yakıt kullanan tesislerin baca gazlarından CO₂ yakalama verimini arttırmak için başlatılan çeşitli uygulama projelerinde genellikle ticari amin-bazlı karışımlar kullanılmaktadır [5]–[7].

Amin-bazlı prosesler kullanarak baca gazından %90'dan fazla CO₂ yakalama verimine ulaşmak ve aynı zamanda %98,5 ile %100 arası saflıkta CO₂ elde etmek mümkündür [8]. Ancak, aminli kimyasalların rejenerasyon aşamasında ihtiyaç duyduğu yüksek ısı enerjisi ve proses sonunda elde edilen yüksek saflıktaki CO₂'nin endüstriyel kullanım alanının kısıtlı olması bu teknolojinin yaygın kullanımına engel olmaktadır [4]. Elde edilen yüksek saflıktaki CO₂'nin yeraltındaki jeolojik yapılarda depolanması mümkün olmakla birlikte, uzun süreli CO₂ depolamadan kaynaklanan olası riskler ve CO₂ depolama alanlarının uzun dönemli bakımının ve izlenmesinin

getirdiği ağır yükümlülükler bu yöntemin uygulanabilirliğini büyük ölçüde kısıtlamaktadır [9].

Son yıllarda, baca gazındaki CO₂'nin hızlı büyüyen tek hücreli fotosentetik organizmalar (mikroalg, siyanobakteri, vb.) tarafından biyolojik olarak özümlemesine dayanan yaklaşımlar mevcut yaklaşıma (amin-bazlı CO₂ yakalama ve sonrasında yakalanan CO₂'nin jeolojik depolanması) çevreci ve ekonomik bir alternatif olarak öne çıkmakta ve pek çok araştırma ve geliştirme çalışmasının konusu olmaktadır. Özellikle, CO₂'nin biyolojik olarak özümlemesi sürecinde daha düşük enerjiye ve kimyasal kullanımına ihtiyaç duyması ve süreç sonunda ekonomik değeri olan biyokütle elde edilmesi bu yaklaşımı avantajlı kılan unsurlardır [10]. Öte yandan CO₂ gazının mikroalg havuzlarına verimli bir şekilde sağlanmasını ve mikroalg biyokütlesinin sudan düşük maliyetle ayrılmasını sağlayacak yöntemlerin geliştirilmesi bu teknolojinin gerçek ölçekte uygulanabilmesi için aşılması gereken başlıca zorluklardır.

Tipik mikroalg havuzları fotosentetik aktivitenin başlıca unsurlarından biri olan ışık geçirgenliğini arttırmak için geleneksel kapalı biyoreaktörlerden farklı olarak sığ su seviyesine ve bu sayede yüksek alan-hacim oranına sahip olacak şekilde tasarlanırlar [11]. Bu tip havuzlara CO₂'ce zengin baca gazları kabarcıklar halinde verildiğinde, yüksek miktarda CO₂ atmosfere kaçmakta ve bu durum CO₂ kullanım veriminin %10 ile %30 gibi düşük bir seviyede kalmasına neden olmaktadır [12]. Bundan dolayı mikroalg havuzlarındaki CO₂ iletim verimini arttırmak amacıyla, mikro kabarcıklar üreten düşük gözenek çaplı difüzörlerin kullanımı, yoğun membranlarla büyüme ortamına doğrudan çözünmüş CO₂ dağıtımı veya pH kontrollü kesikli CO₂ iletimi gibi çeşitli yöntemler önerilmiştir [12]–[14]. Aslında önerilen bu yöntemler laboratuvar ölçeğinde CO₂ iletim veriminde belirgin artışlar sağlamasına rağmen, bu yöntemlerin gerçek ölçekte kullanımında yaşanması muhtemel difüzör tıkanma problemleri ve basınçlı CO₂'nin iletilmesi için gerekli olan yüksek enerji ihtiyacı bu yöntemlerin gerçek ölçekte kullanılmasını tartışmalı hale getirmektedir [15].

Fotosentetik CO₂ özümleme sürecinde gaz halindeki CO₂'nin kullanımından kaynaklanan bu tip kısıtlamaları aşmak adına CO₂'nin suda çözünmüş bikarbonat (HCO₃⁻) ve karbonat (CO₃²⁻) formlarında büyüme ortamına sağlanması daha uygulanabilir bir yöntem olarak görülmektedir. Çoğu mikroalg ve siyanobakteri türünün CO₂'yi hücre membranlarından geçirmek ve hücre içinde depolamak amacıyla CO₂'yi bikarbonat formuna dönüştürebilen karbonik anhidraz adı verilen özel bir

enzim kullandığı bilinmektedir [16]. Ayrıca çeşitli mikroalg ve siyanobakteri türlerinin sadece bikarbonat tuzlarının (çoğunlukla sodyum bikarbonat) inorganik karbon kaynağı olarak kullanıldığı şartlarda kayda değer biyokütle üretim oranlarına ulaştığı çeşitli çalışmalarda kanıtlanmıştır [17]–[20]. Bu yöntemle fotosentez için ihtiyaç duyulan inorganik karbon bikarbonat ve karbonat formunda sağlanarak CO₂'nin gaz halinde kullanılması sırasında yaşanan CO₂ kaçışlarının azaltılacağı ve gelecekte gerçek ölçekli mikroalg yetiştirmesi sırasında ortaya çıkabilecek yüksek CO₂ taşıma ve depolama maliyetlerini gaz halindeki CO₂'ye kıyasla düşüreceği ön görülmektedir [15].

Son yıllardaki çalışmalar aminli bileşikler (çoğunlukla alkanolaminler) içeren sulu çözeltilerin belirli konsantrasyonlarda mikroalg büyümesi için ihtiyaç duyulan inorganik karbon miktarını sağladıklarını göstermiştir. Bu çalışmalarda alkanolaminler (MEA, DEA, TEA, 2-amion-2-metil-2-proponal (AMP), vb.) ve çeşitli aminli bileşikler (tris(hidroksimetil)-aminometan (THAM), trietilenetetramin (TETA), vb.) mikroalg büyüme ortamlarına belirli konsantrasyonlarda eklenerek ortamda gaz halindeki CO₂'nin çözünmüş inorganik karbon formunda tutulması sağlanmıştır [21]–[30]. Çalışmaların büyük çoğunluğunda amin bazlı CO₂ soğurucu kimyasallar, CO₂ gazı beslemeli fotobiyoreaktörlerde mikroalg büyüme ortamının çözünmüş CO₂ tutma kapasitesini arttırmak için kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar toksik etki göstermedikleri konsantrasyonlara kadar mikroalg biyokütle üretimini arttırmış, hatta bazı türlerde hücre içi lipid, karbonhidrat ve protein biriktirme oranlarında artışa neden olmuştur [22], [23], [25], [28]. Diğer çalışmalardan farklı olarak, sadece bir araştırmada önceden CO₂'ce doyurulmuş sulu amin çözeltisi büyüme ortamına eklenerek mikroalglerin inorganik karbon ihtiyacı karşılanmış ve bunun mikroalg biyokütle üretimine etkisi incelenmiştir [31]. Ancak, yapılan çalışma CO₂'ce yüklü amin çözeltisi ilavesinin farklı mikroalg türlerinde belirgin biyokütle artışları tespit ederken aynı çalışma büyüme ortamındaki inorganik karbon değişimini yeterli şekilde belirleyememiştir [31].

1.1. Amaç ve Kapsam

Bu tez çalışmasının amacı günümüzde baca gazından CO₂ yakalamada kullanılan aminli CO₂ soğurucu kimyasalların mikroalg büyümesinde ihtiyaç duyulan inorganik karbon ihtiyacını karşılamada kullanılabilirliğini incelemektir.

Bu konuda yapılan önceki çalışmalarda aminli CO₂ soğurucu kimyasallar doğrudan mikroalg büyüme ortamına ilave edilmiş ve büyüme ortamına gaz halinde CO₂ sağlanarak büyüme ortamındaki inorganik karbon konsantrasyonu arttırılmaya çalışılmıştır. Bu tez çalışması, önceki çalışmalardan farklı olarak, önceden CO₂ ile doyulmuş aminli CO₂ soğurucu kimyasalları içeren sulu çözeltileri büyüme ortamına ilave ederek mikroalg çoğalması için ihtiyaç duyulan inorganik karbon ihtiyacının doğrudan çözünmüş haldeki CO₂ ile karşılanması yaklaşımını seçmiştir. Bu sayede geleneksel amin bazlı CO₂ absorpsiyon sistemlerinden elde edilen CO₂'ce zengin sulu amin çözeltilerinin mikroalg üretim sistemlerinde bir besin kaynağı olarak ne ölçüde kullanılabileceği ve bu iki farklı sistemin beraber çalışması durumunda ortaya çıkacak kritik sistem parametreleri bu tez çalışmasıyla belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu doğrultuda gerçekleştirilen tez çalışmasının birinci aşamasında çeşitli aminli CO₂ soğurucu kimyasalların çalışmada kullanılan mikroalg türlerinin büyümesi üzerindeki etkisi belirlenmiş ve en az zararlı etkiyi gösteren kimyasalın farklı konsantrasyonlarda mikroalg biyokütle artış hızı ve besin tüketme davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca bu aşamada seçilen kimyasalın büyüme ortamında biyotik veya abiyotik parçalanmaya maruz kalıp kalmadığı incelenmiştir.

Tezin ikinci aşamasında seçilen kimyasalın tipik baca gazı CO₂ içeriğine sahip bir gaz karışımıyla CO₂'ce doyurulması sonucu elde edilen sulu alkanolamin çözeltisinin farklı oranlarda mikroalg içeren büyüme ortamına eklenmesinin biyokütle üretim hızına ve CO₂ kullanım verimine etkisi araştırılmıştır. Bu aşamada, gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sırasında oluşan biyokütlenin büyüme ortamından flotasyonla ayrıştığı gözlemlenmiş ve kullanılan kimyasalın bu süreç üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Tezin son aşamasında geleneksel amin bazlı CO₂ absorpsiyon sistemleri ile yenilikçi mikroalg yetiştirme sistemlerinin birlikte kullanımı (bütünleştirilmesi) durumunda ortaya çıkacak olası kritik parametreleri ve bunların karşılıklı ilişkilerini belirlemek amacıyla kimyasal denge prensibine ve Monod büyüme kinetiğine dayanan bir kavramsal model geliştirilmiştir. Öncelikle kritik parametreler belirlenmiş ve daha sonra her kritik parametre için model denklemleri kullanılarak hassasiyet analizi gerçekleştirilmiştir. Seçilen farklı CO₂ soğurucu kimyasallar için farklı koşullarda bu tür bütünleşik bir sistemin olası günlük mikroalg biyokütlesi üretim miktarı ve CO₂ kullanma verimleri tahmin edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Mevcut CO₂ Yakalama Teknolojileri

Günümüzde termik santraller, petrol rafinerileri, demir çelik tesisleri, çimento fabrikaları ve doğalgaz çevrim santrallerinde fosil yakıtların yakılması sırasında üretilen CO₂'nin kaynakta azaltılmasına ve tutulmasına dayanan yöntemler yanma sonrası (post-combustion), yanma öncesi (pre-combustion) ve oksî-yakıt yakma (oxy-fuel combustion) olmak üzere üç grupta incelenir.

Yanma öncesi karbon tutma yöntemi olarak gazlaştırma (kısmî yakma) teknolojisinden yararlanılmaktadır. Bu teknoloji yanma öncesinde yakıtın oksijen, hava veya su buharıyla reaksiyona sokularak CO₂ ve hidrojen (H₂) içeren sentez gazına dönüştürülmesi ve bu sentez gazının su buharıyla muamelesi sonucu ortaya çıkan CO₂'nin çeşitli çözeltiler yardımıyla tutulmasına dayanır. Bu teknik tüm yanma sürecini etkilemesi nedeniyle tüm tesisin yeniden inşasını gerektireceği için yüksek yatırım maliyetlerini beraberinde getirir [32]. Öte yandan oksî-yakıt tekniğinde kömür ya da karbon havadan ziyade saf oksijen ile reaksiyona sokulmakta ve oluşan atık gaz da depolanmadan önce gazlaştırmaya nazaran çok daha az muameleye tabi tutulmaktadır. Önce yanabilir hidrojen oluşturmak için kömür, oksijen ve buhar kullanılmakta, daha sonra ise kömür doğrudan doğruya yakılmaktadır. Ancak oksijenin saflaştırılması ve buharın oluşturulması kapsamında yüksek oranlarda enerji harcanmaktadır [32]. Diğer yöntemlere kıyasla daha fazla uygulama alanı bulan ve daha düşük yatırım maliyetlerine sahip olan yakma sonrası CO₂ tutma yöntemi, baca gazlarından istenmeyen bileşenlerin (CO₂, hidrojen sülfür (H₂S), nitrojen oksitler (NO_x), vb.) gidermesinde sıvı soğurucuların (absorban), katı yüzey tutucuların (adsorban), membranların ve kriyojenik (düşük sıcaklık) tekniklerin kullanıldığı çeşitli gaz sıyırma teknolojilerini kapsamaktadır [33].

Yüksek sıcaklık ya da yüksek basınç altında aktif karbon ve zeolit gibi katı yüzey tutucuları kullanarak baca gazından CO₂ yakalanmasına dayanan yöntemler özellikle doğal gaz çevrim santrallerinde denenmiştir. Ancak kullanılan yüzey tutucuların CO₂ tutma kapasitesinin ve CO₂'ye olan seçiciliklerinin düşük olması sebebiyle bu yöntemin büyük ölçekli gaz ayırma proseslerindeki kullanım potansiyeli düşüktür [2].

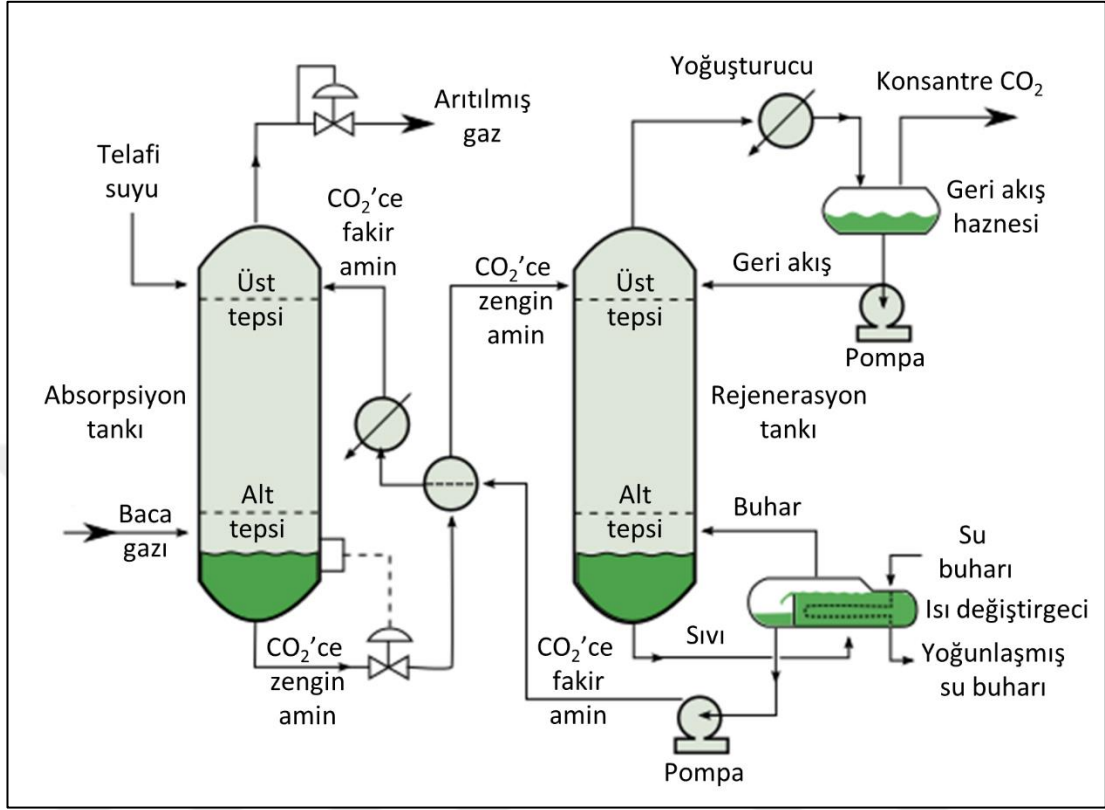
Gaz sıyırma membranları gaz akışındaki bir bileşenin diğer bileşenlere nazaran membran gözeneklerinden daha hızlı geçmesini sağlayan farklı yapılara (polimerik, paladyum içeren, vb.) sahip membranlardır. Yüksek oranda ayırma ulaşabilmek için çok basamaklı ve geri devirli şekilde pek çok membranın aynı anda kullanılması gereklidir. Düşük CO₂ konsantrasyonuna sahip gaz akımları için kullanılabilmesi ve yüksek CO₂ konsantrasyonları için çok çeşitli türlerde membranlar içeren karmaşık sistemlere ihtiyaç duyulması bu teknolojinin yaygınlaşmasındaki en büyük engeldir [2].

Kriyojenik ayırma CO₂'nin diğer gazlardan soğutma ve damıtma yoluyla ayrıştırılmasına dayanan ve çoğunlukla yüksek CO₂ konsantrasyonlarına (>%90) sahip gaz akımları için kullanılan bir yöntemdir [33]. Soğutma işleminden kaynaklanan yüksek enerji tüketimi ve bu işlem öncesi tıkanmaları önlemek için giriş gaz akımının nemden arındırılması işleminde yaşanan zorluklar yöntemin önemli dezavantajlarıdır [2]. Öte yandan bu yöntemin en büyük getirisi ayırma işlemi sonunca elde edilen ve taşınması kolay olan sıvı halde CO₂'dir [33].

Baca gazından CO₂ sıyırmada sulu çözeltileri bazik özellik gösteren çeşitli karbon soğurucuların (sodyum hidroksit (NaOH), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂), amonyak (NH₃), sodyum bikarbonat (NaHCO₃), potasyum karbonat (K₂CO₃), aminli bileşikler, vb.) kullanıldığı teknolojiler diğer teknolojilere nazaran yüksek CO₂ tutma kapasiteleri nedeniyle daha fazla uygulama alanı bulan yöntemlerdir. Özellikle rejenerasyonu göreceli olarak daha kolay olan amin grubu içeren soğurucuların kullanıldığı gaz sıyırma sistemleri son 60 yıldır baca gazlarından CO₂ ve H₂S ayırma işlemi için kullanılan en yaygın ve teknik anlamda en iyi bilinen prosestir [34].

Endüstriyel ölçekli tipik amin bazlı gaz arıtma prosesi iki aşamadan meydana gelir (Şekil 2.1) [35]. Birinci aşama ortam sıcaklığında baca gazındaki CO₂'nin düşük uçuculuğa sahip sulu amin çözeltisi içinde soğrulmasına (absorpsiyonuna) dayanır. Daha sonra ikinci aşamada, CO₂ bakımında doymuş hale gelen amin çözeltisindeki çözünmüş CO₂, 100 ile 120 °C arasındaki su buharıyla sıyrılır ve bu su buharının damıtılmasıyla ortaya çıkan saf CO₂ gazı 100 ile 150 bar arasında basınçlandırılarak sıvı halde taşınabilir hale getirilir [34]. Bu rejenerasyon işlemi sonucunda CO₂'den arındırılmış amin çözeltisi yeniden absorpsiyon aşamasına geri döner ve tüm proses tekrarlanır. CO₂ giderim verimleri %90 mertebesini aşabilen bu tür sistemlerde işlem sonunda %98,5 ile %100 arası saflıkta CO₂ elde etmek mümkündür [8]. Sulu amin çözeltilerinin kullanıldığı bu tip prosesler, amonyak üretiminde, doğalgaz arıtımında,

rafinerilerde ve baca gazı salınımı yapan enerji santralleri ile büyük ölçekli endüstriyel tesislerde hem pilot hem de gerçek ölçekte başarıyla işletilmektedir [36].



Şekil 2.1: Endüstriyel ölçekli tipik amin bazlı gaz arıtma prosesi akış şeması.

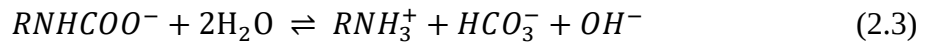
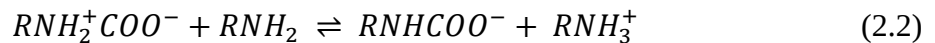
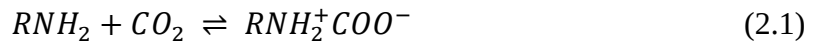
Yüksek CO₂ giderim verimlerine ulaşabilen bu tür sistemler, kullanılan amin grubuna sahip soğurucuların kullanım sırasında bozulmaya uğraması, korozyona ve köpüklenmeye neden olması ve soğurucu aminli kimyasalların geri dönüştürülmesi işleminin sahip olduğu yüksek enerji ihtiyacı gibi çeşitli dezavantajlar barındırmaktadır [2], [34]. Rejenerasyon aşamasındaki yüksek enerji tüketimi tipik bir CO₂ yakalama tesisinin işletme maliyetinin %70'ine tekabül etmekte olup, bu tür bir CO₂ yakalama tesisinin mevcut orta ölçekli bir enerji santraline kurulması durumunda santralin elektrik üretim maliyetinin %75-80 civarında artacağı tahmin edilmektedir [37], [38]. Bu olası yüksek enerji maliyetinin yanı sıra proses sonunda üretilen büyük miktardaki CO₂'nin sadece küçük bir kısmı endüstride hammadde olarak kullanım alanı bulabilmektedir [38]. Bu sebeple amin bazlı CO₂ yakalama sistemleriyle yakalanan CO₂'nin yer altındaki jeolojik yapılara depolanması günümüzde daha uygulanabilir bir yöntem olarak görülmektedir [39]. Yüksek

saflıktaki CO₂'nin pompalar vasıtasıyla geçirimsiz yeraltı katmanlarına taşınması ve orada yüzlerce yıl depolanmasına dayanan ve yüksek CO₂ depolama kapasitesi sunan bu yöntem beraberinde bazı soru işaretleri de getirmektedir. Özellikle yeraltı katmanları arasında yüksek basınçta depolanan CO₂'nin sürekli sızma riski taşınması ve belki yüzlerce yıl takip edilmesi gereken CO₂ depolama sahalarının uzun süreli bakım ve onarı masrafları ile beraberinde getireceği yasal sorumluluklar bu yöntemin yaygınlık kazanması önündeki başlıca engellerdir [9].

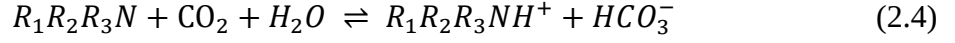
2.2. Aminli CO₂ Soğurucu Kimyasallar

Aminler, amonyaktan (NH₃) türetilmiş, paylaşılmamış elektron çiftine sahip azot atomları içeren organik bileşiklerdir. Yapısal olarak amonyağın bir türevi olmalarına rağmen, amonyağa ve alkali metal hidroksitlere nazaran zayıf baz özelliği gösterirler [40]. Aminler azot atomuna bağlı fonksiyonel grupların sayısına göre üç kategoriye ayrılır: (1) birincil, (2) ikincil ve (3) üçüncül aminler.

Amonyağın alkollerle reaksiyona sokulmasıyla elde edilen alkanolaminler, endüstriyel ölçekte hidrojen sülfür (H₂S) ve CO₂ gibi asidik gazların arıtımında en fazla kullanılan aminli bileşiklerdir [41]. Alkanolaminler, alkan iskeletine bağlı hidroksit (OH) ve amin (NH₂) fonksiyonel grupları içeren, diğer aminler gibi birincil, ikincil ve üçüncül olarak gruplandırılan organik bileşiklerdir. Alkanolaminler iki farklı CO₂ tutma mekanizmasına sahiptirler. Birincil ve ikincil alkanolaminler ortamdaki CO₂ ile düşük sıcaklıkta reaksiyona girdiklerinde öncelikle bir ikiz iyon (zwitterion) oluşumu gerçekleşir (Eşitlik (2.1)) ve bu ikiz iyon ortamdaki alkanolaminle reaksiyona girerek amonyum karbamat adlı toksik bir ara ürün oluşturur (Eşitlik (2.2)) [42]. Daha sonra da bu molekülün suyla hidrasyonu sonucu ortama bikarbonat iyonu salınır (Eşitlik (2.3)).



Öte yandan üçüncül alkanolaminler diğer alkanolamin türleri gibi CO₂ ile direkt olarak reaksiyona girmedikleri için farklı bir reaksiyon mekanizmasına sahiplerdir. Bu tür alkanolaminlerin CO₂'nin hidrasyonu sırasında bir baz-katalitik etki gösterdiği saptanmıştır [42]:



Üçüncül alkanolaminler birincil ve ikincil alkanolaminlerde olduğu gibi nitrojen atomuna bağlı hidrojen atomu içermedikleri için karbamat oluşum basamağı içermezler [42]. Bu nedenle de CO₂ ile reaksiyona girme istekleri düşüktür. Öte yandan CO₂ ile reaksiyonu sonucu karbamat oluşumu olmadığı için ikinci basamak olan hidroliz reaksiyonu daha hızlı şekilde meydana gelir ve bikarbonat oluşumu artar [42]. Bikarbonat oluşumu sırasında ortama enerji salınımı düşük olduğu için kimyasal geri kazanım enerjisi de nispeten düşük olmaktadır [43]. Üçüncül alkanolaminlerin düşük CO₂ soğurma hızı birincil ve ikincil alkanolaminlerle veya çeşitli soğurma aktivitesi artırıcı bileşiklerle (piperazin (PZ), vb.) harmanlanarak artırılabilir [44].

2.3. Mikroalglerle CO₂ Yakalama

Mikroalgler, hızlı çoğalabilen, fotosentez yoluyla havadan CO₂ özümleyebilen ve son yıllarda ekonomik değere sahip biyokütle üretiminde sıklıkla kullanılan tek hücreli yosunlardır. Yüksek CO₂ konsantrasyonlarına (%15-20) dayanıklı olan mikroalg türleri olmakla birlikte, çoğu mikroalg türü %2-5 CO₂ konsantrasyonuna uyum sağlarlar [45], [46]. Çeşitli mikroalg türlerinin yüksek CO₂ konsantrasyonlarına sahip ortamlarda büyütülmesi sonucunda fotosentetik aktivitelerinde ve lipid biriktirme kapasitelerinde artış olduğu raporlanmıştır [47]. Gelişmiş CO₂ özümleme kabiliyetleri sebebiyle çeşitli çalışmalarda doğrudan baca gazından CO₂ yakalamada kullanılan mikroalgler, mevcut CO₂ yakalama teknolojilerine göre daha düşük enerji ve kimyasal ihtiyacı duyan ve ekonomik olarak değerli biyokütle sağlayan alternatif bir CO₂ yakalama yöntemi olarak görülmektedir [48].

2.3.1. Mikroalg Üretiminde Baca Gazındaki CO₂'nin Kullanımı

Mikroalg yetiştiriciliğinde yüksek biyokütle üretimine ve yüksek CO₂ yakalama verimine ulaşabilmek için CO₂'nin düşük konsantrasyonlarda bulunduğu ortam havasından ziyade yüksek konsantrasyonda CO₂ içeren kaynaklardan sağlanması gerekmektedir. Bu ihtiyacın yüksek yatırım ve işletme maliyetlerine sahip olan saf CO₂ kaynakları yerine içerisinde ortalama %5-%15 oranında CO₂ içeren atık baca gazlarından sağlanması daha uygulanabilir bir yöntem olarak görünmektedir [49]. Ancak daha çevreci ve ekonomik bir alternatif olarak görülen bu yönteminin gerçek ölçekte uygulanabilmesi önünde hala aşılması gereken bazı zorluklar mevcuttur.

Bu zorluklardan biri gaz halindeki CO₂'nin verimli bir şekilde suda yaşayan mikroalglerle iletilmesinde yaşanan güçlüklerdir. Fotosentez sırasında ihtiyaç duyulan ışığın yeterli düzeyde mikroalg hücrelerine ulaştırılması amacıyla tasarlanan tipik mikroalg havuzlarının derinlikleri azdır ve bu yüzden yüksek verimli mikroalg biyoreaktörlerine göre hacim/alan oranları düşüktür [11]. CO₂'ce zengin baca gazı bu tip mikroalg havuzlarına verildiğinde, CO₂'nin büyük bir kısmı atmosfere kaçmakta ve sadece %10 ile %30'luk bir kısmı mikroalgler tarafından kullanılabilir [12]. Bu sorunu çözmek adına çeşitli metotlar denenmiştir. Örneğin, düşük gözenek çaplı difüzörler kullanarak kabarcık boyutu azaltmış, yoğun membranlarla büyüme ortamına doğrudan çözünmüş CO₂ sağlanmış ya da pH kontrollü sistemlerle CO₂ gazı kesikli şekilde mikroalg havuzlarına verilmiştir [11]–[13]. Laboratuvar ölçeğinde uygulanan bu yöntemler CO₂ iletim verimini arttırmakla birlikte, bu yöntemlerin sahada kullanılmaları, olası difüzör tıkanma problemleri ve CO₂'nin basınçlandırılmasının beraberinde getireceği yüksek enerji maliyeti gibi yeni sorunlar doğuracaktır [15].

Aşılması gereken bir başka güçlük de, baca gazı üreten tesisler ile (termik santral, vb.) mikroalg büyüme için düşük maliyetli besin sağlayan tesislerin (atık su artıma tesisleri, vb.) birbirine yakın konumlarda bulunmamasından kaynaklanan yüksek CO₂ taşıma maliyetleridir. Gaz halindeki CO₂'nin 100-150 bar seviyesinde basınçlandırılarak borularla mikroalg yetiştirme tesislerine taşınması işletme maliyetini pratikte uygulanamaz bir seviyeye ulaştırmaktadır [50]. Geceleri ve kış dönemlerinde fotosentetik aktivitenin düşeceği ya da hiç olmayacağı göz önüne alındığında taşınan CO₂'nin depolanması gerekeceği ve bunun da ilave maliyet oluşturacağı göz ardı edilmemelidir [51].

Mikroalg üretiminde CO₂ kaynağı olarak baca gazları kullanımının beraberinden getirdiği bir diğer sorun da atık baca gazlarının mikroalgler üzerinde toksit etki yaratabilen inorganik maddeler (kükürt oksitler, azot oksitler, ağır metaller, vb.) içermesidir. Yapılan çalışmalar bu tür inorganik kirleticiler içeren baca gazlarının mikroalg üretiminde kullanılması durumunda mikroalglerin biyokütle ve lipit üretim verimlerinde sırasıyla %67,5 ve %32 oranlarında azalma yaşanabildiğini göstermiştir [52].

2.3.2. Mikroalg Üretiminde Çözünmüş CO₂'nin Kullanımı

Her ne kadar yüksek CO₂ konsantrasyonlarına toleranslı ve yüksek karbon tutma kapasitelerine sahip mikroalg türleri bulunsun da bu türlerin biyolojik karbon yakalama süreci gaz halindeki inorganik karbonu istenilen verimde tutma konusunda başarısız olmuştur. Özellikle gaz halindeki CO₂'nin suda çözünme hızıyla mikroalg CO₂ özümleme hızı arasındaki fark bu durumun başlıca nedenidir [46]. Baca gazındaki CO₂'nin kullanımından kaynaklanan ve yukarıda sıralanan engeller, mikroalglerin ihtiyaç duyduğu inorganik karbonun gaz halindeki CO₂ yerine suda çözünmüş bikarbonat (HCO₃⁻) formunda karşılanmasına dayanan alternatif yöntemleri öne çıkarmaktadır. Mikroalglerin inorganik karbon kaynağı olarak hem suda çözünmüş CO₂ gazını hem de HCO₃⁻ iyonunu kullanabildiği hâlihazırda bilinmektedir [53]. Önceki çalışmalar mikroalglerin ortamdaki CO₂ ve HCO₃⁻ iyonlarını hücre membranından bir tür karbon yoğunlaştırma mekanizması yardımıyla geçirdiklerini, karbonik anhidraz adlı bir enzim yardımıyla CO₂ ve HCO₃⁻'ü birbirlerine dönüştürebildikleri ve inorganik karbonu hücre içeresinde çoğunlukla HCO₃⁻ şeklinde biriktirdiklerini göstermiştir [16]. Mikroalgler ortamdaki inorganik karbon türlerini kullanmadan önce bikarbonat olarak hücre içinde biriktirmekte (yoğunlaştırmakta) ve yeterli düzeye gelindiğinde enzimatik yolla CO₂'ye çevirip fotosentezde kullanmaktadır [16].

Birçok mikroalg türü inorganik karbon kaynağı olarak CO₂ yerine çözünmüş bikarbonat tuzlarının (çoğunlukla alkali metal bikarbonat ve karbonat tuzları (sodyum karbonat (Na₂CO₃), sodyum bikarbonat (NaHCO₃), potasyum bikarbonat (KHCO₃), vb.)) kullanıldığı şartlarda kayda değer biyokütle üretim seviyelerine ulaşmıştır [17]–[20]. Büyüme ortamındaki bikarbonat konsantrasyonunun artışıyla birlikte bazı mikroalg türlerinde biyokütle üretiminin yanı sıra hücre içi pigment üretiminin ve yağ

asidi birikiminin artığı raporlamıştır [17]. Yüksek bikarbonat konsantrasyonlarına uyumlu halofilik mikroalglerin (*Dunaliella salina*, vb.) ve siyanobakterilerin (*Arthrospira platensis*, *Synechocystis* sp., vb), 0,5-0,6 M bikarbonat konsantrasyonuna kadar büyüme hızlarını korudukları gözlemlenmiştir [18], [19]. Özellikle mikroalg biyokütlesini arttırmak için yüksek pH değerlerine (pH = 9 ve üzeri) ulaşılan bu tür çalışmalarda büyüme ortamında bulunan inorganik karbon türleri mikroalglerin kolaylıkla kullanabildiği bikarbonat (HCO_3^-) formundan daha çok karbonat (CO_3^{2-}) formunda bulunmaktadır. Çoğu yeşil mikroalg türü karbonat formundaki inorganik karbonu fotosentezde kullanamaz [54]. Bu sebeple alkali metal tuzlarının mikroalg üretiminde inorganik karbon sağlamak amacıyla kullanıldığı çalışmalar ancak yüksek alkali ve tuzlu sularda büyüyen az sayıdaki halofilik mikroalg ve siyanobakteri türüyle gerçekleştirilebilmiş, katma değerli biyokütle üretiminde yaygınlıkla kullanılan mikroalg türleri (*Chlorella* sp., *Haematococcus pluvialis*, *Haematococcus pluvialis*, *Scenedesmus* sp., vb.) bu şartlara uygun olmadığı için şimdiye kadar denenmemiştir [55].

2.3.3. Mikroalg Üretiminde Aminli CO₂ Soğurucuların Kullanımı

Mikroalglerin çözünmüş inorganik karbon içeren büyüme ortamlarında başarılı bir şekilde büyütülebileceğini gösteren çalışmalar, geleneksel CO₂ yakalamada yaygın şekilde kullanılan aminli bileşikler içeren sulu çözeltilerin (çoğunlukla alkanolamin içeren çözeltilerin) de mikroalg büyüme ortamlarında inorganik karbon konsantrasyonunu arttırmak için kullanılabileceği fikrini doğurmuştur. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda çeşitli alkanolaminler (MEA, DEA, TEA, 2-amion-2-metil-2-proponal (AMP), vb.) ve aminli bileşikler (tris(hidroksimetil)-aminometan (THAM), trietilenetetramin (TETA), vb.) mikroalg büyüme ortamlarını belirli konsantrasyonlarda eklenerek ortama verilen gaz halindeki CO₂'nin çözünmüş inorganik karbon formunda kalması sağlanmıştır.

Bu konuda yapılan ilk çalışmada Choi vd. havalandırılmalı bir biyoreaktörde BG11 büyüme ortamına %15 h/h CO₂ ile doyulmuş 4,92 mM (300 mg/L) MEA eklenmesiyle *Scenedesmus* sp. mikroalglerin büyüme hızında %60'varan artış sağlamıştır [21].

Rosa vd. düzenli CO₂ beslenen (2 mL/sa) biyoreaktörlerde *Spiriluna* sp. mavi-yeşil alglerle yaptıkları çalışmalarda 1,23 mM (75 mg/L) MEA konsantrasyonundan

daha yüksek konsantrasyonlarda büyümenin gerçekleşmediğini ve ancak 0,2 mM MEA konsantrasyonunda kontrol şartlarına kıyasla biyokütle artışı meydana geldiğini bildirmişlerdir [22], [23]. Rosa vd. tarafından gerçekleştiren diğer çalışmalarda *Chlorella fusca* türü mikroalglerin CO₂ beslemeli kesikli biyoreaktörlerde 2,5 mM MEA konsantrasyonuna kadar biyokütle artışı hızını koruduğu ve bunun yanı sıra kesikli beslemeli biyoreaktörlerde bu tür mikroalglerin kontrol şartlarına göre daha fazla protein ve lipid biriktirdiklerini tespit edilmiştir [24], [25].

Sun vd. pH kontrollü bir sistemle düzenli CO₂ (%10 h/h) beslenen kesikli biyoreaktörlerde gerçekleştirdikleri çalışmada BG11 büyüme ortamına 1 mM MEA eklenmesinin *Scenedesmus dimorphus* türü mikroalglerde hem biyokütle hem de lipid içeriği artışı sağladığı, aynı zamanda CO₂ kullanma verimliliğini arttırdığını göstermiştir [26]. Ancak, aynı çalışmada, daha yüksek MEA konsantrasyonlarında mikroalg büyümesinin durduğu gözlemlenmiş; bu duruma MEA'nın CO₂ absorpsiyonu sırasında ortamda oluşan karbamatların neden olduğu düşünülmüştür [26].

Cardias vd. 1,64 mM DEA ve 0,41 mM potasyum karbonat (K₂CO₃) karışımının eklendiği modifiye edilmiş Zarrouk besi ortamında *Spirulina* sp. mavi-yeşil alglerle yaptıkları çalışmada 2,1 g/L biyokütle konsantrasyonuna ulaşmış ancak daha yüksek DEA ve K₂CO₃ konsantrasyonlarında büyüme hızında belirgin düşüşler gözlemlenmişlerdir [27].

Sun vd. biyolojik çalışmalarda tampon çözelti hazırlamada sıklıkla kullanılan THAM bileşiğini (daha bilinen adıyla tris) hem kapalı hem de açık biyoreaktörlerde CO₂ tutma kapasitesini arttırmak için kullanmışlardır [28]. Yapılan çalışmada *Scenedesmus dimorphus* türü mikroalglerin farklı konsantrasyonlarında (2-8 mM) THAM içeren modifiye edilmiş BG11 büyüme ortamında ve pH kontrollü CO₂ (%10 h/h) beslemesiyle büyümesi sağlanmış ve kontrol şartlarına göre biyokütle üretiminde %66 artış gözlemlenmiştir [28]. THAM eklenmesi sonucu açık biyoreaktörde geleneksel açık parkurlu biyoreaktörlere kıyasla %60 daha fazla CO₂ tutma kapasitesi yaratıldığı belirlenmiştir [28]. Ayrıca deneyler sırasında THAM'ın biyolojik olarak parçalanmadığı tespit edilmiştir [56].

Do vd. özellikle ilaç ve tekstil endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılan TETA bileşiğini %5 (h/h) CO₂ ile beslenen kapalı fotobiyoreaktörde CO₂ yakalama verimini arttırmak için kullanmışlardır [29]. *Scenedesmus acuminatus* türü termofilik bir mikroalgin kullanıldığı çalışmada 4,7 g/L biyokütle konsantrasyonuna ulaşılmış

olup, sadece CO₂ ile beslenen fotobiyoreaktöre nazaran 5 mM TETA'nın eklendiği biyoreaktörde CO₂ yakalama verimini %45 oranında artırmıştır [29].

Farklı alkanolaminlerin (MEA, DEA, TEA ve AMP) ve onların farklı konsantrasyonlarının *Scenedesmus* sp. mikroalgler üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir başka çalışmada, kullanılan diğer alkanolaminlere kıyasla üçüncül bir amin yapısına sahip olan trietanolaminin (TEA) daha düşük toksisite gösterdiği ve yüksek konsantrasyonlarda daha fazla biyokütle artışı ve CO₂ kullanım verimi sağladığı tespit edilmiştir [30].

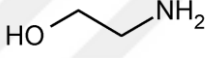
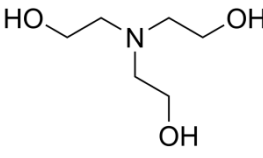
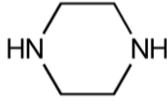
Literatürde de görüldüğü amin bazlı CO₂ soğurucu kimyasalların kullanıldığı çalışmaların hepsinde düzenli aralıklarla CO₂ gazı beslemesi yapılmış ve bu kimyasallar mikroalg büyümesinin gerçekleştiği besi ortamının daha fazla çözünmüş CO₂ tutabilmesini sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Önceki çalışmalardan farklı olarak, Al-zuhair ve arkadaşları üç farklı mikroalg cinsinin (*Chlamydomonas* sp., *Chlorella* sp. ve *Pseudochlorococcum* sp.) 100% (h/h) CO₂ ile doyurulmuş %10 (h/h) DEA (~ 0.5 M) çözeltisini büyüme ortamına ekleyerek mikroalg biyokütle üretimini ve ortamdaki çözünmüş inorganik karbon değişimini takip etmişlerdir [31]. Deney süresince çözünmüş inorganik karbon konsantrasyonunda %30-85 arasında düşüş gözlemlenirken, *Chlamydomonas* sp., *Chlorella* sp. ve *Pseudochlorococcum* sp. mikroalglerin başlangıç biyokütle konsantrasyonlarının sırasıyla yaklaşık 5, 3 ve 7 kat arttığı belirlenmiştir [31]. Ancak doygun DEA çözeltisinin abiyotik şartlardaki çözünmüş inorganik karbon konsantrasyonu belirlenmediği ve inorganik karbon konsantrasyonunun belirlenmesinde titrimetrik yöntemler kullanıldığı göz önüne alındığında çalışmanın DEA rejenerasyonun ne ölçüde belirleyebildiği tartışmalıdır.

3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Karbondioksit Soğurucu Kimyasallar

Tez çalışmasının birinci aşamasında günümüzde baca gazında CO₂ yakalamada kullanılan çeşitli aminli CO₂ soğurucu kimyasalların mikroalg büyümesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışma için üç farklı amin bazlı CO₂ soğurucu seçilmiştir. Bu soğurucular biri birincil (monoetanolamin), biri üçüncül (trietanolamin) ve sonuncusu da halkalı (piperazin) bir amin bazlı kimyasaldır. Seçilen kimyasalların hepsi yüksek saflıkta (>%98-99 saflık oranında) temin edilmiş olup kimyasal özellikleri ayrıntılı olarak Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan CO₂ soğurucu kimyasalların özellikleri.

Kimyasalın adı	Moleküler formül	Moleküler yapı	pKa	Buharlaştırma noktası (°C)	Sudaki çözünürlüğü
Mono-etanolamin	C ₂ H ₇ NO		9,5	170	Yüksek
Tri-etanolamin	C ₆ H ₁₅ NO ₃		7,73	335	Yüksek
Piperazin	C ₄ H ₁₀ N ₂		9,7	146	Yüksek

3.2. Mikroalg Türü ve Büyüme Ortamı

Tez çalışmasının birinci aşamasında *Chlorophyceae* sınıfına ve *Chlorococcum* takımına ait mikroalg türlerinin (*Scenedesmus* sp., *Chlorococcum* sp., vb.) baskın olduğu, mikroalglerden değerli ürün elde etme konusundaki önceki çalışmalarımızda başarıyla kullanılmış olan ve Blue Green Medium (BG11) kültür ortamına aklime edilmiş karışık bir mikroalg kültürü kullanılmıştır [57]–[59]. Stok mikroalg biyokütlesi üretimi 5 L’lik cam akvaryumdan oluşan kesikli ve atmosfere açık bir biyoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Stok çözeltideki mikroalg hücre konsantrasyonu

(biyokütle artışı), öncelikle standart askıda katı madde (AKM) analiziyle belirlenmiş, elde edilen sonuçlar 682 nm dalga boyunda optik yoğunluk ölçümleriyle karşılaştırılarak AKM-optik yoğunluk kalibrasyon eğrisi elde edilmiş ve daha sonrasında bu eğri kullanılarak biyokütle artışı spektrofotometrik olarak takip edilmiştir. Stok çözeltinin karışımı akvaryum tabanına yerleştirilen difüzörlerde oluşturulan hava kabarcıklarıyla sağlanmıştır. Biyoreaktörün aydınlatılması için gün ışığı spektrumuna sahip olan flüoresan lambalar (85 W Philips Master TL-D-90 Graphica) kullanılarak sıvı ve cam yüzeylerde ortalama 150 μmol foton/ $\text{m}^2 \cdot \text{sn}$ fotosentetik aktif radyasyon (FAR) yoğunluğu sağlanmıştır. Doğal ışık döngüsünü taklit etmek için ışık sistemi zaman ayarlı priz kullanılarak 12 saat aydınlık 12 saat karanlık periyodunda çalıştırılmıştır. BG11 besi ortamının hazırlanmasında Tablo 3.2’de verilen temel besin maddeleri ve iz elementler kullanılmıştır [60]. Hazırlanan her 1 L BG11 besi ortamı çözeltisine 1 mL iz element çözeltisi eklenmektedir.

Tablo 3.2: BG11 sentetik kültür ortamının içeriği.

Çözeltiler	Kimyasallar	Konsantrasyon (mg/L)
Besi ortamı çözeltisi	Sodyum nitrat (NaNO_3)	1500
	Dipotasyum fosfat ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	40
	Magnezyum sülfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	75
	Kalsiyum klorür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	36
	Sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	6
	Demir amonyum sitrat ($(\text{NH}_4)_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2$)	6
	Disodyum EDTA (Na_2EDTA)	1
	Sodyum karbonat (NaCO_3)	20
İz element çözeltisi	Borik asit (H_3BO_3)	2,86
	Manezyum klorür ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	1,81
	Çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0,222
	Sodyum molibdat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,390
	Bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	0,079
	Kobalt (II) nitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0,049

Tez çalışmasının ikinci aşamasında Texas Üniversitesi Alg Kültür Koleksiyonundan temin edilen ve Bold’s Basal Medium (BBM) besi ortamına aklime

edilen UTEX-LB-1822 kodlu ve *Chlorella* sp. mikroalg türlerini içeren saf bir mikroalg kültürü kullanılmıştır. Stok mikroalg biokütle üretimi 250 mL’lik erlenler içerisinde steril şartlarda gerçekleştirilmiştir. Stok çözeltideki mikroalg hücre konsantrasyonu, AKM analiz sonuçları ile 685 nm dalga boyunda optik yoğunluk ölçümlerinin karşılaştırılmasıyla elde edilen AKM-optik yoğunluk kalibrasyon eğrisi kullanılarak spektrofotometrik olarak takip edilmiştir (Thermo Scientific, Genesys 10S UV-VIS). Stok çözeltinin karışımı günde bir kere elle dairesel şekilde çalkalanarak sağlanmıştır. Erlenler gün ışığı spektrumuna sahip olan floresan lambalarla (85 W Philips Master TL-D-90 Graphica) aydınlatılarak cam yüzeylerinde ortalama 150 $\mu\text{mol foton/m}^2\cdot\text{sn}$ fotosentetik aktif radyasyon (FAR) yoğunluğu sağlanmıştır. Doğal ışık döngüsünü taklit etmek için ışık sistemi zaman ayarlı priz kullanılarak 12 saat aydınlık 12 saat karanlık periyodunda çalıştırılmıştır. BBM besi ortamının hazırlanmasında Tablo 3.3’de verilen temel besin maddeleri ve iz elementler kullanılmıştır [61]. Hazırlanan her 1 L BBM besi ortamı çözeltisine 1 mL iz element çözeltisi eklenmektedir.

Tablo 3.3: BBM sentetik kültür ortamının içeriği.

Çözeltiler	Kimyasallar	Konsantrasyon (mg/L)
Besi ortamı çözeltisi	Sodyum nitrat (NaNO_3)	250
	Monopotasyum fosfat (KH_2PO_4)	175
	Dipotasyum fosfat ($\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	75
	Magnezyum sülfat ($\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	75
	Kalsiyum klorür ($\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	25
	Sodyum klorür (NaCl)	25
İz element çözeltisi	Disodyum EDTA (Na_2EDTA)	4,5
	Demir (III) klorür ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0,582
	Manezyum klorür ($\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	0,246
	Çinko klorür (ZnCl_2)	0,030
	Sodyum molibdat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,024
	Kobalt (II) klorür ($\text{Co Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0,012
Vitaminler	Thiamine (B1) ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OS}^+$)	1,2
	Cyanocobalamin (B12) ($\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{CoN}_{14}\text{O}_{14}\text{P}$)	0,010

3.3. Seçilen CO₂ Soğurucu Kimyasalların Mikroalg Üretimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Toplam üç aşamada gerçekleştirilen tez çalışmasının birinci aşamasında bir sonraki aşamadaki deneylerde kullanılacak CO₂ soğurucu kimyasalın belirlenmesi için çeşitli deneysel faaliyetler yürütülmüştür. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda mikroalg büyüme hızları farklı CO₂ soğurucu kimyasal konsantrasyonları için karşılaştırılmış, belirlenen TEA konsantrasyonda mikroalg büyümesinin, besin tüketiminin ve büyüme ortamındaki TEA konsantrasyonun eşzamanlı takibi gerçekleştirilmiş ve TEA'nın biyoreaktördeki olası bozulma ve birikme şartları belirlenmiştir.

3.3.1. Mikroalg Büyüme Hızının Farklı CO₂ Soğurucu Kimyasal Konsantrasyonları için Karşılaştırılması

Tez çalışmasının ilk aşamasında, çalışma için seçilen CO₂ soğurucu kimyasallar farklı molar konsantrasyonlarda (1, 2, 5, 10 ve 20 mM) mikroalg biyoreaktörlerine eklenmiş ve reaktörlerde mikroalg biyokütle artışı izlenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi bu deneysel çalışmalarda *Chlorophyceae* sınıfına ve *Chlorococcum* takımına ait mikroalg türlerinin (*Scenedesmus* sp., *Chlorococcum* sp., vb.) baskın olduğu karışık bir mikroalg kültürü kullanılmıştır. Her biri 500 mL hacme sahip olan silindirik cam kaplardan oluşan mikroalg biyoreaktörlerine 400 mL BG11 besi ortamı ve başlangıç mikroalg biyokütle konsantrasyonu 50 mg/L olacak şekilde stok karışık mikroalg çözeltisi eklenmiştir. Deney sırasında biyoreaktörlerdeki büyüme ortamı çoklu manyetik karıştırıcı yardımıyla 300 rpm hızda sürekli olarak karıştırılmış ve biyoreaktör içerisine yerleştirilen cam difüzörle büyüme ortamı 1 L/dk debide sürekli havalandırılmıştır. Biyoreaktörler gün ışığı spektrumuna sahip olan floresan lambalarla (85 W Philips Master TL-D-90 Graphica) 12 saat aydınlık 12 saat karanlık periyodunda aydınlatılarak cam yüzeylerinde ortalama 150 μmol foton/m²·sn fotosentetik aktif radyasyon (FAR) yoğunluğu sağlanmıştır. Her bir farklı CO₂ soğurucu kimyasal konsantrasyonu için iki ayrı biyoreaktör işletilmiş olup biyokütle miktarındaki artış her gün alınan 5 mL'lik numunelerde spektrofotometrik olarak takip edilmiştir (Thermo Scientific, Genesys 10S UV-VIS).

Günlük biyokütle konsantrasyonu ölçümlerinden elde edilen sonuçlar kullanılarak deneylerde kullanılan mikroalglerin logaritmik büyüme fazındaki özgül büyüme hızları (μ)

$$\mu = \frac{\ln(X) - \ln(X_0)}{t - t_0} \quad (3.1)$$

formülü kullanılarak her reaktör için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Burada μ özgül büyüme hızını (gün^{-1}), X_0 ve X logaritmik fazın başındaki ve sonundaki biyokütle konsantrasyonlarını (mg/L), t_0 ve t yine logaritmik büyümenin başladığı bittiği süreleri (gün) ifade etmektedir.

Yapılan deneysel çalışmada karşılaştırılan CO_2 soğurucu kimyasallar arasında diğerlerine nazaran daha yüksek konsantrasyonlarda mikroalg büyümesini etkilemeyen kimyasalın (TEA) daha yüksek molar konsantrasyonlarda (40, 80, 120 ve 160 mM) mikroalg büyümesine olan etkisi ayrı deney setiyle incelenmiştir. Bu deney setindeki tüm şartlar ilkiyle aynı olup her bir farklı konsantrasyon için iki ayrı biyoreaktör işletilmiştir.

3.3.2. Belirlenen TEA Konsantrasyonda Mikroalg Büyümesinin, Besin Tüketiminin ve Büyüme Ortamındaki TEA Konsantrasyonun Eşzamanlı Takibi

Bir önceki deneysel çalışmada mikroalg büyümesi üzerinde en az etkisi gözlemlenen TEA konsantrasyonunda (20 mM) gerçekleştirilen bu çalışmada mikroalg biyokütle artışının yanı sıra, BG11 besi ortamındaki nitrat ve fosfat gibi besinlerin tüketimi ve besi ortamındaki TEA konsantrasyonu eş zamanlı olarak takip edilmiştir. Bir önceki deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzeneği ve şartları kullanılarak, 16 gün boyunca biyokütle miktarındaki artış ve besin konsantrasyonlarındaki azalış her gün alınan sırasıyla 5'er ve 2'şer mL'lik numunelerde sırasıyla spektrofotometrik ölçümler ve iyon kromatografi analizleri yapılarak takip edilmiştir. Aynı zamanda her gün alınan 2'şer mL'lik numuneler 0,45 μm şırınga filtreden geçirildikten sonra gaz kromatografi cihazında analiz edilerek besi ortamındaki TEA konsantrasyonu izlenmiştir.

Deneyisel çalışmalarda sırasında TEA konsantrasyonunda gözlemlenen azalmanın nedenini belirlemek için bir dizi çalışma yapılmıştır. Öncelikle büyüme ortamındaki TEA konsantrasyonunda deney şartlarından kaynaklanan azalma olup olmadığını belirlemek için içerisine 20 mM TEA eklenmiş BG11 büyüme ortamı içeren her biri ikişer biyoreaktörden oluşan iki set kontrol deneyi başlatılmıştır. Bu setlerden biri büyüme ortamı 300 rpm'de karıştırılıp 1 L/dk debide sürekli havalandırılırken diğeri sadece 300 rpm karışıma bırakılmıştır. Büyüme ortamlarındaki TEA konsantrasyonları başlangıçta, deneyin 6. ve 12. gününde alınan numunelerin gaz kromatografi cihazında ölçülmesiyle takip edilmiştir.

3.4. Mikroalg Üretiminde CO₂ Temini İçin TEA Kullanımı ve Neticesinde Gerçekleşen Biyokütle Ayrımı

Tez çalışmasının ikinci aşamasında bir önceki bölümde belirlenen CO₂ soğurucu kimyasalın (TEA) %15 (h/h) CO₂ içeren hava karışımıyla doyumluğa uğratıldıktan sonra mikroalg büyümesine etkisi incelenmiştir. Ayrıca yapılan deneyler sırasında gözlemlenen biyokütle ayrımı yapılan ilave deney çalışmalarla ayrıntılı olarak incelenmiştir.

3.4.1. CO₂ Yüklü Farklı TEA Konsantrasyonlarında Mikroalg Üretimi

Tez çalışmasının bu aşamasında, %15 (h/h) CO₂ içeren hava karışımıyla doyumluğa ulaştırılan 2 M TEA stok çözeltisinden farklı oranlarda eklenerek hazırlanan ve farklı TEA konsantrasyonları (2,5, 5, 10, 20 ve 30 mM) içeren büyüme ortamına sahip mikroalg fotobiyoreaktörlerinde mikroalg biyokütle artışı ve nitrat tüketimi gözlemlenmiş; büyüme ortamının pH'sı ve toplam inorganik karbon (TİK) konsantrasyonu takip edilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi çalışmalar boyunca BBM besisi ortamına akli me dilen UTEX-LB-1822 kodlu ve *Chlorella* sp. mikroalg türlerini içeren saf bir mikroalg kültürü kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan TEA stok çözeltisini hazırlamak için 50 mL yüksek saflıkta TEA ($\geq 99.0\%$ saflık) içeren 2 M TEA çözeltisi 100 ml'lik Drechsel şişesine konulmuş ve TEA çözeltisi inorganik karbon konsantrasyonu hava karışımındaki CO₂'nin kısmi basıncıyla dengeye gelene kadar %15 (h/h) CO₂ içeren hava karışımı 1

L/dk debiyle şişeden geçirilmiştir. Absorpsiyon sistemine giren giriş ve çıkış CO₂ konsantrasyonunu belirlemek için gerçek zamanlı ölçüm alan ve saçılımsız kızılötesi detektöre sahip bir gaz analizörü (MRU Optima 7) kullanılmıştır. Sisteme giren gaz debileri gaz akış kalibrasyon cihazıyla (MesaLabs Defender 510) kalibre edilen 2 adet kütle akış kontrol cihazı (Bronkhost EL-flow F-201CV) ile kontrol edilmiştir. Absorpsiyon işlemi sisteme giren ve çıkan gaz akışlarındaki CO₂ konsantrasyonları birbirine eşit olana kadar (ortalama 120 dk) devam ettirilmiştir.

Mikroalg büyümenin takip edildiği deneysel çalışmalar iki ayrı deney seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk deney setin biyokütle ve nitrat konsantrasyonlarındaki değişimler takip edilirken, ikinci deney setinde besin ortamındaki pH, nitrat konsantrasyonu ve TİK konsantrasyonu izlenmiş ve ayrıca deney sırasında meydana gelen biyokütle ayrımı incelenmiştir. İlk deney setinde her biri 150 mL BBM besi ortamı içeren 250 mL'lik cam Erlen şişeler kullanılırken, ikinci deney setinden 400 mL BBM besi ortamı içeren 500 mL'lik cam silindirik şişeler kullanılmıştır. Her iki deney setinde başlangıç mikroalg biyokütle konsantrasyonu 25 mg/L olacak şekilde stok karışık mikroalg çözeltisi besi ortamlarına eklenmiştir. Deney sırasında biyoreaktörlerdeki büyüme ortamı manyetik karıştırıcı yardımıyla 400 rpm hızda karıştırılmış ve gün ışığı spektrumuna sahip olan flüoresan lambalarla (85 W Philips Master TL-D-90 Graphica) sürekli aydınlatılarak cam yüzeylerinde ortalama 150 µmol foton/m²·sn fotosentetik aktif radyasyon (FAR) yoğunluğu sağlanmıştır. Deneyler %15 CO₂ ile doyurulmuş 2 M TEA stok çözeltisinden farklı oranlarda eklenmesiyle birlikte başlatılmıştır.

İlk deney setinde, biyokütle ve nitrat konsantrasyonundaki değişimler günlük alınan 5 mL'lik numunelerin spektrofotometrik analiziyle takip edilmiştir. Her numune alımından önce Erlen şişeleri homojen bir biyokütle çözeltisi elde etmek için elle sertçe karıştırılmıştır. Bu deney setiyle eş zamanlı olarak içerisine CO₂ ile doyurulmuş TEA eklenmemiş (0 mM TEA) iki adet biyoreaktör normal büyüme şartlarına sahip kontrol deneyleri olarak takip edilmiştir. Her farklı farklı TEA konsantrasyonu (2,5, 5, 10, 20 ve 30 mM) için üç ayrı fotobiyoreaktör işletilmiştir. Tüm deneyler iki kez tekrarlanmıştır.

İkinci deney setinde, biyoreaktörlerde meydana gelen biyokütle ayrılma sürecinin etkilenmemesi adına biyokütle konsantrasyonları mikroalg büyüme periyodunun ilk 24 saati sonunda ve her biyoreaktör için sadece bir kere ölçülmüştür. TİK konsantrasyonu, nitrat konsantrasyonu ve büyüme ortamının pH değeri günlük

olarak şişenin tam ortasından uzun uçlu bir şırınga ile yüzeyde biriken mikroalg kütlesine zarar verilmeden alınmıştır. Bu deney setiyle eş zamanlı olarak abiyotik şartlardaki TİK değişimini belirlemek için içerisinde 400 mL BBM ve 20 mM TEA (%15 CO₂ ile doygün) içeren ancak mikroalg biyokütlesi eklenmemiş iki kontrol deneyi yürütülmüştür. Tüm deneyler iki kez tekrarlanmıştır.

Deneylerden elde edilen sonuçlarla farklı TEA konsantrasyonları için özgül büyüme hızları, biyokütle üretim hızları, TİK değişme hızı ve teorik TİK kullanma hızı hesaplanmıştır. Mikroalgler için özgül büyüme hız (μ) Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanırken günlük biyokütle üretim hızı (r_b)

$$r_b = \frac{X - X_0}{t - t_0} \quad (3.3)$$

eşitliği kullanılarak her TEA konsantrasyonu için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Burada r_b günlük biyokütle üretim hızını (mg/L/gün), X_0 ve X başlangıçtaki ve 24 saatlik büyüme periyodunun sonundaki biyokütle konsantrasyonlarını (mg/L), t_0 ve t ise 24 saatlik büyüme periyodunun başladığı bittiği süreleri (gün) ifade etmektedir. Aynı şekilde inorganik karbon konsantrasyonundaki değişim hızı (r_{C_i}) da

$$r_{C_i} = \frac{C_{i,0} - C_i}{t - t_0} \quad (3.4)$$

eşitliği kullanılarak her TEA konsantrasyonu için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Burada r_{C_i} günlük TİK konsantrasyonundaki değişim hızını (mg/L/gün), $C_{i,0}$ ve C_i başlangıçtaki ve 24 saatlik büyüme periyodunun sonundaki TİK konsantrasyonlarını (mg/L), t_0 ve t ise 24 saatlik büyüme periyodunun başladığı bittiği süreleri (gün) ifade etmektedir. Öte yandan mikroalglerin teorik inorganik karbon tüketim hızı (r_{b,C_i}) hesaplanırken

$$r_{b,C_i} = x_c \times r_b \quad (3.5)$$

eşitliği kullanılmıştır. Burada Eşitlik (3.3)'te belirlenen günlük biyokütle üretim hızıyla mikroalglerin kuru biyokütlesindeki ortalama yüzde karbon içeriği (x_c) çarpılarak teorik TİK kullanma hızı (r_{b,C_i}) hesaplanmaktadır. Teorik inorganik karbon

tüketim hızı hesaplanırken kullanılan *Chlorella* sp. mikroalg için yüzde karbon içeriği %50 olarak kabul edilmiştir [62].

3.4.2. Farklı CO₂ Yüklü TEA Konsantrasyonlarında Gözlemlenen Biyokütle Ayrımı

İkinci deney setinde, 5 günlük büyüme periyodunun sonunda biyokütle ayırma verimini belirlemek için büyüme ortamındaki biyokütle konsantrasyonu iki aşamada belirlenmiştir. İlk aşamada büyüme ortamındaki nihai biyokütle konsantrasyonu her biyoreaktörün tam ortasından uzun uçlu bir şırınga ile yüzeyde biriken mikroalg kütlesine zarar verilmeden alınan 5 mL numunenin spektrofotometrik ölçümüyle tayin edilmiştir. İkinci aşamada yüzeyde biriken tüm mikroalg biyokütlesini parçalayacak şekilde biyoreaktördeki büyüme ortamı tamamen homojenize olana kadar yüksek karıştırma hızında karıştırılmış ve bu homojenize edilmiş hücre süspansiyonundan alınan 30 mL numune önceden tartılmış 0,45 µm gözenek çapına sahip selüloz asetat filtreden geçirilip filtre üzerinde kalan biyokütle 10 mL saf suyla yıkanmıştır. Daha sonra biyokütle içeren filtre kâğıdı 105 °C'deki etüv 1 saat kurutulmuş ve desikatörde sabit tartıma gelinceye kadar soğutulduktan sonra yeniden tartılmıştır. Toplam nihai biyokütle konsantrasyonu ilk ve son tartım arasındaki tartım farkının numune hacmine bölünmesiyle hesaplanmıştır. Elde edilen bu iki biyokütle konsantrasyonu kullanılarak biyokütle ayırma verimi (BAV) yüzdesel olarak aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$BAV = \left(1 - \frac{X_{BO}}{X_T}\right) \times 100 \quad (3.6)$$

Burada X_{BO} büyüme ortamında yüzer hale geçememiş biyokütle konsantrasyonunu (mg/L) ifade ederken X_T büyüme ortamındaki toplam biyokütle konsantrasyonudur.

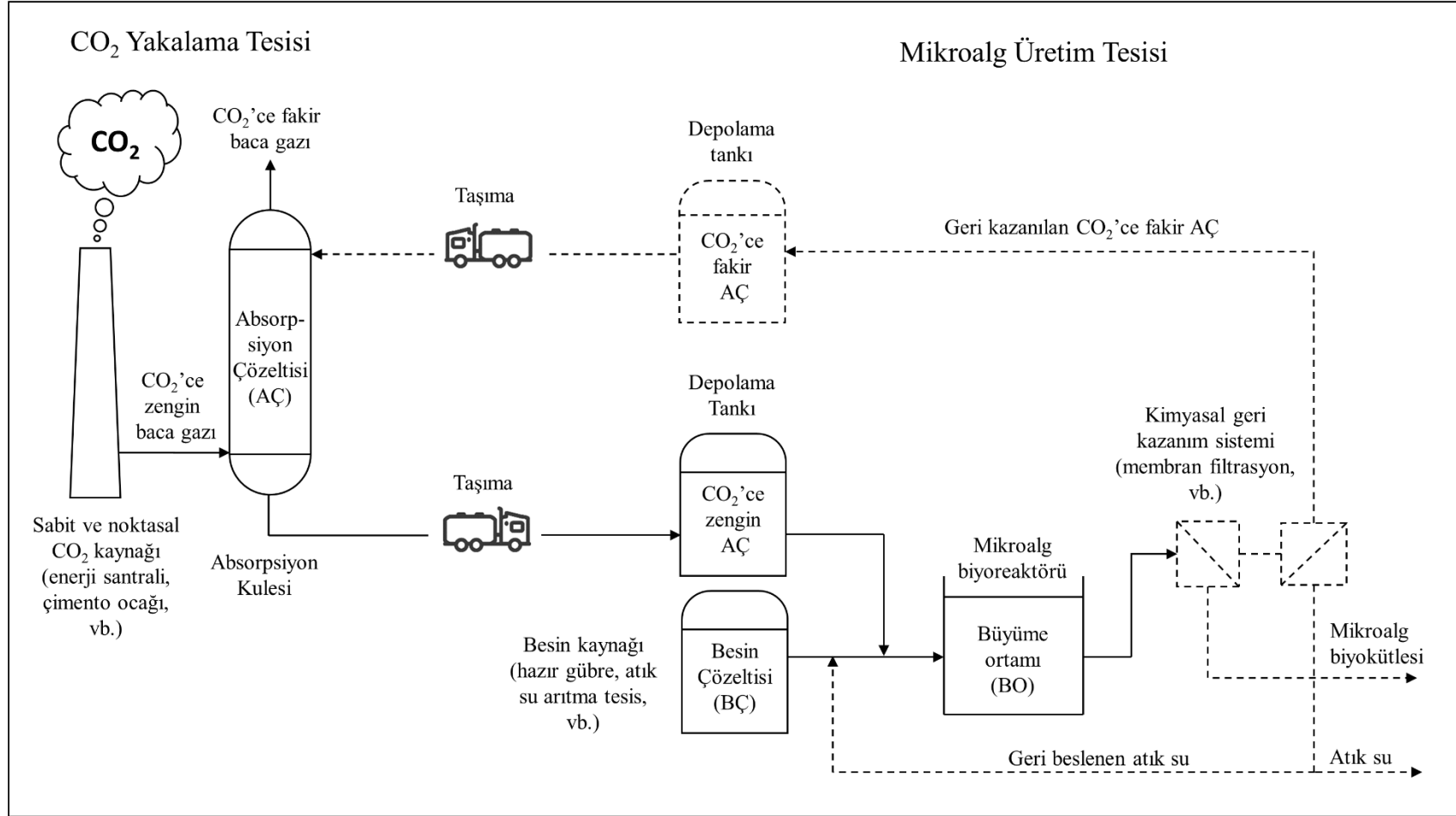
3.5. Baca Gazından CO₂ Absorpsiyonu ile Mikroalgal CO₂ Özümlemesinin Kimyasal Denge ve Büyüme Kinetiğine Bağlı Bir Kavramsal Modelle Bütünleştirilmesi

Tez çalışmasının üçüncü ve son aşamasında, (1) CO₂ soğurucu olarak üçüncül alkanolamin kullanan ve baca gazından CO₂ absorpsiyonu gerçekleştiren sistemler ile

(2) açık biyoreaktörlerde mikroalg biyokütlesi üreten sistemlerinin birlikte kullanımına dayanan bütünleştirilmiş bir sistemin olası kritik parametreleri ve bunların birbirleriyle ilişkilerini belirlemek amacıyla kavramsal bir model geliştirilmiştir. Bu model kimyasal denge prensibine ve Monod büyüme kinetiğine dayanmaktadır. Bu kapsamda tasarlanan bütünleşik sistemin kapsamı, model yapısı, seçilen kritik sistem parametreleri, hesaplamalarda kullanılan model denklemler ve model parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen hassasiyet analizi hakkında detaylı bilgi ilerleyen kısımlarda verilmiştir.

3.5.1. Model Kapsamında Önerilen Bütünleşik Sistem

Model kapsamında önerilen kavramsal bütünleşik sistemin şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi bütünleşik sistem birbirine yakın veya uzak konumlanmış iki ayrı tesisten meydana gelmektedir. İlk tesis noktasal bir CO₂ kaynağı (enerji santrali, çimento fabrikası, vb.) ile sulu amin çözeltisini absorpsiyon çözeltisi (AÇ) olarak kullanan ve baca gazından CO₂ yakalamak için kurulan bir absorpsiyon kulesini içermektedir. İkinci tesis ise açık mikroalg biyoreaktörlerine sahip bir mikroalg üretim tesisidir. Bu tesis, azot ve fosfor gibi mikroalg büyümesi için gerekli olan besinleri içeren bir besin çözeltisi (BÇ) temin edilebilecek bir besin kaynağına (atık su arıtma tesisi, vb.) yakın bir konumda bulunmaktadır. Bu mikroalg üretim sistemi ayrıca birer biyokütle hasatlama ünitesi ve mikroalg biyoreaktöründen çıkan aminli çözeltiden amin geri kazanımı yapan kimyasal bir geri kazanım sistemi içermektedir. İlk tesiste CO₂’ce fakir aminli absorpsiyon çözeltisi baca gazından yakalanan CO₂ ile CO₂’ce zenginleştirildikten sonra ikinci tesise düşük maliyetli bir transfer sistemiyle (karayolu, boru hattı, vb.) iletilir. İkinci tesise ulaşan CO₂’ce zengin absorpsiyon çözeltisi kapalı bir tankta depolanır ve besin çözeltisiyle belirli oranlarda karıştırılarak mikroalg biyoreaktörüne gönderilir. Bu karışım sonrası CO₂’ce zengin absorpsiyon çözeltisindeki CO₂’nin bir kısmının büyüme ortamındaki (BO) mikroalgler tarafından fotosentez yoluyla özümsemesi beklenmektedir. Mikroalg büyüme aşmasının sonunda elde edilen mikroalg biyokütlesi ayrı bir hasatlama ünitesinde hasat edilmesi ve mikroalg hasatlanması sonunda ortaya çıkan atık sudan aminli bileşikler bir ayırma sistemiyle (membran filtrasyon, vb.) ayrılır, konsantre edilir ve CO₂ absorpsiyon sistemine geri yollar.



Şekil 3.1: Model kapsamında önerilen bütünleşik sistemin şematik gösterimi.

3.5.2. Model Yapısı

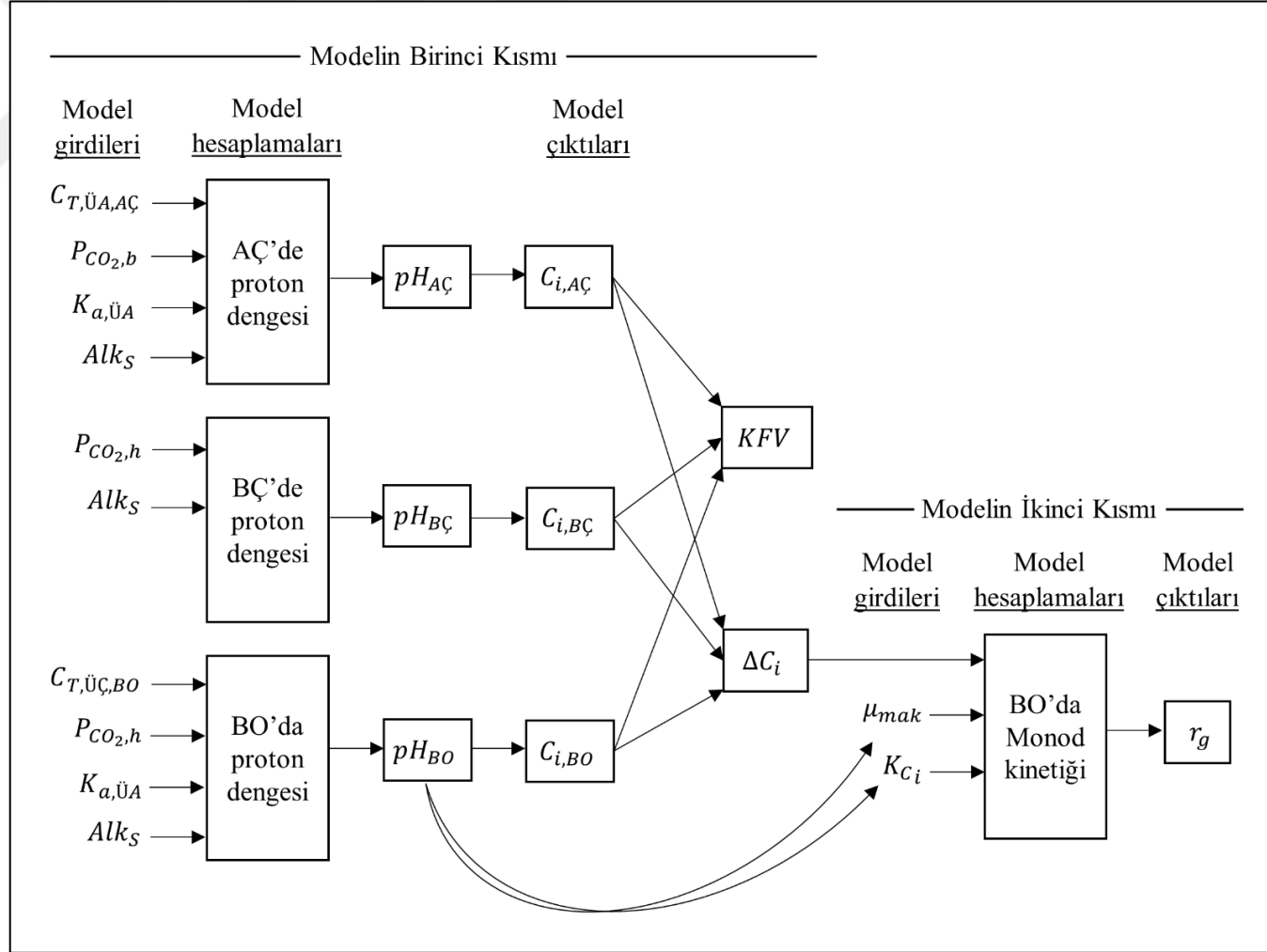
Önerilen kavramsal bütünleşik sistemin temel amacı mikroalgler tarafından gerçekleştirilen CO₂ özümlemesini en yüksek düzeye çıkararak baca gazından yakalanan CO₂'nin verimli bir şekilde kullanıldığı uygulanabilir bir alternatif sunmaktır. Bu nedenle hazırlanan model, verilen model girdileri için biri mikroalg biyokütlesi üretimi ve diğeri CO₂'den faydalanma verimi olmak üzere iki ana model çıktısını tahmin etmektedir. Bu model çıktıları iki temel süreç tarafından kontrol edilmektedir: (1) CO₂ absorpsiyon ve desorpsiyonu ve (2) mikroalglerin CO₂ özümleme hızı. Bu sebeple model sadece bütünleşik sistem içerisinde gerçekleşen CO₂ absorpsiyon ve desorpsiyonu ile mikroalglerin CO₂ özümlemesi süreçlerine odaklanılmış; biyokütle hasatlaması ve kimyasal geri kazanım süreçlerini kapsam dışında bırakmıştır.

Model yapısının şematik olarak verildiği Şekil 3.2'de görüldüğü üzere model iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda model, aşağıda verilen ana proses parametrelerini:

- Absorpsiyon çözeltisindeki toplam üçüncül alkanolamin konsantrasyonunu ($C_{T,\ddot{U}A,A\check{C}}$),
- Baca gazındaki CO₂'nin kısmi basıncını ($P_{CO_2,b}$),
- Üçüncül alkanolamin iyonlaşma katsayısını ($K_{a,\ddot{U}A}$),
- Kullanılan proses suyunun alkalinitesini (Alk_S) ve
- Büyüme ortamındaki toplam üçüncül alkanolamin konsantrasyonunu ($C_{T,\ddot{U}A,BO}$)

model girdisi olarak kullanıp denge durumundaki pH değerlerini ve toplam inorganik karbon (TİK) konsantrasyonlarını sırasıyla:

- Absorpsiyon çözeltisi ($pH_{A\check{C}}$ ve $C_{i,A\check{C}}$)
- Besin çözeltisi ($pH_{B\check{C}}$ ve $C_{i,B\check{C}}$) ve
- Büyüme ortamı (pH_{BO} ve $C_{i,BO}$) için hesap etmektedir.



Şekil 3.2: Model yapısının şematik gösterimi.

Belirlenen bu TİK konsantrasyonları, absorpsiyon ve besin çözeltilerinin karışması sonucunda büyüme ortamına salınan inorganik karbon miktarının (ΔC_i) ve CO₂ faydalanma veriminin (KfV) hesaplanmasında kullanılmaktadır. Modelin ikinci kısmında günlük mikroalg biyokütlesi üretim hızını hesaplamak için bir önceki kısımda belirlenen büyüme ortamına salınan inorganik karbon miktarı (ΔC_i) ve büyüme ortamının pH değerine bağımlı büyüme kinetiği sabitleri (μ_{max} ve K_{C_i}) kullanılmaktadır. Bu kısımda büyüme ortamına salınan inorganik karbonun (ΔC_i) mikroalgler tarafından CO₂ özümlemesinde kullanıldığı kabul edilmektedir. Model denklemleri ve parametreleri hakkında daha detaylı bilgiler ilerleyen kısımlarda verilmiştir.

3.5.2.1. CO₂'nin Absorpsiyonu ve Desorpsiyonu

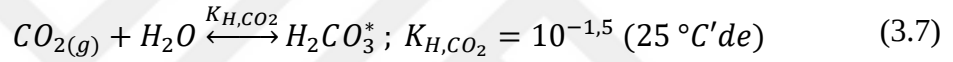
Modelin ilk kısmı tipik bir baca gazından CO₂ yakalamak prosesinde üçüncül alkanolamin içeren sulu absorpsiyon çözeltilerinde gerçekleştirilen absorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinde meydana gelen kimyasal denge reaksiyonlarına odaklanmaktadır.

Model, ilk olarak, ortam sıcaklığında (25 °C) ve atmosferik basınçta (1 atm) hacimce %15 CO₂ içeren tipik bir baca gazıyla denge şartlarındaki üçüncül alkanolamin içeren sulu bir absorpsiyon çözeltilerinin teorik CO₂ yakalama kapasitesini belirler. CO₂'ye zengin hale gelen absorpsiyon çözeltilerinin (AÇ) besin çözeltilisiyle (BÇ) karışmasından sonra atmosfere açık ortamda ikinci bir denge durumu oluşur. Her iki denge durumundaki CO₂'nin kısmi basınçları birbirinden farklı olduğu için yakalanan CO₂'nin bir kısmı (ΔC_i) büyüme ortamına salınır ve mikroalgler tarafından biyokütle üretimi için kullanılır.

Modelde bu denge şartları bütünleşik sistemde yer alan üç farklı sulu çözelti (absorpsiyon kulesindeki absorpsiyon çözeltilisi (AÇ), mikroalg biyokütlesi üretiminde kullanılan besin çözeltilisi (BÇ) ve her iki çözeltinin karışı ile oluşan büyüme (BO)) için ayrı ayrı hazırlanan proton dengesi denklemleri ile belirlenmiştir. Proton dengesi sulu bir çözeltide yer alan ve birbirleriyle asit-baz reaksiyonlarına giren tüm bileşenlerin proton durumlarının sistemin alkalinitesine (toplam baz içeriğine) göre değişimlerini göz önünde bulunduran ve çözeltinin nihai denge halinin belirlenmesinde kullanılan bir tür kütle dengesidir [63], [64]. Her çözelti için ayrı bir proton dengesi hazırlanmış ve çözeltilerdeki farklı asit-baz sistemlerinde referans tür olarak hidronyum-su-

hidroksit sistemi için su (H₂O), karbonat sistemi için karbonik asit (H₂CO₃) ve amin tampon sistemi için proton kazanmamış amin türü (R₃N) seçilmiştir. Hazırlanan bu proton dengeleri baca gazındaki veya atmosferde CO₂ konsantrasyonuyla dengeye gelmiş çözeltilerdeki nihai inorganik karbon konsantrasyonunu (C_i) ve çözelti pH'sını belirlemede kullanılmıştır.

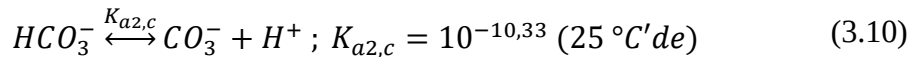
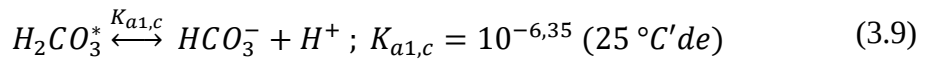
Absorpsiyon kulesinde meydana gelen baca gazından CO₂ absorpsiyonu sürecinde CO₂, su ve üçüncül alkanolamin arasında çeşitli kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Aşağıda özetlenen bu reaksiyonların hızları nispeten yüksek olduklarından absorpsiyon sürecinde dengeye gelmiş oldukları farz edilebilir. Absorpsiyon sürecinin ilk basamağı baca gazındaki CO₂'nin sulu alkanolaminde çözünmesi işlemidir ve başlıca Henry Yasasına göre gerçekleşen kimyasal denge reaksiyonuna (Eşitlik (3.7)) ve gaz-sıvı kütle transfer kinetiğine bağlı olarak gerçekleşir.



Çözünmüş CO₂ suda farklı oranlarda hem hidratlı CO₂ (CO_{2(h)}) hem de karbonik asit (H₂CO₃) olarak bulunduğu için sistemdeki toplam çözünmüş CO₂ varsayımsal bir türle (H₂CO₃^{*}) ifade edilir (Eşitlik (3.8)).

$$[H_2CO_3^*] = [H_2CO_3] + [CO_{2(h)}] \quad (3.8)$$

Çözünmüş CO₂ suda Henry sabitine (K_{H,CO₂}) ve iki karbonik asit iyonlaşma sabitine (K_{a1,c} ve K_{a2,c}) göre diğer inorganik karbon türlerine (HCO₃⁻ ve CO₃⁻²) ayrışır (Eşitlik (3.9) ve Eşitlik (3.10)).



İnorganik karbon türlerinin konsantrasyonları çözeltinin pH'sına göre değişir ve toplamı sistemin toplam inorganik karbon konsantrasyonunu (C_i) verir Eşitlik (3.11).

$$C_i = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (3.11)$$

Aynı zamanda su iyonlaşma sabitine (K_w) göre suyun hidrojen (H^+) ve hidroksit (OH^-) iyonlarına ayrışması gerçekleşir Eşitlik (3.12).

$$H_2O \xrightleftharpoons{K_w} OH^- + H^+ ; K_w = 10^{-14} \text{ (at } 25^\circ C) \quad (3.12)$$

Sulu absorpsiyon çözeltisinde toplam üçüncül alkanolamin (TÜA) konsantrasyonu ($C_{T,\ddot{U}A,A\check{C}}$) üçüncül alkanolaminin iyonlaşma sabitine ($K_{a,\ddot{U}A}$) göre belirli oranlarda hem proton kazanmış (R_3NH^+) hem de proton kazanmamış (R_3N) halde bulunur (Eşitlik (3.13) ve Eşitlik (3.14)).

$$R_3NH^+ \xrightleftharpoons{K_{a,\ddot{U}A}} H^+ + R_3N \quad (3.13)$$

$$C_{T,\ddot{U}A} = [R_3NH^+] + [R_3N] \quad (3.14)$$

CO₂ absorpsiyon çözeltisinde çözündüğünde proton kazanmamış üçüncül alkanolamin (R_3N) çözünmüş CO₂ ($H_2CO_3^*$) ile reaksiyona girer ve proton kazanmış üçüncül alkanolamin (R_3NH^+) ve bikarbonat iyonundan (HCO_3^-) oluşan kararsız bir bileşik oluşur Eşitlik (3.14).

$$R_3N + H_2CO_3^* \leftrightarrow R_3NH^+ HCO_3^- \quad (3.15)$$

Bir önceki kısımda verilen reaksiyonlar (Eşitlik (3.7) - Eşitlik (3.13)) ve referans türler (H_2O , H_2CO_3 ve R_3N) göz önünde bulundurularak absorpsiyon çözeltisindeki proton dengesi Eşitlik (3.16)'daki şekilde kurulmuştur.

$$[R_3NH^+] + [Alk_S] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (3.16)$$

Absorpsiyon çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan proses suyundan gelen alkalinite katkısı proton dengesinin sol tarafına eklenen bir terimle (Alk_S) ifade

edilmiştir. Proton dengesindeki alkalinite dışındaki tüm bileşenler hidrojen iyonu (H^+) cinsinden Eşitlik (3.17)'deki gibi yeniden ifade edilebilir.

$$C_{T,\ddot{U}A,A\check{C}} \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a,\ddot{U}A}} + [Alk_S] = \frac{\frac{P_{CO_2,b}}{K_{H,CO_2}} K_{a1,c}}{[H^+]} + 2 \frac{\frac{P_{CO_2,b}}{K_{H,CO_2}} K_{a1,c} K_{a2,c}}{[H^+]^2} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (3.17)$$

Eşitlik (3.17)'de görüldüğü gibi belirli girdi parametreleri (Alk_S , $C_{T,A\ddot{U},A\check{C}}$, $K_{a,\ddot{U}A}$, and $P_{CO_2,b}$) ve denge sabitleri için çözeltideki proton dengesini sağlayan sadece bir denge hidrojen iyon konsantrasyonun (ya da çözelti pH'sının) vardır.

Genel indirgenmiş gradyan metodu ile doğrusal olmayan optimizasyon algoritması (Microsoft Excel Çözücüsü, Microsoft) kullanılarak proton dengesinin iki tarafındaki farkın en aza indiği (yani dengelendiği) şartlardaki hidrojen iyon konsantrasyonu (ya da çözelti pH'sı) farklı proses şartları için hesaplanmıştır. Elde edilen hidrojen iyon konsantrasyonu değerleri ve Eşitlik (3.11)'in yeniden yazılmasıyla elde edilen Eşitlik (3.18) kullanılarak absorpsiyon çözeltisindeki TİK konsantrasyonun belirlenmesi sağlanmıştır.

$$C_{i,A\check{C}} = \frac{P_{CO_2,b}}{K_{H,CO_2}} + \frac{\frac{P_{CO_2,b}}{K_{H,CO_2}} K_{a1,c}}{[H^+]} + \frac{\frac{P_{CO_2,b}}{K_{H,CO_2}} K_{a1,c} K_{a2,c}}{[H^+]^2} \quad (3.18)$$

Aynı yöntem besin çözeltisinin dengedeki pH değerini ve TİK konsantrasyonunu hesaplamada kullanılmıştır. Ancak absorpsiyon çözeltisinden farklı olan besin çözeltisi üçüncül alkanolamin içermemekte ve besin çözeltisi atmosferik CO_2 konsantrasyonuyla ($P_{CO_2,h}$) denge oluşturmaktadır. Model hesaplamalarında havadaki CO_2 konsantrasyonu olarak 2019 yılında atmosferde ölçülen ortalama CO_2 konsantrasyonu olan 410 ppm değeri kullanılmıştır [65].

Hesaplama kolaylığı açısından besin çözeltisi içeriğinin yaygınlıkla kullanılan BG11 büyüme ortamı içeriğine benzediği ve besin çözeltisinin hazırlanmasında absorpsiyon çözeltisinde kullanılan proses suyuyla aynı alkaliniteye sahip bir suyun kullanıldığı kabul edilmiştir. Besin çözeltisinde bulunan fosfat içeriğinin yarattığı fosfat tampon sisteminden kaynaklanan çözeltide bir miktar alkalinite artışı olması

muhtemeldir. Ancak BG11’de tipik fosfat konsantrasyonu (yaklaşık 0,2 mM) tipik yüzey sularının alkalinitesine göre (0,4 – 4 mM) ihmal edilebilir düzeylerde [66]. Ayrıca modelde kullanılan BG11 büyüme ortamındaki azot içeriği amonyumdan (NH_4^+) ziyade nitrat (NO_3^-) formunda olduğu için besin çözeltisinin azot içeriği çözeltinin alkalinitesine etkisi yoktur. Yukarıda belirtilen şartlar göz önünde bulundurularak besin çözeltisi için proton dengesi Eşitlik (3.19)’daki gibi kurulmuştur.

$$[\text{Alk}_S] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (3.19)$$

Eşitlik (3.19) hidrojen iyonu (H^+) cinsinden ifade edildiğinde

$$[\text{Alk}_S] = \frac{\frac{P_{\text{CO}_2,a}}{K_{\text{H,CO}_2}} K_{a1,c}}{[\text{H}^+]} + 2 \frac{\frac{P_{\text{CO}_2,a}}{K_{\text{H,CO}_2}} K_{a1,c} K_{a2,c}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \quad (3.20)$$

eşitliği elde edilmiştir. Absorpsiyon ve besin çözeltisindeki denge şartlarının belirlenmesinden sonra bu iki çözeltinin farklı karışım oranlarında mikroalg biyoreaktörünün içerisinde karıştığı kabul edilmiştir. Karışım sonucunda absorpsiyon çözeltisindeki TUA konsantrasyonu ($C_{T,AÜ,AÇ}$) büyüme ortamında yeni bir TUA konsantrasyona ($C_{T,AÜ,BO}$) seyrecek ve karışım sonunda atmosferik CO_2 konsantrasyonu ($P_{\text{CO}_2,h}$) dengeye gelecektir. Büyüme ortamındaki TUA konsantrasyonu ($C_{T,AÜ,BO}$) mikroalg büyümesinin büyüme ortamındaki TUA konsantrasyonundan etkilenmeye başladığı kritik konsantrasyon olarak düşünülebilir. Bu yüzden kullanılacak üçüncül alkanolaminin toksisitesi mikroalg türüne bağlı olduğu için absorpsiyon ve besin çözeltilerinin karışım oranı, her ne kadar bağımsız görünse de, mikroalglerin büyüme ortamındaki TUA konsantrasyonunu tolere edebilecekleri maksimum konsantrasyon tarafından kısıtlanacaktır.

Büyüme ortamı için proton dengesi hidrojen iyonu (H^+) cinsinden Eşitlik (21)’de verilmiştir.

$$C_{T,AÜ,BO} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a,AÜ}} + [\text{Alk}_S] = \frac{\frac{P_{\text{CO}_2,b}}{K_{\text{H,CO}_2}} K_{a1,c}}{[\text{H}^+]} + 2 \frac{\frac{P_{\text{CO}_2,b}}{K_{\text{H,CO}_2}} K_{a1,c} K_{a2,c}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \quad (3.21)$$

Absorpsiyon ve besin çözeltisinin karışımı sırasında oluşan inorganik karbon kütle dengesi

$$C_{i, kar} = \frac{Q_{AÇ} C_{i, AÇ} + Q_{BÇ} C_{i, BÇ}}{Q_T} \quad (3.22)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır. Burada $Q_{AÇ}$ ve $Q_{BÇ}$ sırasıyla absorpsiyon ve besin çözeltilerinin mikroalg biyoreaktörüne giriş debisini (L/sn), Q_T biyoreaktörler giren toplam sıvı debisini (L/sn) ve $C_{i, kar}$ biyoreaktörler giren toplam sıvı akısındaki inorganik karbon konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Absorpsiyon ve besin çözeltisinin karışımı sırasında oluşan inorganik karbon konsantrasyonunu ($C_{i, kar}$) karışım sonrası zamanla büyüme ortamındaki atmosferik CO₂ konsantrasyonuyla dengeye gelmeye çalışacaktır. Bu dengelenme süreci sonunda büyüme ortamındaki inorganik karbon konsantrasyonu ($C_{i, BO}$) belirli bir seviyeye ulaşacak ve büyüme ortamındaki çözünmüş inorganik karbonun bir kısmı mikroalg biyokütle üretiminde kullanılabilir duruma gelecektir. Bu dengelenme sürecinin başındaki ve sonundaki inorganik karbon konsantrasyonu farkı (ΔC_i) aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir.

$$\Delta C_i = C_{i, kar} - C_{i, BO} \quad (3.23)$$

Modelde, oluşan inorganik karbon konsantrasyon farkının (ΔC_i) tümünün mikroalg büyümesinde kullanıldığı kabul edilmiştir. Bir başka ifadeyle karışım sonrası denge şartlarına gelene kadar büyüme ortamındaki CO₂ salınım hızı mikroalglerin fotosentez sırasındaki CO₂ kullanım hızına eşit olduğu kabulü yapılmıştır. Ayrıca, bütünleşik sistemin farklı şartlardaki performansını belirlemek için baca gazından absorpsiyonla yakalanan CO₂'nin hangi oranda mikroalgler tarafından kullanıldığını gösteren bir model çıktısı belirlenmiştir. CO₂'den faydalanma verimi (KfV) adı verilen bu model çıktısı

$$KfV = 100 \times \left(\frac{C_{i, kar} - C_{i, BO}}{C_{i, kar}} \right) = 100 \times \left(1 - \frac{C_{i, BO}}{C_{i, kar}} \right) \quad (3.24)$$

eşitliğiyle hesaplanmıştır.

3.5.2.2. CO₂'nin Mikroalgler Tarafından Özümsenmesi

Modelin ikinci kısmı birinci kısımda hesaplanan ve mikroalg biyokütle üretimi için kullanılabilir haldeki inorganik karbon konsantrasyonunu (ΔC_i) girdi olarak alıp günlük biyokütle üretim hızını tahmin etmektedir. Bu kısımda kullanılan büyüme modeli büyüme ortamındaki inorganik karbonu büyümeyi kısıtlayıcı besin maddesi olarak kabul edip diğer besin maddelerinin (azot, fosfor ve diğer mikro besinler) ihtiyaçtan fazla miktarda bulunduğunu kabul etmektedir. Büyüme kinetiği hesaplamalarında literatürde yaygınlıkla ve çoğunlukla başarılı bir şekilde uygulanan Monod denklemi kullanılmıştır (Eşitlik (3.25)).

$$\mu = \frac{\mu_{mak} C_i}{K_{C_i} + C_i} \quad (3.25)$$

Bu eşitlikte μ mikroalglerin özgül büyüme hızını, μ_{mak} mikroalglerin maksimum özgül büyüme hızını, C_i büyüme ortamındaki inorganik karbon konsantrasyonunu ve K_{C_i} mikroalglerin maksimum büyüme hızının yarısına ulaşmak için ihtiyaç duyduğu inorganik karbon konsantrasyonunu temsil eden yarı doygunluk sabitidir. Eğer büyüme ortamında tam karışım (ya da nerdeyse tam karışım) şartların sağlandığı kabul edilirse ve mikroalg biyoreaktörleri sürekli halde işletilirse büyüme ortamındaki inorganik karbon ve biyokütle konsantrasyonları için kütle dengeleri sırasıyla

$$\frac{dC_{i,BO}}{dt} = Q_T C_{i,kar} - Q_T C_{i,BO} - r_{C_i} V \quad (3.26)$$

$$\frac{dX}{dt} = Q_T X_G - Q_T X + \mu X V - k_d X V \quad (3.27)$$

şeklinde yazılır. Burada r_{C_i} mikroalglerin inorganik karbon kullanma hızını, V büyüme ortamının hacmini, X_G mikroalg biyoreaktörüne giren biyokütle konsantrasyonunu, X mikroalg biyoreaktöründeki biyokütle konsantrasyonunu ve k_d mikroalg hücre ölüm hızını ifade etmektedir. Kararlı hal şartlarında büyüme ortamındaki inorganik karbon ve biyokütle konsantrasyonu zamanla değişmez. Bu şartlarda Eşitlik (3.26) ve Eşitlik (3.27) sıfıra eşit kabul edilebilir. Ayrıca biyoreaktöre mikroalg biyokütle

girişinin olmadığı ve yüksek hızdaki büyüme şartlarında mikroalglerin ölüm hızının göz ardı edilebilir olduğu düşünülürse Eşitlik (3.27)'deki X_G ve k_d terimleri de sıfır kabul edilebilir. Bu durumda Eşitlik (3.26) ve Eşitlik (3.27) sırasıyla

$$r_{Ci} = \frac{Q_T C_{i, kar} - Q_T C_{i, BO}}{V} \quad (3.28)$$

$$\mu = \frac{Q_T}{V} \quad (3.29)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Mikroalg büyümesi için inorganik karbonun büyümeyi kısıtlayıcı besin olarak kabul edilmesi nedeniyle mikroalglerin inorganik karbon kullanma hızı mikroalg biyokütlesi üretim hızıyla doğrudan orantılıdır (Eşitlik (3.30)).

$$r_{Ci} = \frac{r_b}{Y_{Ci}} \quad (3.30)$$

Burada r_b biyokütle üretim hızını ve Y_{Ci} birim inorganik karbon tüketimi başına kuru mikroalg biyokütlesindeki artışı temsil eden inorganik karbon tüketimi başına kuru biyokütle üretim verimini ifade etmektedir. Sonuç olarak biyokütle üretim hızını (r_b) Eşitlik (3.23), Eşitlik (3.28), Eşitlik (3.29) ve Eşitlik (3.30)'u Eşitlik (3.25)'te yerine koyarak

$$r_b = Y_{Ci} \frac{\mu_{mak} C_{i, BO}}{K_{Ci} + C_{i, BO}} \Delta C_i \quad (3.31)$$

şeklinde hesaplayabiliriz. Eşitlik (3.31)'de de görüldüğü gibi biyokütle üretimi birçok parametrenin bir fonksiyonudur. Eşitlikteki $C_{i, BO}$ ve ΔC_i terimleri sırasıyla baca gazındaki CO_2 'nin absorpsiyon çözeltisinde tutulması ve CO_2 'ce zengin absorpsiyon çözeltisinin mikroalg biyoreaktörüne verilmesi sonucunda oluşan iki ayrı denge şartı tarafından belirlenmektedir.

Diğer yandan Y_{Ci} , μ_{mak} , ve K_{Ci} terimleri mikroalg türünün biyolojik özelliklerine bağlı olup deneysel ve analitik yöntemlerle her tür için belirlenmesi gerekmektedir. Tablo 3.4'te önceki çalışmalarda inorganik karbon kısıtlı büyüme

ortamlarında büyütülen çeşitli mikroalg türleri için belirlenen terimler verilmiştir. Tablo 3.4'te görüldüğü gibi μ_{mak} ve K_{Ci} terimleri hem türden türe hem de aynı tür için farklı pH değerleri için farklılık gösterirken Y_{Ci} tüm türler için yaklaşık 2 g KB/g C değerinde sabit kalmıştır. Bu değer mikroalglerin tipik karbon içeriğiyle (%50) tutarlılık göstermektedir [67]. Tabloda verilen çalışmalardan birinde inorganik karbon dönüşüm veriminin (Y_{Ci}) mikroalglerin büyüme hızından ve büyüme ortamındaki başlangıç inorganik karbon konsantrasyonundan bağımsız olduğu raporlanmıştır [68]. Bu nedenle tüm model hesaplamalarında dönüşüm verimi 2 g KB/g C olarak seçilmiştir. Öte yandan μ_{mak} ve K_{Ci} parametreleri sırasıyla 0,48-2,49 gün⁻¹ ve 12-720 µM arasında değişim göstermekte ve birbirleri arasında herhangi bir korelasyon göstermemektedirler [69]. Çoğu yeşil mikroalg ve mavi-yeşil mikroalg için K_{Ci} değerleri doğal sulardaki tipik inorganik karbon konsantrasyonlarına (0,4-4 mM) nazaran düşük olduğu için çoğu mikroalg türünün inorganik karbona bağımlılığının düşük olduğu ve bu nedenle K_{Ci} parametresinin biyokütle üretimindeki etkisinin kısıtlı olduğu çıkarımı yapılabilir. Diğer yandan μ_{mak} büyüme hızları üzerinden belirgin bir etkisi vardır ve büyüme ortamının pH'sına göre belirgin şekilde değişkenlik göstermektedir. Büyüme ortamının pH'sı çözünmüş haldeki inorganik karbon ihtivasının türleşmesini kontrol ederken aynı zamanda bazı inorganik karbon türlerini diğerlerine tercih eden mikroalglerin de büyüme hızlarını etkileyebilmektedir [68]. Bu yüzden büyüme ortamına eklenen üçüncül alkanolaminlerin sadece büyüme ortamı pH'sını belirlemekten öte aynı zamanda de inorganik karbon türleşmesini belirleyerek mikroalg büyüme hızını da etkileyebileceği söylenebilir.

Model, denge durumunda büyüme ortamının pH değerini hesaplayabildiği için pH'ya göre değişen büyüme parametrelerini (μ_{mak} ve K_{Ci}) model hesaplamalarında değişen pH değerlerine göre kullanmıştır. Model hesaplamalarında *Synechocystis* sp. PCC 6803 türü bir mavi-yeşil mikroalg için geniş bir pH aralığında (7,5-9,5) belirlenmiş ve Tablo 3.4'te verilen büyüme parametreleri kullanılmıştır [71]. İlgili çalışmadan alınan ve sadece üç farklı pH değeri için ölçülmüş olan büyüme parametre değerleri model hesaplamaları sırasında farklı üçüncül alkanolamin konsantrasyonları için hesaplanan denge pH değerleri için 7,5-9,5 pH aralığında doğrusal interpolasyon yöntemiyle hesaplanmıştır. Sonuç olarak model absorpsiyon ve besin çözeltilerinin farklı karışım oranlarına göre oluşacak farklı denge şartlarında pH değerleri için günlük biyokütle üretim hızlarını tahmin edebilmektedir.

Tablo 3.4: Önceki çalışmalarda elde edilen sınırlı inorganik karbon konsantrasyonundaki büyüme parametreleri.

Tür adı	μ_{mak} (gün ⁻¹)	K_{Ci} (μM)	Y_{Ci} (g KB/g C)	Çalışma
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	2,08 (pH = 7,1) 2,30 (pH = 7,3) 2,15 (pH = 7,5)	12 (pH = 7,1) 30 (pH = 7,3) 45 (pH = 7,5)	2,24	[68]
<i>Scenedesmus capricornutum</i>	2,43 (pH = 7,1) 2,29 (pH = 7,3) 2,49 (pH = 7,5)	34 (pH = 7,1) 53 (pH = 7,3) 124 (pH = 7,5)	2,05	
<i>Chlorella vulgaris</i>	2,11 ± 0,04 (pH = 7,2)	17 ± 2 (pH = 7,2)	2,17 ± 0,34	
<i>Scenedesmus obliquus</i>	1,59 ± 0,03 (pH = 7,2)	13 ± 4 (pH = 7,2)	2,08 ± 0,36	
<i>Isochrysis galbana</i>	0,48 ± 0,01 (pH = 8,3)	81 ± 1 (pH = 8,3)		
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	0,79 ± 0,07 (pH = 8,3)	30 ± 2 (pH = 8,3)		
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	1,33 ± 0,11 (pH = 8,3)	273 ± 7 (pH = 8,3)		[69]
<i>Thalassiosira weissflogii</i>	1,55 ± 0,08 (pH = 8,3)	258 ± 4 (pH = 8,3)		
<i>Stichococcus bacillaris</i>	0,77 ± 0,08 (pH = 8,3)	720 ± 2 (pH = 8,3)		
<i>Emiliania huxleyi</i>	1,19 ± 0,10 (pH = 8,3)	150 ± 5 (pH = 8,3)		
<i>Heterosigma carterae</i>	1,21 ± 0,10 (pH = 8,3)	673 ± 1 (pH = 8,3)		
<i>Synechocystis</i> sp. PCC 6803	2,03 ± 0,05 (pH = 7,5) 2,37 ± 0,04 (pH = 8,5) 2,00 ± 0,07 (pH = 9,5)	86 ± 12 (pH = 7,5) 85 ± 7 (pH = 8,5) 96 ± 17 (pH = 9,5)		[71]

3.5.3. Hassasiyet Analizi

Kritik proses parametrelerindeki ($C_{T,\ddot{U}A,A\check{C}}$, $P_{CO_2,b}$, $K_{a,\ddot{U}A}$, Alk_S ve $C_{T,\ddot{U}A,BO}$) değişimlerin model ara çıktıları ($C_{i,A\check{C}}$, $C_{i,A\check{C}}/C_{T,\ddot{U}A,A\check{C}}$, $pH_{A\check{C}}$, pH_{BO} , $C_{i,kar}$, $C_{i,BO}$ ve ΔC_i) ve model ana çıktıları (r_b ve KVF) üzerindeki etkilerinin incelendiği bir hassasiyet analizi gerçekleştirilmiştir. Modelin seçilen proses parametrelerine olan hassasiyetinin belirlenmesi için bir model girdisi değeri belirli bir aralıkta değiştirilirken diğer tüm girdi değerlerinin önceden belirlenmiş değerlerde sabit tutulmuş, bu sırada model ara ve ana çıktılarında meydana gelen değişimler karşılaştırılmıştır. Belirlenen değer aralıkları ve her parametrenin sabit tutulduğu değerler Tablo 3.5'ta verilmiş olup bu değerlerin belirlenmesinde geleneksel amin bazlı CO₂ yakalama sistemlerindeki tipik işletme şartları göz önünde bulundurulmuştur. Hassasiyet analizinde model tahminlerinin hesaplandığı farklı üçüncül alkanolamin kimyasallarından biri olan *N*-metildietanolamin (MDEA) ait pK_a değeri sabit tutulan değer olarak kullanılmıştır (Tablo 3.6).

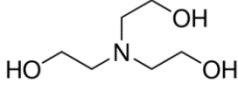
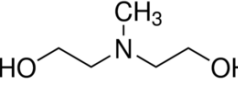
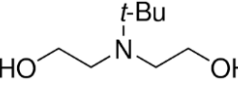
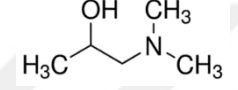
Tablo 3.5: Hassasiyet analizinde kullanılan proses parametrelerinin değer aralıkları ve sabit tutulan değerleri.

Proses parametreleri	Birim	Değer aralığı	Sabit tutulan değer
$C_{T,\ddot{U}A,A\check{C}}$	M	0,25 – 4,75	2,5
$P_{CO_2,b}$	atm	0,03 – 0,3	0,15
$pK_{a,\ddot{U}A}$	–	6,6 – 10,5	8,5
Alk_S	mM	0,4 – 4	0,2
$C_{T,\ddot{U}A,BO}$	mM	5 – 45	25

3.5.4. Modelin alıştırılması

Model tahminlerinin elde edilmek ve hassasiyet analizini gerçekleştirmek için tüm model denklemleri (Eşitlik (3.17), (3.18), (3.20), (3.21), (3.22), (3.23), (3.24) ve (3.25)) eş zamanlı olarak çalıştırılmış. Model tahminlerini birbirleriyle karşılaştırmak adına önceki çalışmalarda CO₂ soğurucu kimyasal olarak deneneni ve endüstriyel lkte kullanılan ve farklı pK_a değerlerine sahip dört farklı üçüncül alkanolamin seçilmiştir (Tablo 3.6).

Tablo 3.6: Model hesaplamalarında kullanılan üçüncül alkanolaminlerin özellikleri.

Bileşik ismi	Kısaltma	Kimyasal formül	pK _a ^a	Moleküler ağırlık (g/mol)
Trietanolamin	TEA		7,76	149
N-metildietanolamin	MDEA		8,54	119
N-tert-bütildietanolamin	tBDEA		9,03	161
N,N-dimetilizopropilamin	DMIPA		9,47	103

^a 25 °C’de ölçülmüş değerler [72]

3.6. Analitik Metotlar

3.6.1. AKM Analizi

Stok mikroalg çözeltilerindeki biyokütle konsantrasyonu Standart Metot 2540-D nolu toplam askıda katı madde (AKM) analiz yöntemiyle belirlenmiştir [73]. Ölçümlerde 10 mL numune hacmi kullanılmış olup her ölçüm iki tekrarlı gerçekleştirilmiştir. Ölçülen biyokütle konsantrasyonu iki ayrı ölçüm sonucunun ortalaması olarak kabul edilmiştir.

3.6.2. Spektrofotometrik Biyokütle Konsantrasyonu Takibi

Deneyler sırasında kullanılan biyoreaktörlerde ve stok mikroalg çözeltilerinde büyüme ortamındaki mikroalg biyokütle konsantrasyonundaki değişim spektrofotometrik yöntemle takip edilmiştir. Stok mikroalg çözeltilerinden alınan 2 mL’lik numunelerin 300-750 nm aralığında dalga boyu taraması yapılarak her mikroalg kültürü için maksimum absorbansın verildiği dalga boyu belirlenmiştir. Stok mikroalg çözeltisinden alınan 5 mL’lik numuneler farklı oranlarda kullanılan besi ortamı çözeltisiyle seyreltilip belirlenen dalga boyunda okutulurak absorbans

değişimleri ölçülmüştür. Her mikroalg kültürü için elde edilen absorbands değerleri ve AKM analizi sonuçları kullanılarak korelasyon grafiği ve denklemi oluşturulmuştur. Büyüme ortamlarından alınan numunelerin spektrofotometrede (Thermo Scientific, Genesys 10S UV-VIS) absorbands değerleri ölçülüp hazırlanan korelasyon denklemi kullanılarak biyokütle konsantrasyonu hesaplanmıştır. Her mikroalg kültürü için kullanılan korelasyon grafikleri ve denklemleri Ek C Şekil C1.1 ve Şekil C1.2’de verilmiştir.

3.6.3. FAR Ölçümü

Fotosentetik aktif radyasyon (FAR) fotosentez yoluyla CO₂ özümseyen bitki ve mikroorganizmaların hücre içinde gerçekleştirdikleri fotokimyasal reaksiyonlar için kullanılabildikleri ışık spektrumunun 400-700 nm dalga boyu aralığındaki toplam foton miktarını temsil etmektedir. Her deneysel çalışmadan önce mikroalg hücrelerinin fotosentez için kullanabildiği ışık miktarının yeterli olup olmadığını ölçmek amacıyla FAR ölçümü gerçekleştirilmiştir. Kullanılan biyoreaktörlerin sıvı ve cam yüzeylerine ulaşan FAR miktarı Licor marka LI-193 tipi kuantum sensörüyle ölçülmüş ve yine Licor marka LI-1400 model veri kayıt cihazıyla düzenli şekilde kaydedilmiştir. Deneyler boyunca işletilen biyoreaktörlerin en az 150 μmol foton/m²·sn FAR yoğunluğuna maruz kalması sağlanmıştır.

3.6.4. Nitrat ve Fosfat Konsantrasyonu Ölçümü

Tez çalışmasının ilk aşamasında büyüme ortamındaki nitrat ve fosfat konsantrasyonları iyon kromatografi cihazıyla ölçülmüştür. Analizlerde CCD-10SP model iletkenlik detektörüne ve Shim-pack IC-SA2 (250 mm boy ve 4.0 mm iç çap) model anyon kolonuna sahip Shimadzu marka ve Prominence model iyon kromatografi cihazı kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 30 °C ve enjeksiyon hacmi 20 μL olarak seçilmiştir. Kolandan 1 mL/dk akış hızında 12 mM sodyum bikarbonat, 0,6 mM sodyum karbonat ve ultra saf su içeren mobil faz geçirilmiştir. Büyüme ortamından alınan 2’şer mL’lik numuneler 0,45 μm şırınga filtreden geçirildikten sonra numune içerisindeki nitrat ve fosfat konsantrasyonları daha önceden hazırlanan cihaz kalibrasyon eğrisindeki ölçüm aralığına düşene kadar ultra saf su ile seyreltilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında büyüme ortamındaki nitrat konsantrasyonu Standart Metot 4500-B nolu morötesi spektrofotometrik nitrat analiz yöntemiyle belirlenmiştir [73]. Büyüme ortamından alınan 2'şer mL'lik numuneler 0,45 µm şırınga filtreden geçirildikten sonra içerisindeki nitrat konsantrasyonu 11 mg/L'nin altına düşecek şekilde ultra saf suyla seyreltilmiştir. Bu seyrelmiş çözeltilerden alınan 2'şer mL'lik numunelere 20 µL 1 N'lik hidroklorik asit (HCl) eklenmiş ve kuvars küvetlere yerleştirilen asitli numunelerin spektrofotometrede (Thermo Scientific, Genesys 10S UV-VIS) numunedeki nitrat konsantrasyonlarını belirlemek için 220 ve numunedeki organik maddelerden kaynaklanan girişimi belirlemek için 275 nm'deki absorbans değerleri ölçülmüştür. Daha önceden 1000 mg/L potasyum nitrat (KNO_3) çözeltisiyle hazırlanan korelasyon eğrisi ve 220 nm'de ölçülen absorbans değerlerinden 275 nm'de ölçülen absorbans değerleri 2 kere çıkartıldıktan sonraki absorbans değerleri kullanılarak numunelerdeki nitrat konsantrasyonları belirlenmiştir. Nitrat ölçümünde kullanılan korelasyon eğrisi Ek C Şekil C1.3'te verilmiştir.

3.6.5. TEA Konsantrasyonu Ölçümü

Büyüme ortamındaki TEA konsantrasyonundaki değişim alev iyonlaşma dedektörlü gaz kromatografi (GC-FID) cihazıyla takip edilmiştir. Kromatografik analiz için Agilent marka 6890 N model alev iyonlaşma dedektörlü gaz kromatografi cihazı ve uzunluğu 30 m, iç çapı 0,53 mm ve film kalınlığı 0,1 µm olan DB-5HT kapiler kolon (JandV Scientific) kullanılmıştır. Fırın için seçilen başlangıç sıcaklığı 150 °C (1 dk) ve sonrasında 65 °C/dk'da 200 °C'ye (2 dk) ve 40 °C/dk'da 330 °C'ye (3 dk) artacak şekilde programlanmış, bu sıcaklıkta 3 dk tutulmuştur. Maksimum fırın sıcaklığı 380 °C olarak belirlenmiştir. Toplam analiz süresi 9 dk'dır. Alev iyonlaşma dedektörün sıcaklığı 250 °C, detektör gazı 450 mL/dk hava ve 45mL/dk ile hidrojen gazıdır. İnlet modu 10:1 oranında split modunda olup ve sıcaklığı ise 260 °C'dir. Kolon akışı 1,7 mL/dk (80 kPa'lık sabit basınç modunda), kolon için taşıyıcı gaz helyum ve süpürme (make-up) gazı ise azottur. Büyüme ortamından alınan 2'şer mL'lik numuneler 0,45 µm şırınga filtreden geçirildikten sonra gaz kromatografi cihazında analiz edilmiştir.

3.6.6. Toplam İnorganik Karbon Konsantrasyonu Ölçümü

Büyüme ortamındaki toplam inorganik karbon (TİK) konsantrasyonu toplam organik karbon analiz cihazıyla ölçülmüştür. Analizler Shimadzu marka TOC-L CPH/CPN model toplam organik karbon analiz cihazı kullanılmıştır. Cihazda Tik konsantrasyonu numunenin asit içeren (1 M HCl) bir reaktöre enjekte edilerek, numunedeki inorganik karbonun CO₂'e dönüştürmesi ve bu sırada oluşan gaz halindeki CO₂'nin saçılımsız kızılötesi detektör (NIRD) ölçülmesiyle belirlenir. Taşıyıcı gaz olarak 150 mL/dk debide yüksek saflıkta kuru hava kullanılmıştır. Enjeksiyon hacmi 50 µL olup cihaz her numune için en az iki ölçüm gerçekleştirmektedir. Eğer ilk iki ölçümün standart sapması 0,2 mg/L veya varyasyon katsayısı %4'ten fazla olursa cihaz üçüncü bir ölçüm yapıp en yakın iki ölçümün ortalamasını vermektedir. Cihazın kalibrasyonu 1000 mg/L C inorganik karbon konsantrasyonuna sahip sodyum karbonat, sodyum bikarbonat ve ultra saf su içeren çözeltisiyle gerçekleştirilmiştir. Büyüme ortamından alınan 15'şer mL'lik numuneler 0,45 µm şırınga filtreden geçirildikten sonra hiç seyreltilme yapmadan cihazda analiz edilmiştir. Deneyler sırasında numunelerin yüksek konsantrasyonda organik karbon içermesi nedeniyle 20 mM TEA içeren 1, 10 ve 50 mg/L C içeren kalibrasyon çözeltileri cihazda analiz edilmiş ve ölçümlerde ortalama %1,4 sapma görüldüğü için cihazda daha kalibrasyon çözeltisiyle yapılan kalibrasyon kullanılmıştır.

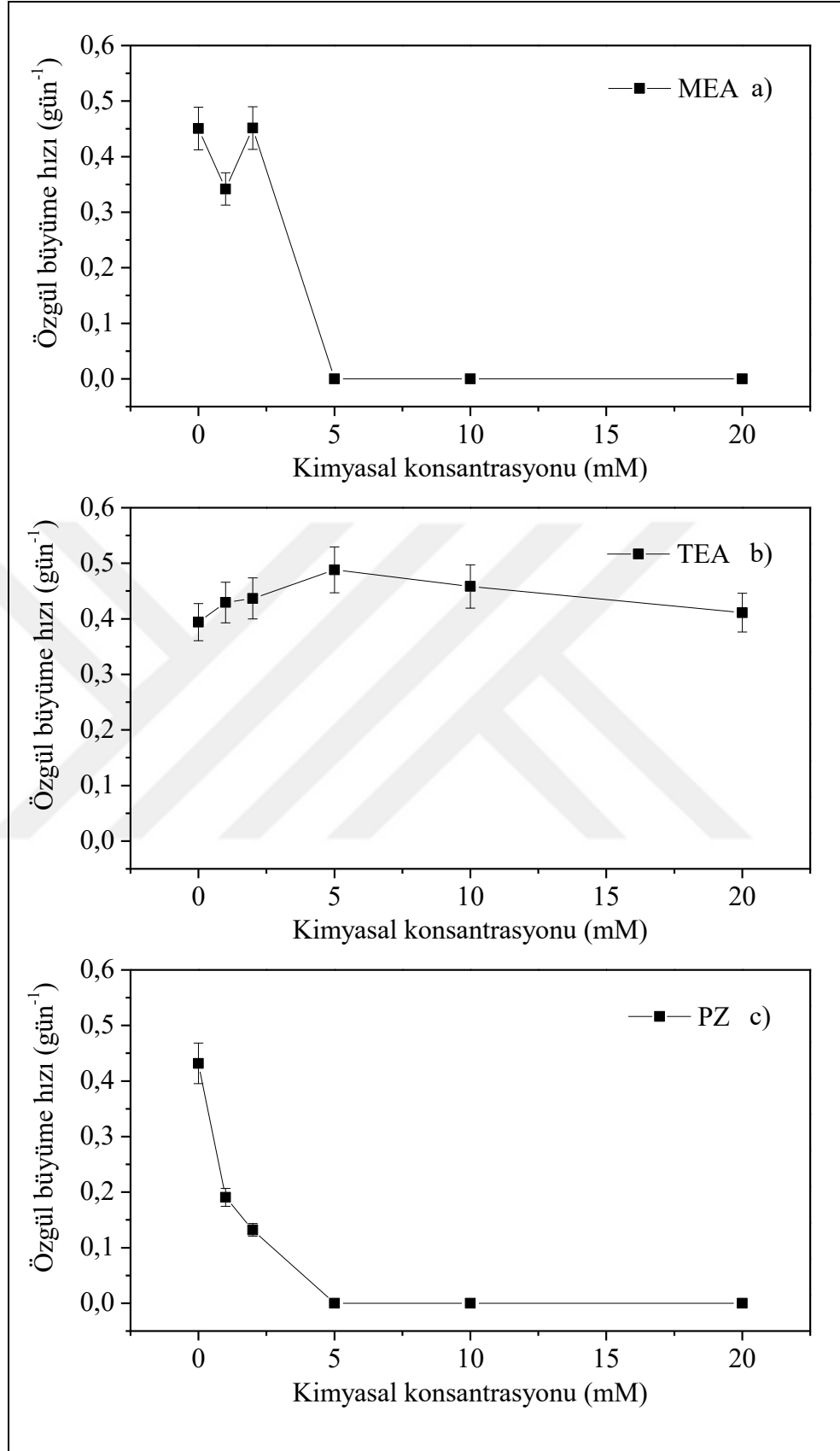
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Seçilen CO₂ Soğurucu Kimyasalların Mikroalg Üretimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Tez çalışmasının ilk aşamasında farklı CO₂ soğurucu kimyasalın mikroalg büyümesi üzerindeki etkisi karşılaştırılarak sonraki aşamada gerçekleştirilen deneylerde kullanılan CO₂ soğurucu kimyasal belirlenmiştir. Ayrıca seçilen bu kimyasalın mikroalg büyümesine etkisinin en az görüldüğü en yüksek kimyasal konsantrasyonunda mikroalglerin besin tüketimine etkisi incelenmiştir. Bu deneylerle eş zamanlı olarak büyüme ortamındaki TEA konsantrasyonundaki değişim takip edilmiş ve TEA'nın biyoreaktördeki olası bozulma ve birikme şartlarını belirlemek için ilave deneyler yapılmıştır.

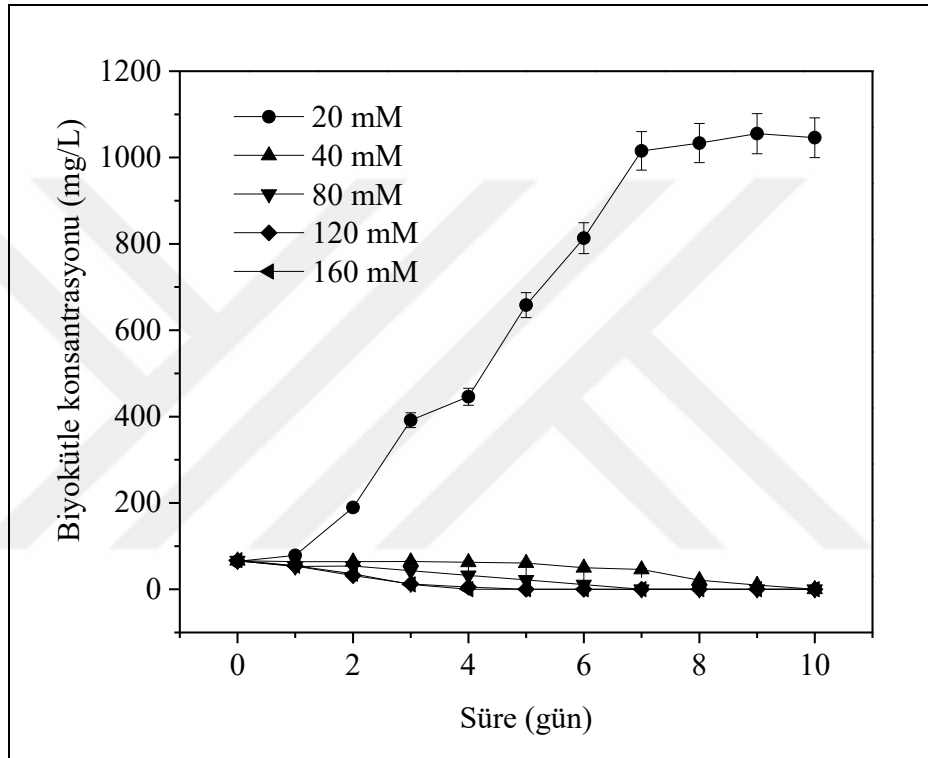
4.1.1. Mikroalg Büyüme Hızının Farklı CO₂ Soğurucu Kimyasal Konsantrasyonları İçin Karşılaştırılması

Tez çalışması için seçilen üç farklı CO₂ soğurucu kimyasal (MEA, TEA ve PZ) farklı molar konsantrasyonlarda (1, 2, 5, 10 ve 20 mM) karışık mikroalg kültürü içeren biyoreaktörlere eklenmiş ve biyoreaktörlerdeki logaritmik büyüme fazındaki mikroalgler kültürleri için belirlenen özgül büyüme hızları Şekil 4.1'de verilmiştir (hata çubukları tekrarlı deney sonuçlarının standart sapmasıdır). Şekilde görüleceği gibi en yüksek özgül büyüme hızlarına TEA kullanılarak ulaşılmış ve aynı zamanda en yüksek kimyasal konsantrasyonunda (20 mM) bile büyüme hızında çok fazla düşüş görülmemiştir. MAE için düşük konsantrasyonlarda belirli bir miktar büyüme gözlemlenirken PZ için düşük konsantrasyonlarda bile büyüme hızında düşüş gözlemlenmiştir. Üçüncül bir alkanolamin olan TEA, CO₂ ile gerçekleştirdiği reaksiyonda (Eşitlik 2.3) birinci ve ikincil alkanolaminlerde olduğu gibi (Eşitlik 2.1 ve 2.3) karbamat üretmediği için mikroalg büyümesini diğer CO₂ soğurucu kimyasallara göre daha az etkilediği görülmektedir.



Şekil 4.1: Mikroalg kültürünün özgül büyüme hızının a) monoetanolamin (MEA), b) trietanolamin (TEA) ve c) piperazinin (PZ) farklı konsantrasyonları için kontrol şartlarıyla karşılaştırılması.

Bu veriler doğrultusunda aynı şartlarda daha yüksek TEA konsantrasyonları için bir set daha deney yapılmıştır. Bu sefer aynı zamanda 20, 40, 80, 120 ve 160 mM TEA konsantrasyonları için deneylerde elde edilen biyokütle büyümesi Şekil 4.2’de verilmektedir. Sonuçlar 20 mM’dan daha yüksek TEA konsantrasyonlarının büyüme hızını azaltıcı etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak daha sonraki deneysel çalışmalarda 20 mM TEA konsantrasyonuna sahip büyüme ortamları daha detaylı incelenmiştir.



Şekil 4.2: Farklı TEA konsantrasyonları için mikroalg biyokütle konsantrasyonu değişimi.

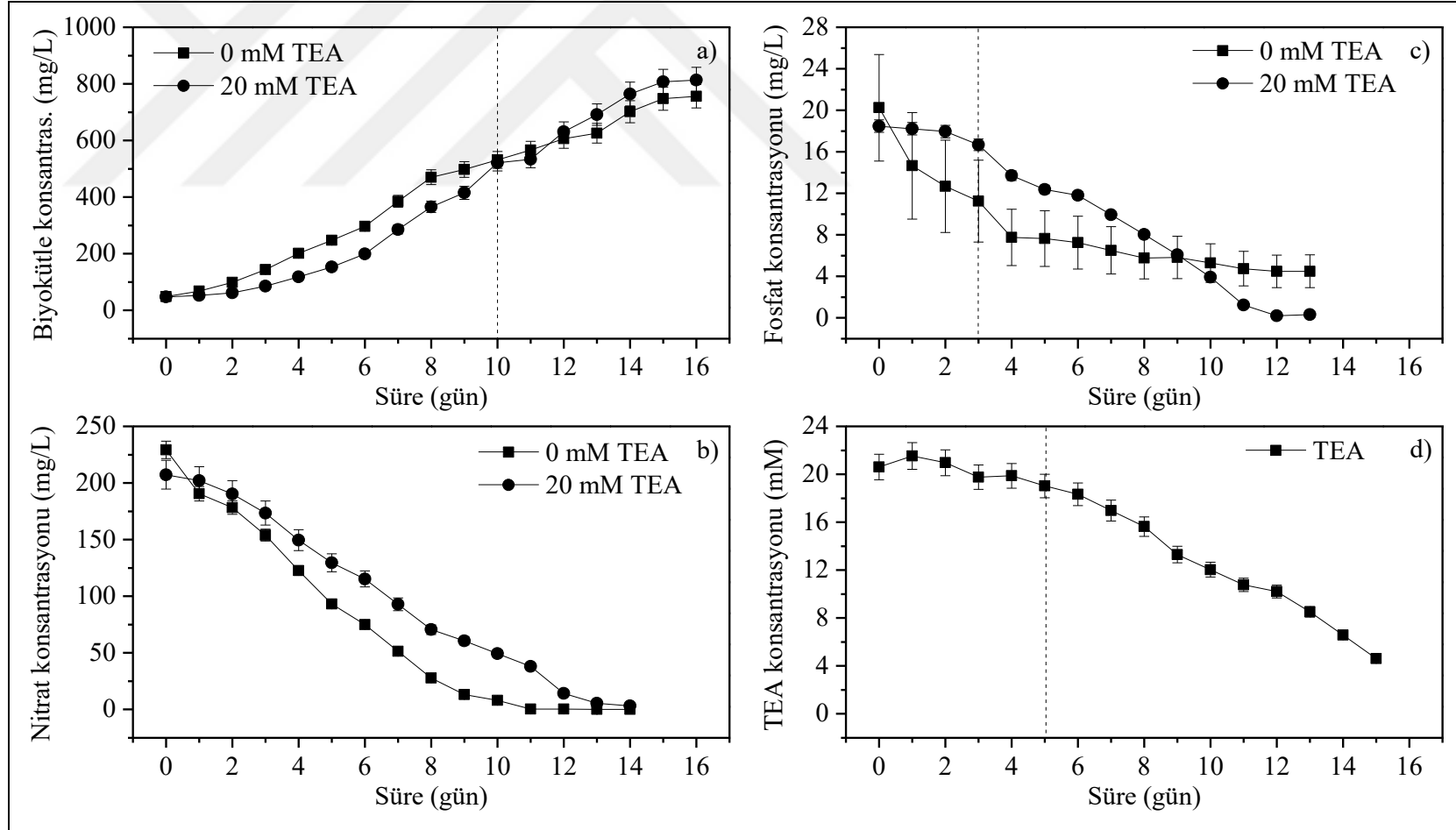
4.1.2. Seçilen CO₂ Soğurucuda (TEA) Mikroalg Büyümesinin ve Besin Tüketiminin Takibi

Bir önceki deneysel çalışmada belirlenen ve mikroalg büyümesi üzerinde en az etki gösteren en yüksek TEA konsantrasyonunda (20 mM) gerçekleştirilen bu çalışmada mikroalg biyokütle artışının yanı sıra, BG11 besi ortamındaki nitrat ve fosfat gibi besin maddelerinin tüketimi ve besi ortamındaki TEA konsantrasyonu eş zamanlı olarak takip edilmiştir (Şekil 4.3).

Şekil 4.3.a)'da büyüme ortamına 20 mM TEA ilavesinin biyokütle üretimini fazla etkilemediği, 10. güne kadar kontrol reaktöründeki büyümeye göre daha yavaş bir büyüme gösteren TEA eklenmiş biyoreaktördeki mikroalg kültürünün bu günden sonra az da olsa büyüme hızında bir artış gözlemlenmiştir. Bu duruma, ilk dönemde düşük miktarda CO₂ ihtiyacı duyan düşük biyokütle konsantrasyonuna karşın ikinci dönemde artan biyokütle miktarıyla beraber CO₂ ihtiyacında yaşanan artışın sürekli aynı miktarda CO₂ sağlayan difüzörlü sistem tarafından karşılanamaması etkili olmuştur. TEA ilave edilmiş sistemde ise yakalanan fazla CO₂ bu artan talebi karşılamada kullanılmıştır.

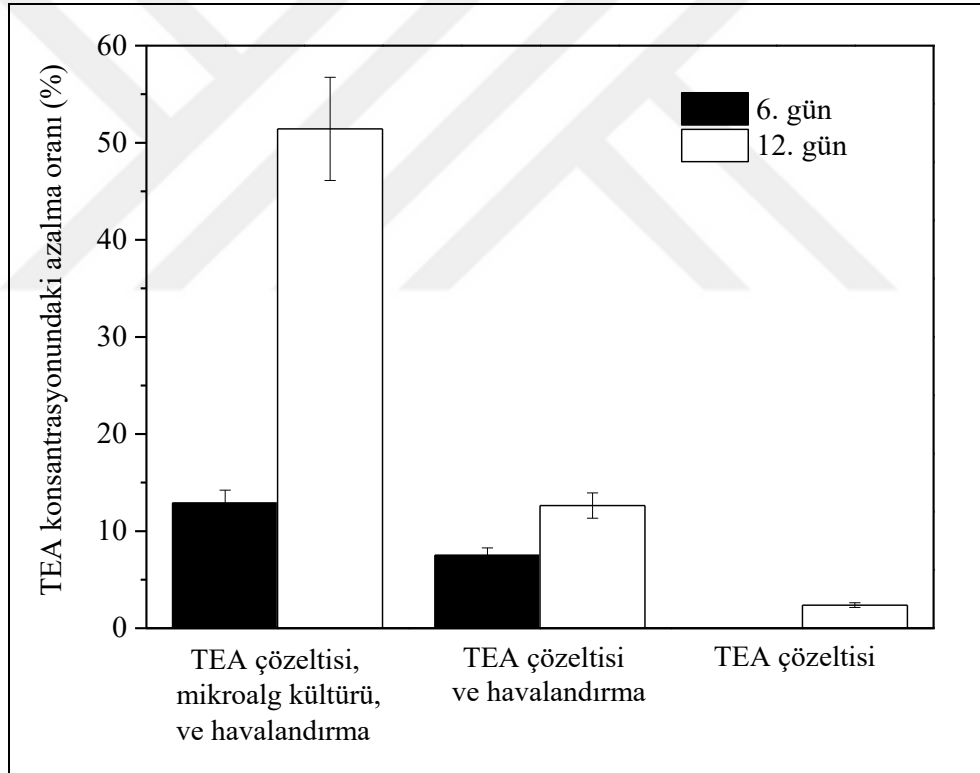
Aynı deney süresinde nitrat ve fosfat gibi mikroalglerin başlıca kullandığı besin maddelerinin konsantrasyonları da takip edilmiş ve besin konsantrasyonundaki değişim Şekil 4.3.b) ve Şekil 4.3.c)'de verilmiştir. Şekil 4.3.b)'de her iki durum için de nitrat giderim hızı ve profili benzer bir eğim gösterirken TEA'sız sistemin diğerine göre nitrat tüketiminin az da olsa yüksek olduğu görülmektedir. Öte yandan, Şekil 4.3.c)'de görüldüğü gibi, ilk üç günde TEA'lı sistemde fosfat giderimi görülmezken, TEA'sız sistemde ilk günden itibaren fosfat giderimi gözlemlenmektedir. Bu TEA'lı sistemin ilk üç günde yaşadığı adaptasyon döneminden (lag fazı) kaynaklanabilir. Diğer yandan, onuncu günden itibaren ortamdaki nitratı bitiren TEA'sız sistem ortamdaki fosfatın tamamını bitiremezken, TEA sistem fosfatı sonuna kadar kullanabilmiştir. Bu durum sistemde azot azalması durumunda mikroalglerin azot kaynağı olarak TEA'yı da kullanmaya başladığını akla getirmektedir. Özellikle onuncu günden sonra gözlemlenen biyokütle hızındaki artış ise TEA'lı sistemin fosfat kullanımındaki avantajına bağlı olabilir.

Mikroalg büyümesinin ve besin tüketiminin incelendiği deneysel çalışma sırasında aynı zamanda büyüme ortamındaki TEA konsantrasyonu da takip edilmiş ve Şekil 4.3.d)'de ölçüm sonuçları verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi TEA konsantrasyonunda ilk 5 günde neredeyse hiç azalma gözlemlenmemekteyken, altıncı günden itibaren TEA konsantrasyonunda gözle görülür bir düşüş başlamıştır. Büyüme periyodunun altıncı gününde halen büyüme için yeterli nitrat konsantrasyonu olduğu için mikroalglerin moleküler yapısında azot ihtiva eden TEA'yı azot kaynağı olarak kullanma ihtimali bu safhada düşüktür.



Şekil 4.3: Karışık mikroalg kültüründe a) biyokütle artışının, b) azot ve c) fosfat tüketiminin kontrol şartlarıyla karşılaştırılması ve d) TEA konsantrasyonundaki değişimin eş zamanlı izlenmesi.

Biyoreaktörlerde gerçekleşen TEA tüketiminin biyolojik mi yoksa abiyotik kaynaklı mı olduğunu belirleyebilmek için iki adet kontrol numunesindeki TEA konsantrasyonundaki değişim takip edilmiş, altıncı ve on ikinci günlerdeki yüzde TEA tüketim oranları Şekil 4.4'te karşılaştırılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi mikroalgli sistemde altıncı günde TEA konsantrasyonundaki azalma oranı %13 iken bu oran on ikinci günde %51'e ulaşmıştır. Öte yandan mikroalgsiz ve havalandırılmalı sistemde bu oran sadece %7,5'tan %12'ye çıkmıştır. Bu da göstermektedir ki altıncı günde sadece biyolojik kaynaklı TEA giderimi %4,5'ken, on ikinci günde %39 gibi büyük bir oranda TEA'nın biyolojik olarak tüketildiği görülmektedir. Havalandırılmayan TEA çözeltisinde ise ilk altı günde herhangi bir düşüş yaşanmazken on ikinci günde %4 gibi görece düşük bir azalma yaşanmıştır.



Şekil 4.4: Farklı şartlarda TEA konsantrasyonundaki azalma oranı.

Elde edilen sonuçlar TEA çözeltisinin ortama açık halde ve havalandırılmalı şartlarda bir miktar abiyotik bozulmaya maruz kaldığı ancak havalandırma olmadığı şartlarda TEA konsantrasyonun değişmeden kaldığını göstermiştir. Aynı şekilde 6 günden daha az süren büyüme şartlarında biyolojik kaynaklı TEA konsantrasyonu azalmasının düşük olduğu görülmektedir. Ancak uzun büyüme periyodunda büyüme

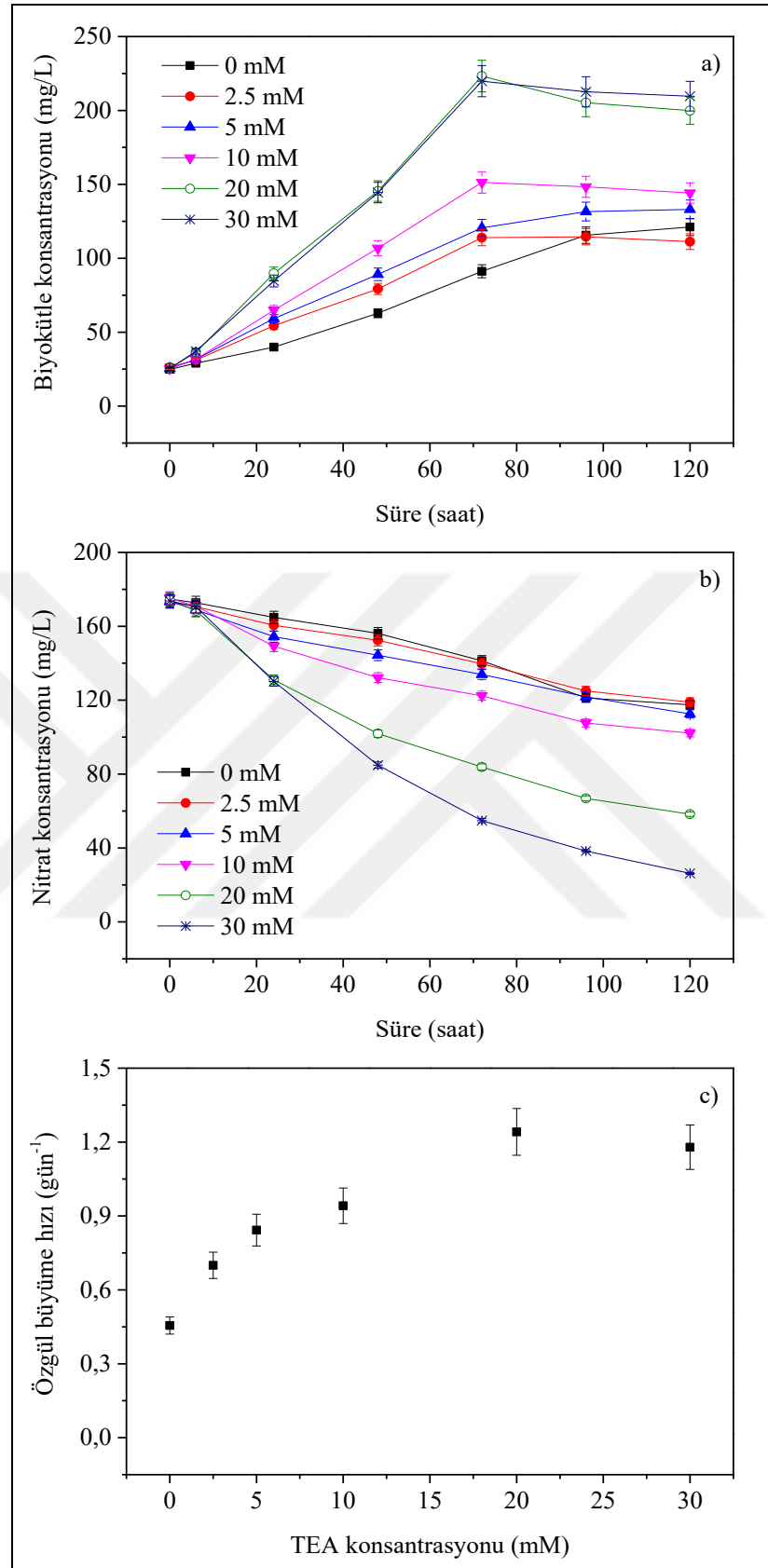
ortamındaki TEA konsantrasyonunun büyük çaplı azalmalar yaşanmaktadır. Atmosfere açık ve steril olmayan bir karışık kültürün kullanıldığı bu çalışmalarda yüksek organik içeriğe sahip TEA çözeltisinin heterotrofik mikroorganizmalar tarafından da biyolojik parçalanmaya maruz kalması muhtemeldir. Bu bulgular doğrultusunda tez çalışmasının ikinci aşamasında TEA ile gerçekleştirilen deneylerde saf bir mikroalg kültürü kullanılmış ve biyoreaktörlerdeki büyüme ortamı havalandırılmayıp sadece manyetik karıştırıcılarla karıştırılmıştır.

4.2. Mikroalg Üretiminde CO₂ Temini İçin TEA Kullanımı ve Neticesinde Gerçekleşen Biyokütle Ayırımı

Tez çalışmasının bu aşamasında önceki bölümde mikroalg büyümesi üzerinde en az etki gösterdiği belirlenen CO₂ soğurucu kimyasalın (TEA) tipik baca gazı CO₂ içeriğine (%15 h/h) sahip hava karışımıyla doygunluğa uğratıldıktan sonra mikroalg büyüme ortamına ilavesinin mikroalg biyokütle üretimi, besin tüketimi ve büyüme ortamındaki toplam inorganik karbon konsantrasyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sırasında biyoreaktörlerde biyokütle ayırımı gözlenmiş ve yapılan ilave deney çalışmalarla büyüme ortamına eklenen CO₂'ce zengin TEA miktarına göre biyokütle ayırım verimleri tespit edilmiştir.

4.2.1. Farklı CO₂ Yüklü TEA Konsantrasyonlarında Mikroalg Üretimi

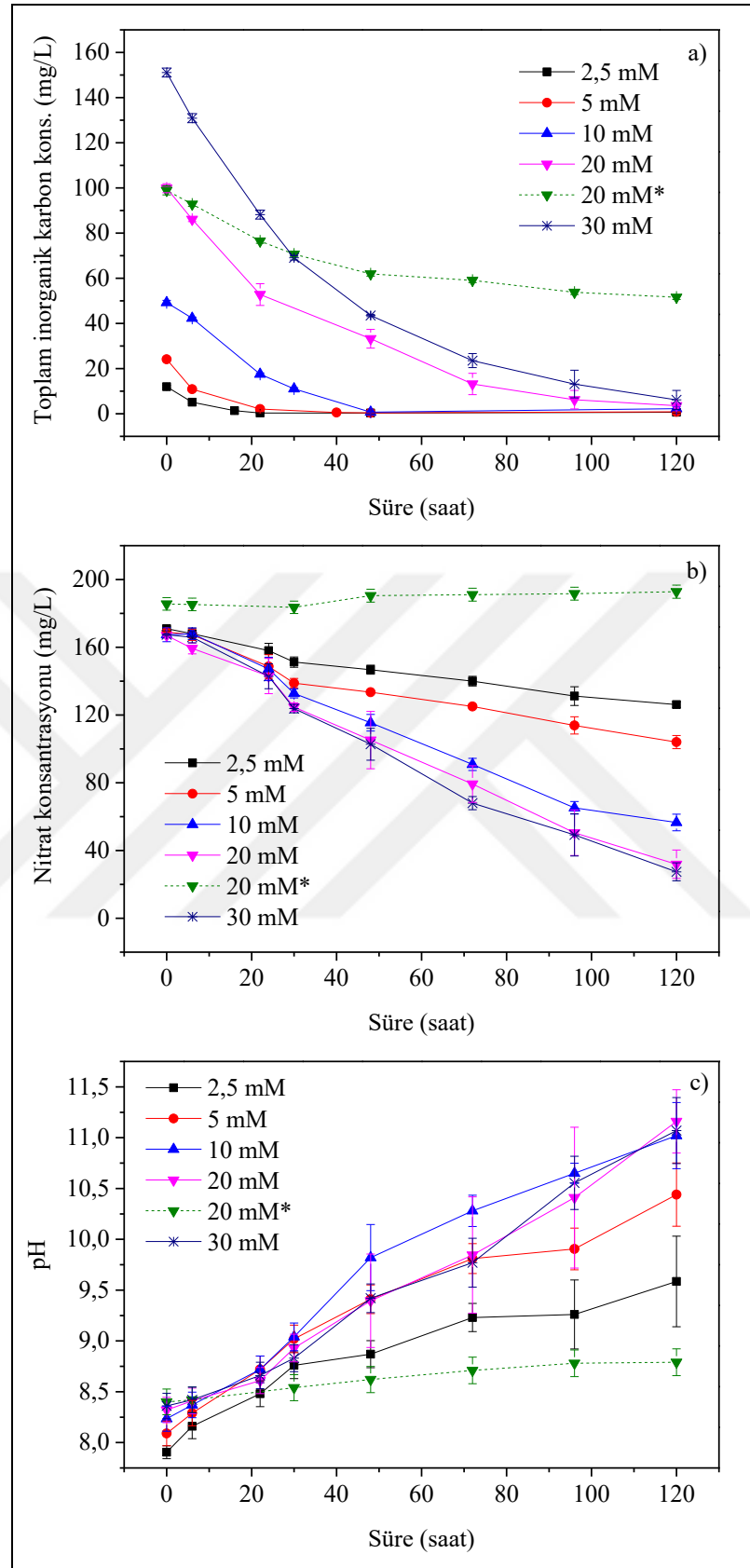
İlk deney setinde CO₂ yüklü TEA çözeltisinin *Chlorella* sp. mikroalglerin büyüme ve besin tüketim davranışı üzerindeki etkisi incelenmiş; deney sonuçları Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5.a) ve Şekil 4.5.b)'de görüldüğü gibi en yüksek biyokütle artışı ve nitrat tüketimine 20 ve 30 mM TEA içeren biyoreaktörlerde ulaşılmıştır. Benzer bir ayırım Şekil 4.5.c'de verilen özgül büyüme hızlarında da gözlemlenmiştir. 20 ve 30 mM TEA konsantrasyonlarında büyüyen kültürler CO₂ yüklü TEA içermeyen ve Şekil 4.5'te "0 mM" olarak belirtilen kontrol kültürlerine kıyasla biyokütle üretim hızlarında 2,5 kat daha artış göstermişlerdir. 2,5 ve 5 mM TEA içeren kültürler kontrol kültürlerine göre daha fazla biyokütle artışı hızlarına ulaşmalarına rağmen büyüme periyodu sonunda ulaştıkları biyokütle konsantrasyonları ve nitrat tüketim hızları 20 ve 30 mM TEA içeren kültürlerde elde edilenlere göre çok daha düşük olmuştur.



Şekil 4.5: %15 CO₂ ile doyurulmuş farklı TEA konsantrasyonlarında (a) biyokütle konsantrasyonunun, (b) nitrat konsantrasyonunun ve (c) özgül büyüme hızlarının karşılaştırılması.

Bu deney setine ilave olarak, aynı deney şartları altında daha fazla TEA ilavesinin olası etkisini belirlemek için CO₂ yüklü 40 mM TEA içeren biyoreaktörlerde biyokütle konsantrasyonu takip edilmiştir. Bu deney sonucunda mikroalg büyüme hızı ($1,15 \pm 0,13 \text{ gün}^{-1}$) 20 ve 30 mM TEA içeren kültürlerde gözlemlenen büyüme hızlarına yakın bulunmuştur. Bu nedenle bundan sonraki deney setinde mikroalg biyoreaktörleri yine CO₂ yüklü 2,5 ile 30 mM TEA konsantrasyonları arasında işletilmiştir.

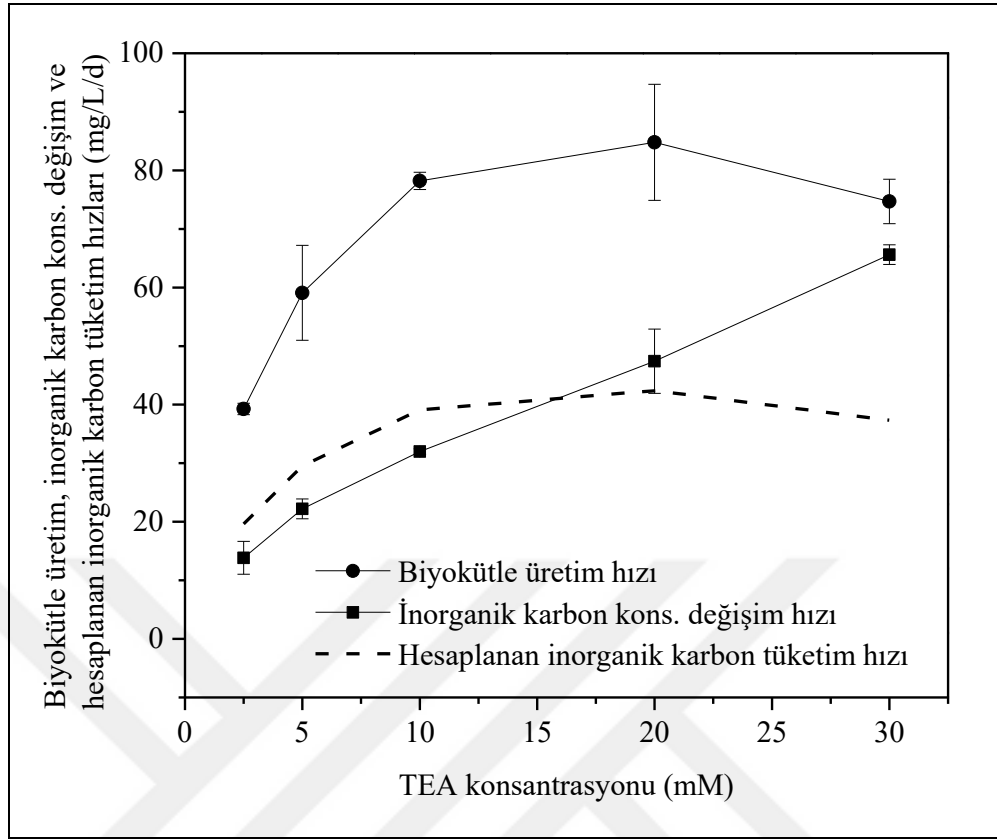
İkinci deney seti CO₂ yüklü TEA ile büyüme ortamına sağlanan inorganik karbon miktarındaki azalma ve biyokütle üretimi arasındaki ilişkiyi gözlemlemek için gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple farklı TEA konsantrasyonlarında çalıştırılan biyoreaktörlerde TİK, nitrat ve büyüme ortamı pH'sı izlenmiş; elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da sunulmuştur. Şekil 4.6.a göstermektedir ki büyüme ortamındaki neredeyse tüm inorganik karbon içeriği 1 ile 5 gün içinde büyüme ortamındaki TEA konsantrasyonuna orantılı olarak tüketilmiştir. TİK konsantrasyonundaki bu düşüş mikroalg büyümesi sırasında gerçekleşen bikarbonat tüketiminden kaynaklanmaktadır. Bu ilişki Şekil 4.5.a)'daki biyokütle artışı ile Şekil 4.6.a)'daki TİK değişimi beraber incelendiğinde daha açıkça görünmektedir. Mikroalgler ile inorganik karbon değişimi arasındaki ilişki Şekil 4.6.a)'da verilen ve her bir 20 mM TEA içeren ancak biri mikroalg biyokütlesi içerirken diğeri içermeyen iki farklı büyüme ortamında daha belirgin şekilde görülmektedir. Mikroalg kültürü içeren büyüme ortamının başlangıç TİK konsantrasyonu 72 saat sürede %98 oranında azalırken, aynı deneysel şartlar altındaki mikroalg kültürü içermeyen büyüme ortamının başlangıçtaki TİK içeriği %40 oranında düşüş göstermiştir. Bu düşüş, başlangıçta yüksek CO₂'li gaz karışımıyla (%15 (h/h)) dengede olan TEA çözeltisinin havaya açık ve tam karışımli reaktörlerde havadaki CO₂ konsantrasyonu (%0,04 (h/h)) yeni bir denge oluşturması sırasında çözünmüş inorganik karbon içeriğinin bir kısmının CO₂ gazı olarak havaya kaçmasından kaynaklanmıştır. Aynı TEA konsantrasyonlarında gerçekleştirilen, biri mikroalgli biri mikroalgsiz, bu iki deneyde gözlemlenen farklı inorganik karbon azalış oranları mikroalg büyümesinin büyüme ortamındaki inorganik karbon konsantrasyonuna etkisini ortaya koymaktadır. Beklendiği gibi, büyüme sırasında mikroalg kültürü içeren büyüme ortamlarında belirgin pH artışları gözlemlenmiştir (Şekil 4.6.c9). Bu artışa büyüme sırasında azot kaynağı olarak nitrat tüketen mikroalglerin fotosentez reaksiyonu sırasında ortama saldıkları hidroksil iyonlarının sebep olduğu bilinmektedir [62].



Şekil 4.6: %15 CO₂ ile doyurulmuş farklı TEA konsantrasyonlarında a) toplam inorganik karbon konsantrasyonunun, b) nitrat konsantrasyonunun ve c) pH'nın karşılaştırılması (*mikroalg kültürü eklenmeyen deney setini belirtir).

Mikroalg kültürü eklenmeyen ve sadece CO₂ yüklü TEA içeren büyüme ortamlarındaki pH değeri başlangıç değerine (pH = 8,4) göre çok fazla değişim göstermemiştir (Şekil 4.6.c9). Ancak mikroalg kültürü ve CO₂ yüklü TEA içeren büyüme ortamlarında tüm TEA konsantrasyonları için pH değerleri önemli oranlarda artmış ve bu artış TEA denge şartlarını değiştirerek proton kazanmamış TEA konsantrasyonunda artışa ve dolaylı olarak karbonat dengesinin daha fazla bikarbonat iyonu yönünde değişmesine neden olmuştur. Bu sayede büyüme ortamındaki toplam inorganik karbon içeriğinin büyük kısmı suda çözünmüş ve atmosfere kaçma ihtimali düşük karbon türlerine dönüşmüştür. Öte yandan, büyüme ortamındaki TİK konsantrasyonundaki azalışın ortamdaki TEA konsantrasyonunda meydana gelebilecek herhangi bir azalıştan kaynaklanma olasılığı düşüktür, çünkü TEA suda yüksek oranda çözünen, çok düşük buhar basıncına (yaklaşık 1 Pa) sahip ve mikroalgler tarafından biyolojik olarak parçalanma olasılığı önceki çalışmamızda belirtildiği gibi düşük olan bir kimyasaldır [74]. Bundan dolayı, büyüme ortamındaki başlangıç TİK içeriğinin büyük bir kısmının mikroalgler tarafından fotosentez sırasında kullanıldığı çıkarımı yapılabilir.

İkinci deney setinde, büyüme sırasında oluşan biyokütle ayrım sürecini fazla etkilememek için biyokütle konsantrasyon ölçümü sadece başlangıçta, büyüme periyodunun ilk 24 saatinin sonunda ve 5 günlük büyüme periyodunun sonunda gerçekleştirilmiştir. İlk 24 saatlik büyüme periyodunda yapılan biyokütle ve TİK konsantrasyonu ölçümlerinden elde edilen sonuçlarla farklı TEA konsantrasyonları için belirlenen biyokütle üretim hızları ve inorganik karbon konsantrasyonundaki değişim hızları Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekilde, biyokütle üretim hızının artan TEA konsantrasyonu ile birlikte arttığı, ancak 20 mM TEA üzerinde üretim hızının sabit kaldığı görülmektedir. İnorganik karbon konsantrasyonundaki azalma hızı da aynı şekilde ortamdaki TEA konsantrasyonu ile orantılı olarak artmıştır. Verilen hızlar arasında daha iyi bir değerlendirme yapmak için biyokütle üretim hızı üzerinden teorik inorganik karbon tüketim hızı hesaplanmış ve şekilde verilmiştir. Hesaplanan teorik inorganik karbon tüketim hızı ile inorganik karbon konsantrasyonundaki değişim hızı 20 mM TEA konsantrasyonuna kadar çakışmaktadır. Bu ise biyokütle üretiminin 20 mM TEA konsantrasyonuna kadar inorganik karbon azalma hızı tarafından kısıtlandığına işaret etmektedir. Ancak 20 mM TEA konsantrasyonundan sonra inorganik karbon salınım hızının mikroalglerin tüketim hızını aştığı şekilde görülmektedir.



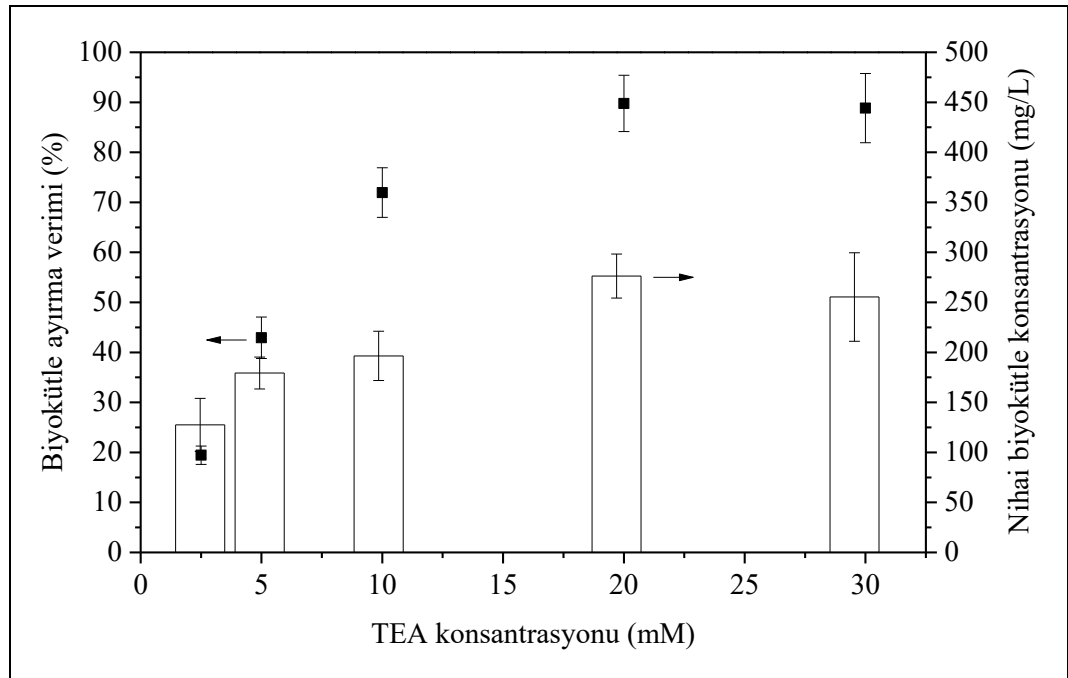
Şekil 4.7: %15 CO₂ ile doyurulmuş farklı TEA konsantrasyonları için büyüme periyodunun ilk 24 saati sonunda belirlenen biyokütle üretim, inorganik karbon konsantrasyonundaki değişim ve hesaplanan inorganik karbon tüketim hızlarının karşılaştırılması.

4.2.2. Farklı CO₂ Yüklü TEA Konsantrasyonlarında Gözlemlenen Biyokütle Ayırımı

Beş günlük büyüme periyodunun sonunda farklı TEA konsantrasyonları için büyüme ortamının yüzeyinde biriken biyokütlenin toplam biyokütleyle olan yüzdesel oranını ifade eden biyokütle ayırma verimi (BAV) belirlenmiş ve büyüme ortamındaki toplam biyokütle konsantrasyonlarıyla beraber Şekil 4.8’de verilmiştir. Sonuçlar büyüme ortamındaki TEA konsantrasyonu arttıkça BAV oranlarının da arttığını; en yüksek ayırma oranlarının 20 ve 30 mM TEA konsantrasyonlarında sırasıyla %87 ve diğer %85 olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca toplam biyokütle konsantrasyonu TEA konsantrasyonu ile birlikte artmakta; buna artan TEA konsantrasyonu ile birlikte mikroalg biyokütle üretiminde kullanılabilir inorganik karbon miktarındaki artışın neden olduğu düşünülmektedir.

Büyüme periyodunun sonunda 20 ve 30 mM TEA içeren büyüme ortamlarının üzerinde yüzer halde 2-3 cm kalınlığa ulaşan bir biyokütle tabakası oluşmuştur. Büyüme ortamı yüzeyinde biriken biyokütle tabakasının oluşumundan (1) mikroalgler tarafından fotosentez sırasında üretilen ve atmosfere salınana oksijen kabarcıklarının ve (2) bu etkiyi arttıran TEA'nın yüzey gerilimi azaltıcı özelliğinin birlikte sorumlu oldukları düşünülmektedir. Büyüme ortamına TEA eklenmesinin yüzey gerilimini azaltması; bunun da mikroalgler tarafından üretilen oksijen gazı ile aşırı doygunluğa ulaşan ortamda mikro kabarcıklar oluşturmaları muhtemeldir [75]. Büyüme sırasında oluşan mikro kabarcıklar mikroalg hücrelerini su yüzeyine taşımaktadır. Bu noktada, yüzey aktif özelliklere sahip olan TEA molekülleri oluşan kabarcıkların yüzey özelliklerini değiştirmede ve oksijen kabarcıkları ile mikroalg hücreleri arasındaki çarpışma-yapışma oranını arttırmada önemli bir rol üstlenmiş ve artan TEA konsantrasyonu ile birlikte bu etkiler daha belirgin hale gelmiştir [76].

Büyüme ortamının yüzeyinde konsantre olan biyokütle katmanını altta yüzer hale geçmeyen mikroalglerin besin ve ışık alımını azaltmış olabilir. Bu da, Şekil 4.5.a)'da görüldüğü gibi, mikroalglerin aniden logaritmik büyüme fazından durgun büyüme fazına geçişini açıklamaktadır.



Şekil 4.8: %15 CO₂ ile doyurulmuş farklı TEA konsantrasyonları için a) biyokütle ayırma verimlerinin ve b) nihai biyokütle konsantrasyonlarının karşılaştırılması.

4.3. Baca Gazından CO₂ Absorpsiyonu ile Mikroalgal CO₂ Özümlemesinin Kimyasal Denge ve Büyüme Kinetiğine Bağlı Bir Kavramsal Modelle Bütünleştirilmesi

Tez çalışmasının son aşamasında, baca gazından sulu üçüncül alkanolamin çözeltileriyle yakalan CO₂'nin mikroalg biyokütle üretiminde kullanılması süreci hakkında öngörude bulunabilmek amacıyla kimyasal denge prensibine ve Monod büyüme kinetiğine dayanan bir kavramsal model geliştirilmiştir. Bu kavramsal modelin kritik model parametrelerini belirlemek için hem absorpsiyon çözeltisindeki hem de büyüme ortamındaki olası şartlar için model hassasiyet analizi gerçekleştirilmiştir. Hassasiyet analizi sonucu belirlenen kritik proses parametreleri göz önünde bulundurularak, seçilen farklı üçüncül alkanolamin kimyasalları için olası sistem şartlarında bu şekilde bütünleştirilmiş bir sistemin sağlayabileceği biyokütle üretim hızları ve CO₂ faydalanma verimleri tahmin edilmiştir.

4.3.1. Modelin Kritik Proses Parametrelerine Hassasiyeti

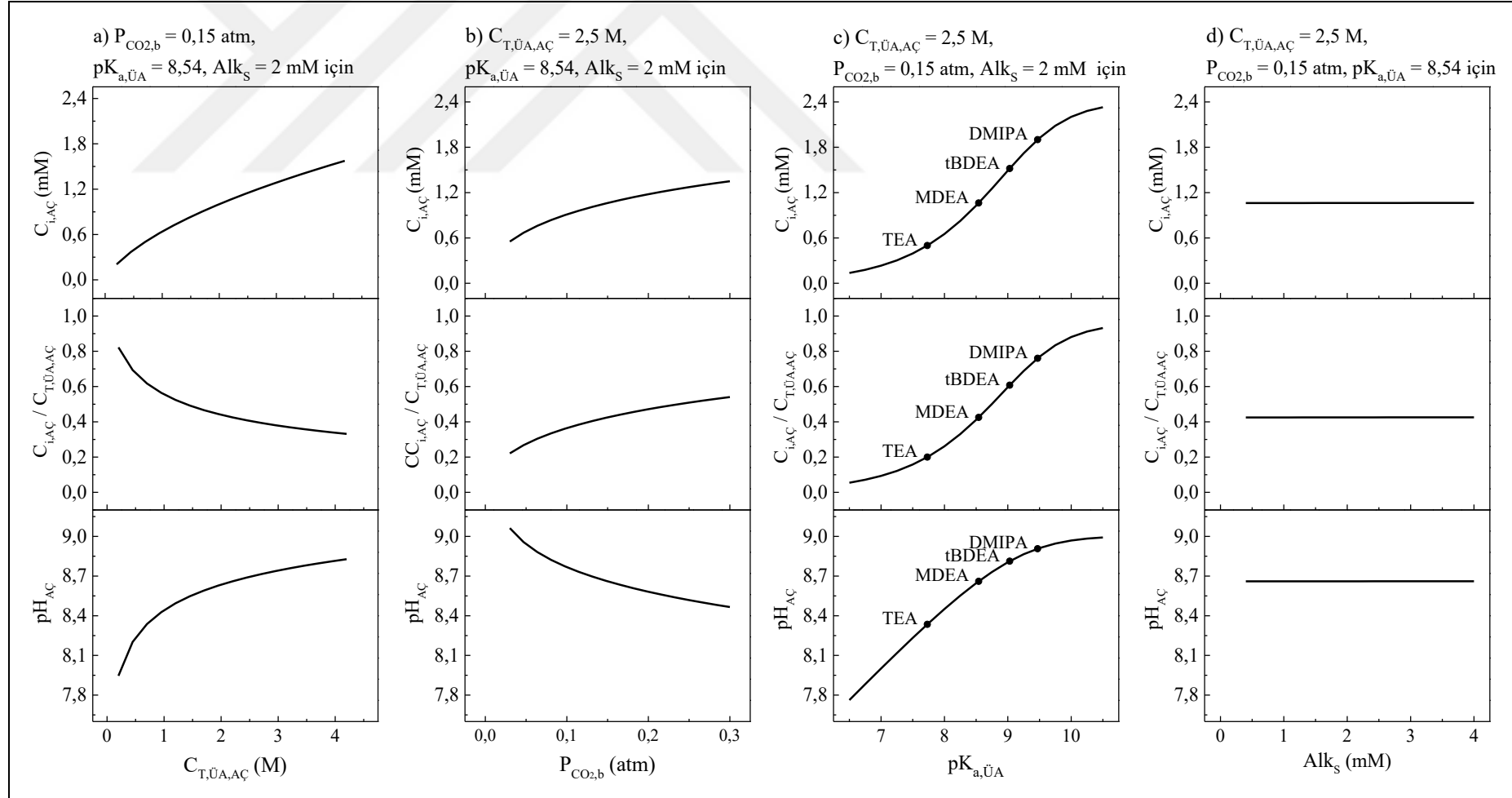
Model çıktılarının seçilen kritik proses parametrelerine olan hassasiyetleri absorpsiyon çözeltisi ile büyüme ortamı için ayrı ayrı gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu analizde kullanılan ara çıktılar, absorpsiyon çözeltisindeki TİK konsantrasyonu ($C_{i,AÇ}$), çözeltideki TUA konsantrasyonuna bağlı inorganik karbon yakalama kapasitesi ($C_{i,AÇ}/C_{T,UA,AÇ}$), absorpsiyon çözeltisinin pH değeri ($pH_{AÇ}$), büyüme ortamının pH değeri (pH_{BO}), mikroalg biyoreaktörüne giren karışım çözeltisindeki TİK konsantrasyonu ($C_{i,kar}$), büyüme ortamındaki TİK konsantrasyonu ($C_{i,BO}$) ve inorganik karbon konsantrasyonu farkı (ΔC_i) olup; kullanılan ana çıktılar, biyokütle üretim hızı (r_b) ve CO₂ faydalanma verimidir (KFV).

Hassasiyet analizi için, ilk olarak üçüncül alkanolamin asit iyonlaşma sabiti ($pK_{a,UA}$) 8,54, baca gazındaki CO₂ kısmi basıncı ($P_{CO_2,b}$) 0,15 atm ve proses suyu alkalitesi (Alk_5) 2 mM olarak sabit kabul edilmiştir. Şekil 4.9.a)'da absorpsiyon çözeltisindeki toplam üçüncül alkanolamin (TUA) konsantrasyon ($C_{T,UA,AÇ}$) değişiminin model ara çıktıları ($C_{i,AÇ}$, $C_{i,AÇ}/C_{T,UA,AÇ}$ ve $pH_{AÇ}$) üzerindeki etkileri verilmiştir. Beklendiği üzere, absorpsiyon çözeltisinde daha fazla üçüncül

alkanolamin kullanımı baca gazından daha fazla CO₂ yakalanmasına ve bunun sonucu olarak çözeltildeki inorganik karbon konsantrasyonun ($C_{i,AÇ}$) artmasına neden olmaktadır. Ancak çözeltildeki toplam CO₂ konsantrasyonun yine çözeltildeki TUA konsantrasyonuna oranına dayanan inorganik karbon yakalama kapasitesi ($C_{i,AÇ}/C_{T,UA,AÇ}$), artan TUA konsantrasyonu ile birlikte azalmaktadır. Buna absorpsiyon çözeltilinde pH'nın ($pH_{AÇ}$) artması sonucu CO₂ yakalamada etkili olmayan proton kazanmamış üçüncül alkanolamin konsantrasyonunun artması neden olmaktadır.

Hassasiyet analizi için, ikinci olarak absorpsiyon çözeltilinde TUA konsantrasyonu 2,5 M, üçüncül alkanolamin asit iyonlaşma sabiti ($pK_{a,UA}$) 8,54 ve proses suyu alkalinitesi (Alk_S) 2 mM olarak sabit kabul edilmiştir. Şekil 4.9.b)'de görüldüğü gibi bu şartlarda artan baca gazı CO₂ kısmi basıncı ($P_{CO_2,b}$), çözeltilin pH'sını düşürerek hem çözeltildeki inorganik karbon konsantrasyonunda ($C_{i,AÇ}$) hem de CO₂ yakalama kapasitesinde ($C_{i,AÇ}/C_{T,UA,AÇ}$) artışa neden olmuştur. Ancak bu iki model ara çıktısındaki değişim aralıkları Şekil 4.9.a)'da görülen ve TUA konsantrasyonundaki ($C_{T,UA,AÇ}$) değişimden kaynaklanan değişim aralıklarından daha az olduğu için model ara çıktıların absorpsiyon çözeltilindeki TUA konsantrasyonuna baca gazı CO₂ kısmi basıncına nazaran daha fazla hassasiyeti olduğu söylenebilir.

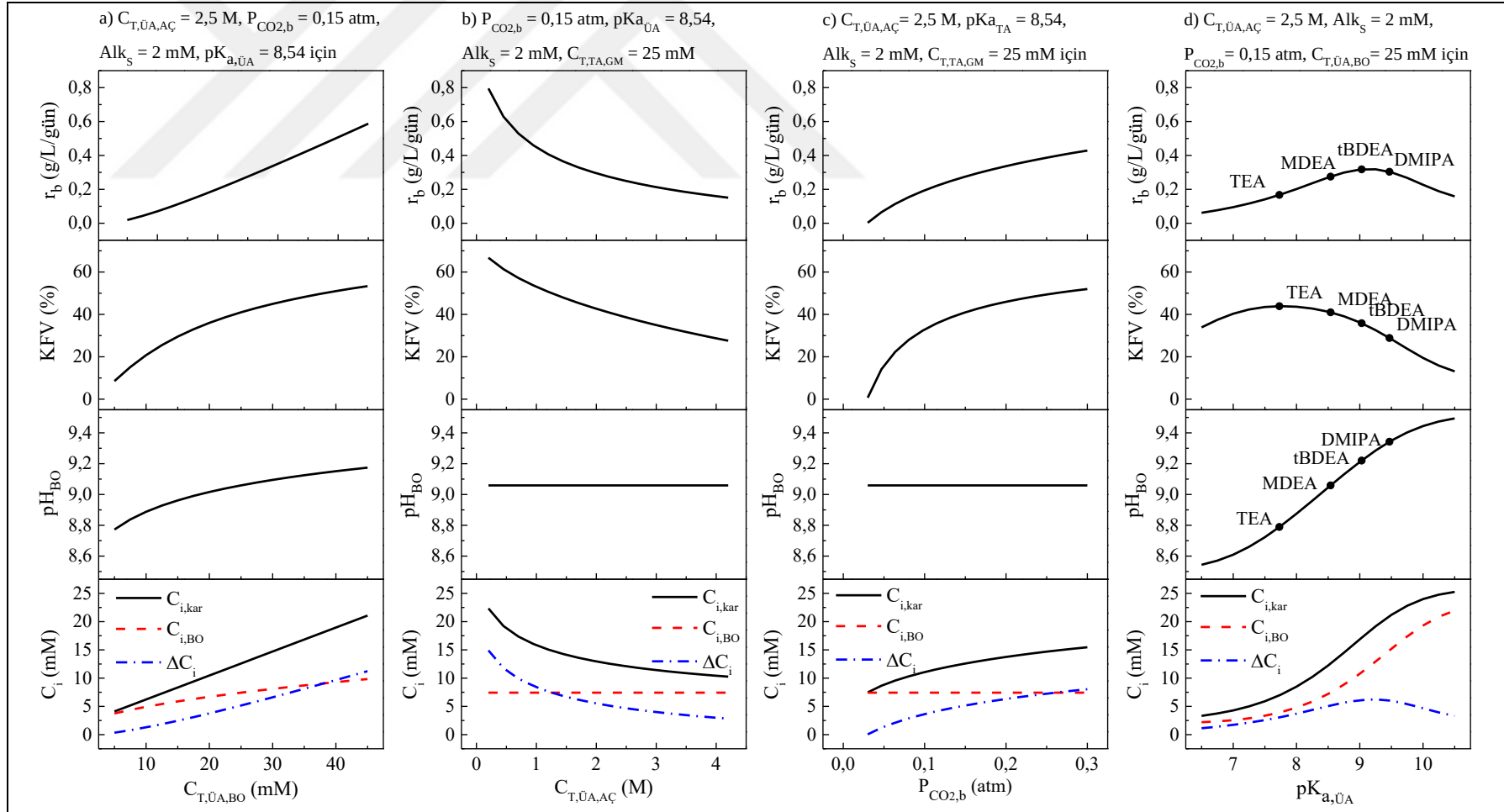
Hassasiyet analizi için, üçüncü olarak absorpsiyon çözeltilinde 2,5 M TUA konsantrasyonu, baca gazındaki CO₂ kısmi basıncı ($P_{CO_2,b}$) 0,15 atm ve proses suyu alkalinitesi (Alk_S) 2 mM olarak sabit kabul edilmiştir. Şekil 4.9.c) göstermektedir ki bu şartlar altında sadece $pK_{a,UA}$ değerini değiştirmek, ki bu kullanılan üçüncül alkanolamin kimyasalının kendisini değiştirmekle eşdeğerdir, model ara çıktılarında önemli etkiler oluşturmaktadır. Her iki model ara çıktısında ($C_{i,AÇ}$ ve $C_{i,AÇ}/C_{T,UA,AÇ}$) 7,5 ve 9,5 değerleri arasında değişen $pK_{a,UA}$ için kayda değer artışlar oluşmuştur. Öte yandan bu aralığın dışında model çıktıların $pK_{a,UA}$ parametresine olan hassasiyetinin azaldığı da görülmektedir. Son olarak modelin absorpsiyon çözeltilinde kullanılan proses suyunun alkalinitesine (Alk_S) olan hassasiyeti incelenmiş ve çözeltildeki yüksek TUA konsantrasyonundan (2,5 M) kaynaklanan güçlü pH tamponlama etkisi sebebiyle proses suyunun yüksek alkalinite değerlerinde bile etkisinin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu görülmüştür (Şekil 4.9.c)).



Şekil 4.9: İnorganik karbon konsantrasyonunun ($C_{i,A\check{C}}$), inorganic karbon yakalama kapasitesini ($C_{i,A\check{C}}/C_{T,\ddot{U}A,A\check{C}}$) ve absorpsiyon sıvısının pH'sının ($pH_{A\check{C}}$) kritik system parametrelerine (a) $C_{T,\ddot{U}A,A\check{C}}$, b) $P_{CO_2,b}$, c) $pK_{a,\ddot{U}A}$, d) Alk_S) olan hassasiyeti.

Modelin ikinci kısmı için Şekil.4.10'da mikroalg biyoreaktöründeki ana (r_b ve KfV) ve ara model çıktıların (pH_{BO} , $C_{i, kar}$, $C_{i, BO}$ ve ΔC_i) model girdi parametrelerine ($C_{T, \ddot{U}A, BO}$, $C_{T, \ddot{U}A, A\check{C}}$, $P_{CO_2, b}$ ve $pK_{a, \ddot{U}A}$) olan hassasiyeti gösterilmektedir. Üçüncül alkanolamin pK_a değeri ($pK_{a, \ddot{U}A}$) 8,54, baca gazındaki CO_2 kısmi basıncı ($P_{CO_2, b}$) 0,15 atm, proses suyu alkalinitesi (Alk_S) 2 mM ve absorpsiyon çözeltisindeki T $\ddot{U}A$ konsantrasyonu 2,5 M değerinde sabit tutulduğunda, büyüme ortamındaki T $\ddot{U}A$ konsantrasyonun ($C_{T, \ddot{U}A, BO}$) artması hem biyokütle artış hızını (r_b) hem de CO_2 'den faydalanma verimini (KfV) Şekil 4.10.a)'da görüldüğü gibi arttırmaktadır. Ancak artan büyüme ortamındaki T $\ddot{U}A$ konsantrasyonuyla r_b doğrusal bir artış gösterirken KfV eğrisinin eğimi azalmaktadır. Buna, daha önce absorpsiyon çözeltisinde de gözlemlendiği gibi (Şekil 4.9.a)), inorganik karbon yakalama kapasitesindeki ($C_{i, BO}/C_{T, \ddot{U}A, BO}$) azalma neden olmaktadır. Hem biyokütle artış hızının (r_b) ve hem de CO_2 'den faydalanma veriminin (KfV) geniş bir değer aralığında büyüme ortamındaki T $\ddot{U}A$ konsantrasyonuna ($C_{T, \ddot{U}A, BO}$) yüksek hassasiyet göstermesi $C_{T, \ddot{U}A, BO}$ 'nun önerilen bütünleşik sistemde yüksek biyokütle üretimi ve CO_2 faydalanma verimi elde etmek için kontrol edilmesi gereken başlıca proses parametrelerinden biri olduğunu göstermektedir.

Büyüme ortamındaki T $\ddot{U}A$ konsantrasyonu ($C_{T, \ddot{U}A, BO}$) 25 mM, üçüncül alkanolamin pK_a değeri ($pK_{a, \ddot{U}A}$) 8,54, baca gazındaki CO_2 kısmi basıncı ($P_{CO_2, b}$) 0,15 atm ve proses suyu alkalinitesi (Alk_S) 2 mM değerlerinde sabitlenmişken absorpsiyon çözeltisindeki T $\ddot{U}A$ konsantrasyonunun ($C_{T, \ddot{U}A, A\check{C}}$) model çıktıları üzerindeki etkileri Şekil.4.10.b)'de gösterilmiştir. Gerçekleştirilen analizde büyüme ortamındaki T $\ddot{U}A$ konsantrasyonu ($C_{T, \ddot{U}A, BO}$) sabit tutulduğu için büyüme ortamının dengedeki pH değeri 9,1'de sabit kalmıştır. Öte yandan biyoreaktöre giren karışım çözeltisinin inorganik karbon içeriği ($C_{i, kar}$), Şekil 4.9.a)'da görüldüğü gibi, absorpsiyon çözeltisinin CO_2 yakalama kapasitesinde yaşanan düşüşten kaynaklı olarak azalmakta, bu da ΔC_i , r_b ve KfV'de azalmaya neden olmaktadır. Bu sonuçlar göstermektedir ki düşük absorpsiyon çözeltisi T $\ddot{U}A$ konsantrasyonlarında ($C_{T, \ddot{U}A, A\check{C}}$) daha yüksek r_b ve KfV değerlerine ulaşmak mümkün olabilir.



Şekil 4.10: Biyokütle üretim hızı (r_b), CO₂'den faydalanma veriminin (K_{FV}), büyüme ortamı pH'sının (pH_{BO}), ve inorganik karbon konsantrasyonlarının ($C_{i,kar}$, $C_{i,BO}$, ΔC_i) kritik sistem parametrelerine (a) $C_{T,UA,BO}$, b) $C_{T,UA,AÇ}$, c) $P_{CO_2,b}$, d) $pK_{a,UA}$ olan hassasiyeti.

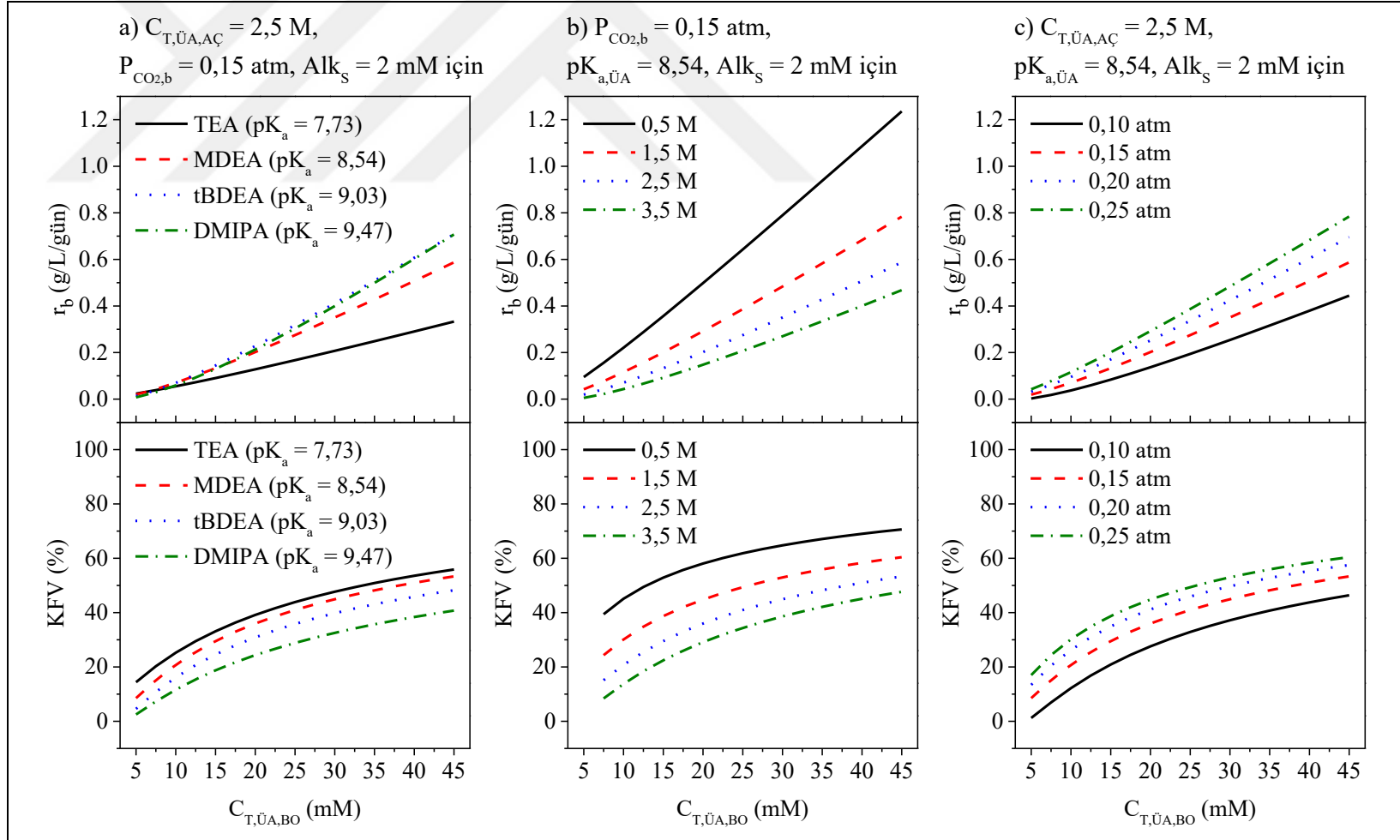
Büyüme ortamındaki TUA konsantrasyonuna ($C_{T,UA,BO}$) benzer şekilde baca gazındaki CO₂ kısmi basıncın ($P_{CO_2,b}$) artışı da biyokütle artış hızında (r_b) ve CO₂'den yararlanma veriminde (KFV) artışa neden olmaktadır (Şekil 4.10.c)). Ancak r_b 'nin değişimi $P_{CO_2,b}$ 'de artışa göre kısıtlı kalırken, KFV'nin özellikle baca gazındaki düşük CO₂ kısmi basınç değerlerine olan hassasiyeti yüksek olmuştur.

Absorpsiyonda kullanılan üçüncül alkanolamin kimyasalına bağlı değişen $pK_{a,UA}$ 'nın model çıktılarına olan etkisi Şekil 4.10.d)'de verilmiştir. Bu durumda büyüme ortamının pH'sı (pH_{BO}) $pK_{a,UA}$ parametresindeki değişime belirgin şekilde hassasiyet göstermiştir. Biyokütle artış hızı (r_b) ve CO₂'den faydalanma verimi (KFV) eğrileri sırasıyla tBDEA ve TEA'ya denk gelen $pK_{a,UA}$ değerlerinde maksimum değerlerine ulaşmıştır. Bu bulgu her iki model çıktısının (r_b ve KFV) birlikte en yüksek değerlerine ulaşmasını sağlayan ve bu iki üçüncül alkanolamin arasında bir $pK_{a,UA}$ değerine sahip bir alkanolaminin (ki MDEA bunlardan birisidir) olabileceğini göstermiştir. Diğer bir değişle, önerilen bütünleşik sistemde mikroalg büyümesine toksit etki göstermeyen bir düzeyde belirli bir büyüme ortamı TUA konsantrasyonu ($C_{T,UA,BO}$) için kayda değer biyokütle artışı ve CO₂'den faydalanma verimine ulaşmak mümkün olabilir.

Yapılan hassasiyet analizi üçüncül alkanolamin iyonlaşma sabitinin ($pK_{a,UA}$) ve büyüme ortamındaki TUA konsantrasyonunun ($C_{T,UA,BO}$) önerilen bütünleşik sistemin toplam verimini belirleyen en kritik parametreler olduğunu göstermiştir. Hassasiyet analizinin yanı sıra model denklemlerini (Eşitlik 3.22 ve 3.24) matematiksel olarak yeniden düzenleyerek de bu iki parametrenin model çıktıları üzerindeki etkisi görülebilmektedir (ilgili hesaplamalar Ek-B'de verilmiştir).

4.3.2. Model Tahminleri

Model tahminleri büyüme ortamındaki TUA konsantrasyonuna ($C_{T,UA,BO}$) bağlı olarak iki ana model çıktısındaki (r_b ve KFV) değişim seçilen dört farklı üçüncül alkanolamin (Tablo 3.6), dört farklı absorpsiyon çözeltisi TUA konsantrasyonu (1,5, 2,5 ve 3,5 M) ve dört farklı baca gazı CO₂ kısmi basıncı (0,1, 0,15, 0,20 ve 0,25 atm) için model denklemlerinin çözülmesiyle elde edilmiş ve Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11: Model tahminlerinin büyüme ortamındaki üçüncül alkanolamin konsantrasyonlarına karşılık farklı a) üçüncül alkanolamin bileşiklerine, b) absorpsiyon çözeltisindeki alkanolamin konsantrasyonuna ve c) baca gazındaki CO_2 kısmi basıncına göre karşılaştırılması.

Absorpsiyon çözeltisindeki TUA konsantrasyonu ($C_{T,UA,AÇ}$) 2,5 M ve baca gazındaki CO₂ kısmi basıncı ($P_{CO_2,b}$) 0,15 atm iken farklı üçüncül alkanolaminler için çalıştırılan model denklemleri beklenildiği gibi artan büyüme ortamı TUA konsantrasyonlarında ($C_{T,UA,BO}$) her iki model çıktısında da artış hesaplamıştır. Artan $pK_{a,UA}$ değeri, DMIPA hariç tüm alkanolaminlerde biyokütle üretim hızında artışa sebep olmuştur. DMIPA, tBDEA'ya göre daha büyük bir pK_a değerine sahip olmasına rağmen benzer biyokütle üretim hızlarına ulaşmış ve buna belirli bir pK_a değerinden sonra biyokütle üretim hızını belirleyen ΔC_i değerinde meydana gelen düşüş neden olmuştur (Şekil 4.10.d)). Biyokütle üretim hızında görünen etkinin tersine CO₂'den faydalanma verimi $pK_{a,UA}$ değerinin artışıyla beraber azalmıştır. Bunda büyüme ortamında $pK_{a,UA}$ değeriyle beraber artan inorganik karbon konsantrasyonu etkili olmuştur (Şekil 4.10.d). Model CO₂ soğurucu kimyasal olarak MDEA kullanılması durumunda benzer büyüme ortamı TUA konsantrasyonlarında ($C_{T,UA,BO}$) göreceli olarak CO₂'den faydalanma veriminde çok fazla düşüş olmadan yüksek biyokütle üretim hızına ulaşılabilceğini göstermiştir. Kabul edilen diğer parametre değerleri ($C_{T,UA,AÇ} = 2,5$ M ve $P_{CO_2,b} = 0,15$ atm) ve kabul edilen MEAD konsantrasyon aralığı (5-45 mM) için model biyokütle üretim hızını (r_b) 0,02 g/L/gün ile 5 g/L/gün ve CO₂'den faydalanma verimini (KFV) %9 ile %50 arasında hesaplamıştır. Model tarafından belirlenen biyokütle üretim hızları tipik bir açık parkurlu mikroalg üretim havuzu derinliği (0,2 m) kullanılarak ölçeklendirilirse günlük alansal üretim miktarı 4 g/m²/gün ile 100 g/m²/gün seviyesine ulaşmaktadır. Açık parkurlu havuzlarda mikroalg biyokütle üretim hızı ortalama 15 g/m²/gün olduğu için düşük MDEA konsantrasyonlarında bile önerilen bütünleşik sistemin tipik açık parkurlu mikroalg havuzunun ihtiyaç duyacağı inorganik karbonu sağlayabileceği görülmektedir [77].

Şekil 4.11.b)'de model çıktıları (r_b ve KFV) %15 CO₂ içeren bir baca gazı, 0,5, 1,5, 2,5 ve 3,5 M MDEA konsantrasyonlarına sahip olan absorpsiyon çözeltileri ve değişen büyüme ortamı TUA konsantrasyonları ($C_{T,UA,BO}$) için hesaplanmıştır. Absorpsiyon çözeltisindeki MDEA konsantrasyonunun 3,5 M'dan 0,5 M'a düşürülmesinin r_b ve KFV değerlerinde sırasıyla 2,6 ve 1,7 kat artışa neden olduğu görülmüştür.

Baca gazındaki farklı CO₂ kısmi basınçları (0,1, 0,15, 0,20 ve 0,25 atm) ve 2,5 M MDEA absorpsiyon çözeltisi için elde edilen model sonuçları Şekil 4.11.c'de gösterilmiştir. Sonuçlar daha yüksek CO₂ oranının baca gazı emisyonlarından daha

yüksek biyokütle artışı ve CO₂ faydalanma verimi sağlanabileceğine işaret etmektedir. $P_{CO_2,b}$ parametresindeki %60'a yakın artış r_b ve KfV değerlerinde sırasıyla ortalama %50 ve %30 kat artışa sebebiyet vermiştir. Her ne kadar da daha düşük MDEA konsantrasyonuna sahip bir absorpsiyon çözeltisi ya da daha yüksek CO₂ içeriğine sahip bir baca gazı kullanılmasının bütünleşik sistemin performansını artırma olasılığı yüksek olsa da bu tür işletme parametrelerinin mevcut CO₂ yakalama tesislerinde kapsamlı değişiklikler gerektireceği, hatta tüm CO₂ yakalama yaklaşımının yeniden gözden geçirilmesini gerektireceği aşikârdır (örneğin %25 CO₂ içeren bir baca gazı emisyonu oksijen-yakıt prosesinde ulaşılmaktadır).

Son olarak şunu tekrar vurgulamak gerekir ki; model sonuçları büyüme ortamında mikroalg büyümesi üzerinde toksik etki görüldüğü maksimum TUA konsantrasyonu ($C_{T,UA,BO}$) tarafından kısıtlanabilir. Bu nedenle mikroalg büyümesine negatif yönde etki etmeyen maksimum CO₂ yüklü TUA konsantrasyonu ve modelde kullanılan mikroalg türünün büyüme kinetiği parametreleri (μ_{mak} ve K_{Ci}) inorganik karbon kısıtlı büyüme ortamında deneysel olarak belirlenmelidir. Ayrıca, model hesaplamaları denge şartları kabulüne dayandığı için model tahminlerinin gerçek şartlarda elde edilecek sonuçlara kıyasla fazla hesaplanmış olması ihtimal dâhilindedir. Bu nedenle model sonuçlarının, bu tür bütünleşik bir sistemin tasarlanmasından ziyade bu tür bir sistemde kullanılması muhtemel CO₂ soğurucu kimyasallar arasında bir seçim yapılmasında kullanılması daha faydalı olacaktır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Seçilen CO₂ Soğurucu Kimyasalların Mikroalg Üretimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Tez çalışması kapsamında öncelikle seçilen üç farklı CO₂ soğurucu kimyasalın (MEA, TEA ve PZ) karışık mikroalg kültürü içeren havalandırmalı biyoreaktörde mikroalg büyümesi üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Bunun için farklı konsantrasyonlarda CO₂ soğurucu kimyasal içeren BG11 ortamında büyütülen mikroalg kültürlerinin özgül büyüme hızları karşılaştırılmış ve üç kimyasal arasında TEA'nın mikroalg büyüme hızını negatif olarak en az etkileyen kimyasal olduğu tespit edilmiştir. Farklı TEA konsantrasyonlarında aynı deney şartlarında yapılan daha sonraki deneylerde 20 mM TEA konsantrasyonunun biyokütle üretiminin yanı sıra besin tüketimini de en az etkileyen TEA konsantrasyon olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda büyüme periyodunun beşinci gününden sonra büyüme ortamındaki TEA konsantrasyonunda azalma tespit edilmiş. Gerçekleştirilen ilave deneysel çalışmayla TEA konsantrasyonundaki azalmanın hem abiyotik hem de biyotik etkenlerden kaynaklandığı tespit edilmiş ve bu etkenleri en aza indirmek için tez çalışmasının ikinci aşamasındaki deneysel çalışmaların saf mikroalg kültürüyle ve havalandırmaz biyoreaktörlerde gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

5.2. Mikroalg Üretiminde CO₂ Temini İçin TEA Kullanımı ve Neticesinde Gerçekleşen Biyokütle Ayırımı

Tez çalışmasının ikinci aşamasında *Chlorella* sp. mikroalglerin CO₂'ce doyurulmuş farklı TEA konsantrasyonlarında biyokütle üretimi ve nitrat tüketimi ile büyüme ortamındaki inorganik karbon konsantrasyonundaki ve büyüme ortamı pH'sındaki değişim takip edilmiştir. En yüksek biyokütle artışı ve nitrat tüketimine 20 ve 30 mM TEA içeren biyoreaktörlerde ulaşılmış ve bir önceki tez aşamasında kullanılan karışık mikroalg kültürüne nazaran 40 mM TEA konsantrasyonunda bile *Chlorella* sp. mikroalglerin biyokütle üretim hızında düşüş görülmemiştir.

Toplam beş gün süren büyüme periyodunda, büyüme ortamındaki neredeyse tüm inorganik karbon içeriği bir ile beş gün içinde büyüme ortamındaki TEA konsantrasyonu ile orantılı olarak mikroalgler tarafından tüketilmiştir. Büyüme

ortamında mikroalg büyümesi sırasında ortama salınan hidroksit iyonları büyüme ortamı pH'sını arttırarak normal şartlarda (mikroalg kültürü eklenmemiş şartlarda) CO₂'ce zengin TEA çözeltisinin rejenerasyonunu %40'tan neredeyse %100'e ulaştırmıştır.

Büyüme periyodunun ilk 24 saati sonunda belirlenen biyokütle üretim hızı ve inorganik karbon konsantrasyonu azalma hızları karşılaştırıldığında mikroalg büyümesinin 20 mM TEA konsantrasyonuna kadar CO₂'ce zengin TEA çözeltisinden büyüme ortamına salınan TİK konsantrasyonuna bağlı büyüdüğü, bu TEA konsantrasyonunun üstündeki konsantrasyonlarda ise büyüme hızını inorganik karbon konsantrasyonunun değil ancak diğer deneysel şartların (ışık, vb.) kısıtlandığı düşünülmektedir.

Deneysel çalışmalar sırasında büyüme ortamındaki mikroalg biyokütlesinin yüzeyde toplanma eğilimi gösterdiği anlaşıncı deneysel çalışmanın ikinci kısmı büyüme periyodu sırasında biyokütle ayrılma sürecini engellemeyecek şekilde tasarlanmıştır. Beş günlük büyüme periyodunun sonunda biyoreaktörlerde askıda ve yüzer halde biyokütle miktarları ayrı ayrı tespit edilerek sonuçta meydana gelen biyokütle ayırma verimleri tespit edilmiştir. Büyüme ortamında yüzey aktif özelliklere sahip olan TEA'nın oksijen kabarcıklarının yüzey özelliklerini değiştirmesi ve kabarcıklar ile mikroalg hücreleri arasındaki çarpışma-yapışma oranını arttırması sayesinde çoğalan mikroalg hücreleri yüzeyde oluşan köpükler etrafında toplanmıştır. Kendiliğinden gerçekleşen ayırma süreci sonunda %85'ten fazla biyokütle ayırma verimlerine ulaşılmıştır.

Günümüzde, mikroalg biyokütlesi üretim prosesinin toplam maliyetinin yaklaşık üçte biri üretilen mikroalg biyokütlesini sudan ayırma aşamasında uygulanan mevcut teknolojilerden (santrifüj, kimyasal çöktürme, vb.) kaynaklanmaktadır [78]. Bu yüzden halen yeterince düşük maliyetli mikroalg biyokütle ayırma teknolojilerinin geliştirilmemiş olması mikroalg üretim prosesinin endüstriyel ölçekte uygulanmasını kısıtlayan başlıca unsurlardan biridir. Son dönemde yapılan çeşitli çalışmalarda önerilen mikroalg biyokütle ayırma yöntemleri arasında köpük yüzdürme (froth flotation) yöntemi umut vaat eden, düşük maliyetli bir ayırma yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntem, yüzey aktif maddeler kullanarak mikroalg hücrelerinin yüzey hidrofobitesini azaltarak büyüme ortamında üretilen mikroalg biyokütlesinin yüzeyde toplanarak düşük maliyetle sudan ayrılmasını sağlar [79]. Önceki çalışmalar anyonik, katyonik ve iyonik yüzey aktif maddeler kullanarak %86 ila %97 arasında

biyokütle ayırma verimlerine ulaşıldığını bildirilmişlerdir [80]–[83]. Baca gazından CO₂ absorpsiyonunda, rejenerasyon maliyetlerini azaltmak için amin karışımlarına katılan TEA, bunun yanı sıra endüstriyel proseslerde ve çeşitli tüketim malzemelerinde (deterjanlar, losyonlar, dezenfektanlar, boyalar, vb.) emülgatör olarak da kullanılmaktadır [84]. Ayrıca pek çok kozmetik üründe pH'nın ayarlanması ve tamponlanmasında kullanılan bir katkı maddesidir [85].

Bu çalışma CO₂'ce doyurulmuş TEA'nın köpükle yüzdürme tekniğiyle mikroalg biyokütlesi ayırımında kullanılabileceğini gösteren ilk çalışma olmuştur. Mikroalg büyümesi için gerekli olan inorganik karbon ihtiyacının karşılanmasının yanı sıra aynı zamanda biyokütle ayırma işleminin gerçekleştiği bu yenilikçi metodun daha detaylı şekilde gelecek çalışmalarda incelenmesi mikroalg üretimine yeni bir bakış açısı kazandıracaktır.

Büyük ölçekte mikroalg üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için inorganik karbonun (CO₂) ve besin çözeltisinin (azot ve fosfor içeren atık sular, vb.) yeterli miktarda ve düşük maliyetle sağlanması gerekmektedir. Ancak bu iki vaz geçilemez kaynağın birbirine yakın yerlerde bulunması düşük olasılıklıdır. Büyük olasılıkla büyük ölçekli noktasal kaynaklarda üretilen CO₂'nin kimyasal absorpsiyonla yakalandıktan sonra basınçlandırılıp (50-100 bar) borularda taşınmasına ihtiyaç duyulacaktır. Ancak yüksek saflıktaki CO₂'nin borularla taşınması sırasında CO₂ ile beraber yüksek konsantrasyonlara ulaşan sülfürlü bileşiklerin neden olduğu korozyonu ve yüksek basıncı kontrol etmek için yüksek yatırım ve işletme maliyetli boru sistemlerinin kurulması gerekmektedir [86]. Basıncılı CO₂'ye nazaran CO₂'ce zengin sulu TEA çözeltisinin pH değeri neredeyse nötral pH'ya yakın olup taşınması için yüksek basınçlara ulaştırılmasına gerek yoktur. Ayrıca bu tip kimyasalların taşınması göreceli olarak bilenen ve daha düşük maliyetli işlemlerdir. Bu sebeple sulu TEA çözeltileriyle baca gazından yakalanan CO₂'nin mikroalg üretim tesislerine sıvı halde taşınması ve bu tesislerde biyokütle üretiminde ve ayırımında kullanılması pratik ve düşük maliyetli bir alternatif oluşturabilir.

Bu tez aşamasının kapsamı TEA'nın mikroalg üretimi için CO₂ sağlamadaki ve biyokütle ayırımına yardımcı olmadaki rolünün incelenmesiyle sınırlı olmakla birlikte şu noktayı vurgulamakta fayda var; bu öncü çalışma %15 CO₂ yüklü sulu TEA çözeltisinin neredeyse tamamen mikroalg üretimi sırasında biyolojik olarak rejenera edilebileceğini göstermiştir. TEA, zayıf baz özelliği sayesinde, herhangi bir enerji ihtiyacı duyulmadan büyüme ortamındaki bikarbonatı tüketen mikroalgler vasıtasıyla

bikarbonatla oluşturulduğu denge durumundan kolaylıkla kurtulmuştur. Yüksek enerji ihtiyacı duyulmadan geleneksel rejenerasyon sürecine karşın mevcut mikroalg üremi gerçek ölçekte sadece CO₂'ce zengin TEA'nın pompalanması ve karıştırılmasına ihtiyaç duyacaktır. Ancak şunu da gözden kaçırmamak gerekir ki; yüksek çözünürlüğe sahip olan CO₂'ce fakirleşen (rejenere edilen) TEA'nın tekrar kullanılmak için büyüme ortamından geri kazanılması ve yoğunlaştırılması için yine yüksek enerji ihtiyacı olan ayırma yöntemleri (membran filtrasyon, vb.) gerekebilir. Bu yüzden rejenere edilen TEA'nın büyüme ortamından düşük maliyetli bir ayırma yöntemiyle geri kazanımının ilave bir çalışmayla belirlenmesine ihtiyaç vardır.

5.3. Baca Gazından CO₂ Absorpsiyonu ile Mikroalgal CO₂ Özümlemesinin Kimyasal Denge ve Büyüme Kinetiğine Bağlı Bir Kavramsal Modelle Bütünleştirilmesi

Geleneksel amin bazlı CO₂ absorpsiyon sistemleri ile yenilikçi mikroalg yetiştirme sistemlerinin birlikte kullanımı, günümüzde baca gazından CO₂ yakalanması ve kullanılmasında karşılaşılan amin rejenerasyonunda duyulan yüksek enerji ihtiyacı ve yakalanan CO₂'nin kısıtlı kullanım alanı gibi çeşitli teknik dar boğazları aşmada umut vaat edici bir yöntem olabilir. Ancak birbirinden çok farklı süreçlere dayanan bu iki sistemin bütünleştirilmesi daha karmaşık bir sistemin ortaya çıkmasına neden olacaktır. Bu sebeple tez çalışmasının son kısmında, önerilen bu bütünleşik sistemin karmaşıklığını azaltmak adına, bu tür bir sistemde yer alması olası kritik parametreleri ve bunların karşılıklı ilişkilerini belirlemek amacıyla kimyasal denge ve büyüme kinetiğine bağlı bir kavramsal model geliştirilmiştir.

Bu çalışmada modellenen bütünleşik sistemde baca gazından CO₂ yakalamak için sulu bir üçüncül alkanolamin çözeltisi kullanılmakta ve kimyasal olarak tutulan CO₂'nin bir kısmı CO₂'ce zengin amin çözeltisini bir besi ortamı çözeltisiyle karıştırılarak büyüme ortamına aktarılmaktadır. Model CO₂ absorpsiyonu ve desorpsiyonu ile mikroalgal CO₂ özümleme süreçlerini sırasıyla kimyasal denge prensibini ve Monod büyüme kinetiğini bütünleşik bir şekilde kullanarak modellemekte ve belirlenen sistem parametreleri için biyokütle üretim hızını (r_b) ve CO₂'den faydalanma verimini (KFV) hesaplamaktadır.

Model için gerçekleştirilen hassasiyet analizi bütünleşik sistemin toplam veriminin başlıca absorpsiyon çözeltisinde kullanılan üçüncül alkanolamin

kimyasalının asit iyonlaşma sabitine ($pK_{a,ÜA}$) ve büyüme ortamındaki TUA konsantrasyonuna ($C_{T,ÜA,BO}$) bağlı olduğunu göstermiştir.

Model, bu çalışma kapsamında seçilen dört farklı üçüncül alkanolamin çözeltisi arasında N-metildietanolamin (MDEA) içeren absorpsiyon çözeltisinin göreceli olarak daha yüksek CO₂ faydalanma verimliliğine ve mikroalg biyokütlesi üretimine ulaşabileceğini öngörmüştür. Ancak böyle bir sistemde kullanılacak mikroalg kültürü için toksik etki gösteren MDEA konsantrasyonu büyüme ortamında ulaşılabilir TUA konsantrasyonunu ($C_{T,ÜA,BO}$) sınırlandıran bir faktör olup deneysel olarak belirlenmesi gerekmektedir. Ancak daha sonra hazırlanan model ölçülen MDEA konsantrasyonunda elde edilebilecek biokütle üretim hızını ve CO₂'den faydalanma verimini tahmin edebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Olivier J. G. J., Peters J. A. H. W., (2020), "Trends in Global CO₂ and Total Greenhouse Gas Emissions: 2020 Report", PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, The Hague, Netherlands.
- [2] IPCC, (2005), "The IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage", Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Cambridge, UK.
- [3] Friedlingstein P., O'Sullivan M., Jones M. W., Andrew R. M., Hauck J., Olsen A., Peters G. P., Peters W., Pongratz J., Sitch S., Quere C. L., Canadell J. G., Ciais P., Jackson R. B., Alin S., Aragao L. E. O. C., Arneeth A., Arora V., Bates N. R., (2020), "Global Carbon Budget 2020", *Earth System Science Data*, 12 (4), 3269–3340.
- [4] Bara J. E., (2012), "What chemicals will we need to capture CO₂?", *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2 (3), 162–171.
- [5] Iijima M., Nagayasu T., Kamijyo T., Kishimoto S., Nakatani S., (2012), "Large-scale carbon dioxide capture demonstration project at a coal-fired power plant in the USA", *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*, 49 (1), 37–43.
- [6] Knudsen J. N., Bade O. M., Askestad I., Gorset O., Mejdell T., (2014), "Pilot plant demonstration of CO₂ capture from cement plant with advanced amine technology", *Energy Procedia*, 63 6464–6475.
- [7] Krishnamurty K. R., (2016), "Slipstream pilot plant demonstration of an amine-based post-combustion capture technology for CO₂ capture from coal-fired power plant flue gas", Technical report No: DE-FE0007453, Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, USA.
- [8] Bains P., Psarras P., Wilcox J., (2017), "CO₂ capture from the industry sector", *Progress in Energy and Combustion Science*, 63, 146–172.
- [9] Anderson S. T., (2017), "Risk, liability, and economic issues with long-term CO₂ storage: A review", *Natural Resources Research*, 26 (1), 89–112.
- [10] Cuéllar-Franca R. M., Azapagic A., (2015), "Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts", *Journal of CO₂ Utilization*, 9, 82–102.
- [11] Apel A. C., Weuster-Botz D., (2015), "Engineering solutions for open microalgae mass cultivation and realistic indoor simulation of outdoor environments.", *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 38 (6), 995–1008.
- [12] Li S., Luo S., Guo R., (2013), "Efficiency of CO₂ fixation by microalgae in a closed raceway pond", *Bioresource Technology*, 136, 267–272.

- [13] Kim H. W., Cheng J., Rittmann B. E., (2016), "Direct membrane-carbonation photobioreactor producing photoautotrophic biomass via carbon dioxide transfer and nutrient removal", *Bioresource Technology*, 204, 32–37.
- [14] Naira V. R., Das D., Maiti S. K., (2018), "Designing a CO₂ supply strategy for microalgal biodiesel production under diurnal light in a cylindrical-membrane photobioreactor", *Bioresource Technology*, 250 (February), 936–941.
- [15] Zheng Q., Martin G. J. O., Wu Y., Kentish S. E., (2017), "The use of monoethanolamine and potassium glycinate solvents for CO₂ delivery to microalgae through a polymeric membrane system", *Biochemical Engineering Journal*, 128, 126–133.
- [16] Raven J. A., Cockell C. S., De La Rocha C. L., (2008), "The evolution of inorganic carbon concentrating mechanisms in photosynthesis", *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 363 (1504), 2641–2650.
- [17] White D. a., Pagarette A., Rooks P., Ali S. T., (2013), "The effect of sodium bicarbonate supplementation on growth and biochemical composition of marine microalgae cultures", *Journal of Applied Phycology*, 25 (1), 153–165.
- [18] Chi Z., Elloy F., Xie Y., Hu Y., Chen S., (2014), "Selection of microalgae and cyanobacteria strains for bicarbonate-based integrated carbon capture and algae production system", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 172 (1), 447–457.
- [19] Kishi M., Toda T., (2018), "Carbon fixation properties of three alkalihalophilic microalgal strains under high alkalinity", *Journal of Applied Phycology*, 30 (1), 401–410.
- [20] Song C., Liu J., Qiu Y., Xie M., Sun J., Qi Y., Suhohong L., Kitamura Y., (2019), "Bio-regeneration of different rich CO₂ absorption solvent via microalgae cultivation", *Bioresource Technology*, 290 (October), 121781.
- [21] Choi W., Kim G., Lee K., (2012), "Influence of the CO₂ absorbent monoethanolamine on growth and carbon fixation by the green alga *Scenedesmus* sp.", *Bioresource Technology*, 120 (September), 295–299.
- [22] Rosa G. M. da, Moraes L., Cardias B. B., Souza M. da R. A. Z. de, Costa J. A. V., (2015), "Chemical absorption and CO₂ biofixation via the cultivation of *Spirulina* in semicontinuous mode with nutrient recycle", *Bioresource Technology*, 192 (September), 321–327.
- [23] Rosa G. M. da, Moraes L., Souza M. da R. A. de Z., Costa J. A. V., (2016), "Spirulina cultivation with a CO₂ absorbent: Influence on growth parameters and macromolecule production", *Bioresource Technology*, 200 (January), 528–534.
- [24] Rosa G. M. da, Morais M. G. de, Costa J. A. V., (2018), "Green alga cultivation with monoethanolamine: Evaluation of CO₂ fixation and macromolecule production", *Bioresource Technology*, 261 (January), 206–212.

- [25] Rosa G. M., Morais M. G., Costa J. A. V., (2019), "Fed-batch cultivation with CO₂ and monoethanolamine: Influence on *Chlorella fusca* LEB 111 cultivation, carbon biofixation and biomolecules production", *Bioresource Technology*, 273 (February), 627–633.
- [26] Sun Z., Zhang D., Yan C., Cong W., Lu Y., (2015), "Promotion of microalgal biomass production and efficient use of CO₂ from flue gas by monoethanolamine", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90 (4), 730–738.
- [27] Cardias B. B., Morais M. G. de, Costa J. A. V., (2018), "CO₂ conversion by the integration of biological and chemical methods: *Spirulina* sp. LEB 18 cultivation with diethanolamine and potassium carbonate addition", *Bioresource Technology*, 267 (July), 77–83.
- [28] Sun Z. L., Xue S. Z., Yan C. H., Cong W., Kong D. Z., (2016), "Utilisation of tris(hydroxymethyl)aminomethane as a gas carrier in microalgal cultivation to enhance CO₂ utilisation and biomass production", *RSC Advances*, 6 (4), 2703–2711.
- [29] Do C. V. T., Nguyen N. T. T., Tran T. D., Pham M. H. T., Pham T. Y. T., (2021), "Capability of carbon fixation in bicarbonate-based and carbon dioxide-based systems by *Scenedesmus acuminatus* TH04", *Biochemical Engineering Journal*, 166 (February), 107858.
- [30] Kim G., Choi W., Lee C.-H., Lee K., (2013), "Enhancement of dissolved inorganic carbon and carbon fixation by green alga *Scenedesmus* sp. in the presence of alkanolamine CO₂ absorbents", *Biochemical Engineering Journal*, 78 (September), 18–23.
- [31] Al-Zuhair S., AlKetbi S., Al-Marzouqi M., (2016), "Regenerating diethanolamine aqueous solution for CO₂ absorption using microalgae", *Industrial Biotechnology*, 12 (2), 105–108.
- [32] Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R. B., Bland A. E., Wright I., (2008), "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review", *Journal of Environmental Sciences*, 20 (1), 14–27.
- [33] Surampalli R. Y., Zhang T. C., Tyagi R. D., Naidu R., Gurjar B. R., Ojha C. S. P., Yan S., Brar, S. K., Ramakrishnan A., Kao C. M., (2015), "Carbon Capture and Storage", *American Society of Civil Engineers*.
- [34] Rochelle G. T., (2009), "Amine Scrubbing for CO₂ Capture", *Science*, 325 (5948), 1652–1654.
- [35] Web 1, (2021), https://en.wikipedia.org/wiki/Amine_gas_treating, (Erişim tarihi: 11.04.2012).
- [36] Rochelle G. T., (2016), "Conventional Amine Scrubbing for CO₂ Capture", In: P. H. M. Fenon, Editor, "Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide", Elsevier.

- [37] Idem R., Wilson M., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., Veawab A., Aroonwilas A., (2006), "Pilot plant studies of the CO₂ capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the University of Regina CO₂ capture technology development plant and the boundary dam CO₂ capture demonstration plant", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (8), 2414–2420.
- [38] NETL, (2013), "Advanced Carbon Dioxide Capture R&D Program : Technology Update", Technical Report, National Energy Technology Laboratory (NETL), USA.
- [39] Globe M., Pashin J. C., Dodge R. L., (2009), "Carbon Dioxide Sequestration in Geological Media: State of the Science", In: M. Globe, J. Pashin, R.L. Dodge, Editors, "CO₂ Sequestration in Geological Media: State of the Science", AAPG, USA.
- [40] McMurry J. E., (2016), "Organic Chemistry", 9th Edition, Cengage Learning.
- [41] Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C., (2011), "Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review", *Chemical Engineering Research and Design*, 89 (9), 1609–1624.
- [42] Donaldson T. L., Nguyen Y. N., (1980), "Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 19 (3), 260–266.
- [43] Puxty G., Rowland R., Allport A., Yang Q., Bown M., Burns R., Maeder M., Attala M., (2009), "Carbon dioxide postcombustion capture: A novel screening study of the carbon dioxide absorption performance of 76 amines", *Environmental Science and Technology*, 43 (16), 6427–6433.
- [44] Vaidya P. D., Kenig E. Y., (2007), "CO₂-alkanolamine reaction kinetics: A review of recent studies", *Chemical Engineering and Technology*, 30 (11), 1467–1474.
- [45] Hanagata N., Takeuchi T., Fukuju Y., Barnes D. J., Karube I., (1992), "Tolerance of microalgae to high CO₂ and high temperature", *Phytochemistry*, 31 (10), 3345–3348.
- [46] Solovchenko A., Khozin-Goldberg I., (2013), "High-CO₂ tolerance in microalgae: possible mechanisms and implications for biotechnology and bioremediation", *Biotechnology Letters*, 35 (11), 1745–1752.
- [47] Yoo C., Jun S.-Y., Lee J.-Y., Ahn C.-Y., Oh H.-M., (2010), "Selection of microalgae for lipid production under high levels carbon dioxide", *Bioresource Technology*, 101 (1), S71–S74.
- [48] Hepburn C., Adlen E., Beddington J., Carter E. A., Fuss S., Mac Dowell N., Minx J. C., Smith P., Williams, C. K., (2019), "The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal", *Nature*, 575 (7781), 87–97.

- [49] Acién F. G., Fernández J. M., Magán J. J., Molina E., (2012), "Production cost of a real microalgae production plant and strategies to reduce it", *Biotechnology Advances*, 30 (6), 1344–1353.
- [50] Benemann J. R., Oswald W. J., (1996), "Systems and Economic Analysis of Microalgae Ponds for Conversion of CO₂ to Biomass - Final Report", Technical Report No: DOE/PC/93204-T5, Department of Energy, USA.
- [51] Chi Z., O’Fallon J. V, Chen S., (2011), "Bicarbonate produced from carbon capture for algae culture", *Trends in Biotechnology*, 29 (11), 537–41.
- [52] Napan K., Teng L., Quinn J. C., Wood B. D., (2015), "Impact of heavy metals from flue gas integration with microalgae production", *Algal Research*, 8, 83–88.
- [53] Colman B., Huertas I. E., Bhatti S., Dason J. S., (2002), "The diversity of inorganic carbon acquisition mechanisms in eukaryotic microalgae", *Functional Plant Biology*, 29 (3), 261.
- [54] Beardall J., Raven J. A., (2016), "Carbon Acquisition by Microalgae", In: M. A. Borowitzka, J. Beardall, J. A. Raven, Editors, "The Physiology of Microalgae", Springer Nature AG.
- [55] Mobin S., Alam F., (2017), "Some promising microalgal species for commercial applications: A review", *Energy Procedia*, 110 (March), 510–517.
- [56] Sun Z.-L., Xue S.-Z., Yan C., Cong W., Kong D.-Z., (2016), "Utilisation of tris(hydroxymethyl)aminomethane as a gas carrier in microalgal cultivation to enhance CO₂ utilisation and biomass production", *RSC Advances*, 6 (4), 2703–2711.
- [57] Keris-Sen U. D., Sen U., Soydemir G., Gurol M. D., (2014), "An investigation of ultrasound effect on microalgal cell integrity and lipid extraction efficiency", *Bioresource Technology*, 152 (January), 407–413.
- [58] Soydemir G., Keris-Sen U. D., Sen U., Gurol M. D., (2016), "Biodiesel production potential of mixed microalgal culture grown in domestic wastewater", *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 39 (1), 45–51.
- [59] Keris-Sen U. D., Sen U., Gurol M. D., (2019), "Combined effect of ozone and ultrasound on disruption of microalgal cells", *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 54 (11), 1853-1861.
- [60] Rippka R., Deruelles J., Waterbury J. B., Herdman M., Stanier R. Y., (1979), "Generic Assignments, Strain Histories and Properties of Pure Cultures of Cyanobacteria", *Microbiology*, 111 (1), 1–61.
- [61] Bischoff H. W., Bold H. C., (1963), "Phycological studies IV. Some soil algae from Enchanted Rock and related algal species", *University of Texas Publications*, 6318, 1-95.

- [62] Chang Y.-M., Tsai W.-T., Li M.-H., (2015), "Characterization of activated carbon prepared from chlorella-based algal residue", *Bioresource Technology*, 184 (May), 344–348.
- [63] Mott H. V, (2013), "Environmental Process Analysis: Principles and Modeling", John Wiley and Sons.
- [64] Nguyen B. T., Rittmann B. E., (2015), "Predicting dissolved inorganic carbon in photoautotrophic microalgae culture via the nitrogen source", *Environmental Science and Technology*, 49 (16), 9826–9831.
- [65] Web 2, (2020), https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/gl_data.html, (Eşim Tarihi: 02/08/2020).
- [66] Berthouex P. Mac, Brown L. C., (2018), "Chemical Processes for Pollution Prevention and Control", CRC Press.
- [67] Chisti Y., (2007), "Biodiesel from microalgae.", *Biotechnology Advances*, 25 (3), 294–306.
- [68] Goldman J. C., Graham S. J., (1981), "Inorganic carbon limitation and chemical composition of two freshwater green microalgae", *Applied and Environmental Microbiology*, 41 (1), 60–70.
- [69] Clark D. R., Flynn K. J., (2000), "The relationship between the dissolved inorganic carbon concentration and growth rate in marine phytoplankton", *Proceedings of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 267 (1447), 953–959.
- [70] Clark D. R., Merrett M. J., Flynn K. J., (1999), "Utilization of dissolved inorganic carbon (DIC) and the response of the marine flagellate *Isochrysis galbana* to carbon or nitrogen stress", *The New Phytologist*, 144 (3), 463–470.
- [71] Nguyen B. T., Rittmann B. E., (2016), "Effects of inorganic carbon and pH on growth kinetics of *Synechocystis* sp. PCC 6803", *Algal Research*, 19, 363–369.
- [72] Rayer A. V, Sumon K. Z., Jaffari L., Henni A., (2014), "Dissociation Constants (pKa) of Tertiary and Cyclic Amines: Structural and Temperature Dependences", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59 (11), 3805–3813.
- [73] APHA, (2005), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 21st Edition, American Public Health Association.
- [74] Sen U., Gurol M. D., (2020), "Increasing carbon dioxide availability in microalgae cultivation systems by using triethanolamine", *International Symposium for Environmental Science and Engineering Research (ISESER)*, 163-173, Manisa, Turkey, 04-05 July.
- [75] Vázquez G., Alvarez E., Rendo R., Romero E., Navaza J. M., (1996), "Surface tension of aqueous solutions of diethanolamine and triethanolamine from 25 °C to 50 °C", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41 (4), 806–808.

- [76] Henderson R. K., Parsons S. A., Jefferson B., (2008), "Surfactants as bubble surface modifiers in the flotation of algae: Dissolved air flotation that utilizes a chemically modified bubble surface", *Environmental Science & Technology*, 42 (13), 4883–4888.
- [77] Williams P. J. L. B., Laurens L. M. L., (2010), "Microalgae as biodiesel and biomass feedstocks: Review and analysis of the biochemistry, energetics and economics", *Energy & Environmental Science*, 3 (5), 554–590.
- [78] Grima E. M., Belarbi E.-H., (2003), "Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics", *Biotechnology Advances*, 20, 491–515.
- [79] Garg S., Li Y., Wang L., Schenk P. M., (2012), "Flotation of marine microalgae: Effect of algal hydrophobicity", *Bioresource Technology*, 121 (October), 471–474.
- [80] Phoochinda W., White D. A., (2003), "Removal of algae using froth flotation", *Environmental Technology*, 24 (1), 87–96.
- [81] Garg S., Wang L., Schenk P. M., (2014), "Effective harvesting of low surface-hydrophobicity microalgae by froth flotation", *Bioresource Technology*, 159 (May), 437–441.
- [82] Janoska A., Vázquez M., Janssen M., Wijffels R. H., Cuaresma M., Vilchez C., (2018), "Surfactant selection for a liquid foam-bed photobioreactor", *Biotechnology Progress*, 34 (3), 711–720.
- [83] Alkarawi M. A. S., Caldwell G. S., Lee J. G. M., (2018), "Continuous harvesting of microalgae biomass using foam flotation", *Algal Research*, 36, 125–138.
- [84] Frauenkron M., Melder J.-P., Ruider G., Rossbacher R., Höke H., (2001), "Ethanolamines and Propanolamines", In: M. Bohnet, C.J. Brinker, B. Cornils, T.J. Evans, H. Greim, L.L. Hegedus, J. Heitbaum, W.A. Herrmann, W. Keim, G. Kreysa, T. Laird, J. Lölliger, Editors, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (6th ed.)", Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [85] Fiume M. M., Heldreth B., Bergfeld W. F., Belsito D. V., Hill R. A., Klaassen C. D., Liebler D., Marks J. G., (2013), "Safety assessment of triethanolamine and Triethanolamine-containing ingredients as used in cosmetics", *International Journal of Toxicology*, 32 (Supplement 1), 59S-83S.
- [86] Onyebuchi V. E., Kolios A., Hanak D. P., Biliyok C., Manovic V., (2018), "A systematic review of key challenges of CO₂ transport via pipelines", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 2563–2583.

ÖZGEÇMİŞ

2001 yılında başladığı Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü 2006 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Hamburg-Harburg Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Programında başladı. 2008 yılından yüksek lisans eğitimini başarıyla tamamlayarak Gebze Teknik Üniversitesi'nde doktora çalışmalarına başlayan Ünal Şen, 2009 yılından bu yana Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Sen U., Gurol M. D., (2021), “Carbon dioxide delivery and resulting biomass separation in microalgae cultivation using triethanolamine”, Separation Science and Technology, DOI: 10.1080/01496395.2021.1975134.

Sen U., Gurol, M. D., (2020), “Increasing Carbon Dioxide Availability in Microalgae Cultivation Systems by Using Triethanolamine”, International Symposium for Environmental Science and Engineering Research (ISESER), 163-173, Manisa, Turkey, 04-05 July.



Ek B: Hesaplamalar

Bu bölümde hazırlanan model üzerinde gerçekleştirilen hassasiyet analizi sonucunda belirlenen kritik sistem parametrelerinin ($pK_{a,\ddot{U}A}$ ve $C_{T,\ddot{U}A,BO}$) ana model çıktılarıyla (r_b ve KfV) olan ilişkisi model denklemlerinin (Eşitlik 3.22 ve Eşitlik 3.24) hassasiyet analizinde elde edilen bulgular göz önünde bulundurularak yeniden düzenlenmesiyle gösterilmiştir.

Modelde absorpsiyon ve besin çözeltisinin karışımının havadaki CO₂ ile dengeye gelmesinden önceki ve sonraki inorganik karbon konsantrasyonları arasındaki farkı gösteren ve mikroalg üretiminde kullanılabilir hale inorganik karbon konsantrasyonu farkı (ΔC_i) Eşitlik 3.22 ve Eşitlik 3.23 birleştirilerek

$$\Delta C_i = \frac{Q_{A\check{C}}C_{i,A\check{C}} + Q_{B\check{C}}C_{i,B\check{C}} - Q_T C_{i,BO}}{Q_T} \quad (B1.1)$$

eşitliğiyle hesaplanabilir. Burada mikroalg biyoreaktörüne giren toplam debiyi ifade eden (Q_T) absorpsiyon ($Q_{A\check{C}}$) ve besin çözelti ($Q_{B\check{C}}$) debilerinin toplamına eşittir.

$$Q_T = Q_{A\check{C}} + Q_{B\check{C}} \quad (B1.2)$$

Proseste kullanılan üçüncü alkanolaminin kütle dengesi besin çözeltisinin alkanolamin yer almadığı için aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$Q_T \times C_{T,\ddot{U}A,BO} = Q_{A\check{C}} \times C_{T,\ddot{U}A,A\check{C}} \quad (B1.3)$$

Eşitlik B1.2 ve Eşitlik B1.3 kullanılarak absorpsiyon ve besin çözeltilerinden gelen debilerin ($Q_{A\check{C}}$ ve $Q_{B\check{C}}$) toplam debiye oranları (Q_T) Eşitlik B1.4 ve Eşitlik B1.5'teki gibi yazılabilir.

$$\frac{Q_{A\check{C}}}{Q_T} = \frac{C_{T,\ddot{U}A,BO}}{C_{T,\ddot{U}A,A\check{C}}} \quad (B1.4)$$

$$\frac{Q_{B\check{C}}}{Q_T} = 1 - \frac{C_{T,\ddot{U}A,BO}}{C_{T,\ddot{U}A,A\check{C}}} \quad (B1.5)$$

Eşitlik B1.1 aşağıdaki şekilde yeniden yazılır

$$\Delta C_i = \frac{Q_{AÇ}}{Q_T} C_{i,AÇ} + \frac{Q_{BÇ}}{Q_T} C_{i,BÇ} - C_{i,BÇ} \quad (B1.6)$$

ve Eşitlik B1.4 ve Eşitlik B1.5'teki oranlar Eşitlik B1.6'da yerlerine yazılırsa

$$\Delta C_i = \frac{C_{T,\ddot{U}A,BO}}{C_{T,\ddot{U}A,AÇ}} (C_{i,AÇ} - C_{i,BÇ}) + C_{i,BÇ} - C_{i,BO} \quad (B1.7)$$

eşitliği elde edilir. Besin çözeltisindeki inorganik karbon konsantrasyonu ($C_{i,BÇ}$) hassasiyet analizinde de görüldüğü gibi yüksek absorpsiyon çözeltisi T $\ddot{U}$ A konsantrasyonlarında ($C_{T,\ddot{U}A,AÇ}$) absorpsiyon çözeltisindeki inorganik karbon konsantrasyonuna ($C_{i,AÇ}$) göre ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle Eşitlik B1.7 şu şekilde yeniden yazılabilir:

$$\Delta C_i = \frac{C_{T,\ddot{U}A,BO}}{C_{T,\ddot{U}A,AÇ}} C_{i,AÇ} + C_{i,BÇ} - C_{i,BO} \quad (B1.8)$$

Eşitlik 3.17'de verilen absorpsiyon çözeltisine ait proton dengesi hassasiyet analizinde görüldüğü gibi büyüme ortamındaki pH'nın 7,8 ile 9,3 üç arasında değişim göstermesi ve bu pH aralığında baskın inorganik karbon türünün sadece bikarbonat olması sebebiyle Eşitlik 3.17 aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir:

$$[Alk_S] + C_{T,\ddot{U}A,AÇ} \frac{[H^+]_{AÇ}}{[H^+]_{AÇ} + K_{a,\ddot{U}A}} = \frac{\frac{P_{CO_2,b}}{K_{H,CO_2}} K_{a1,c}}{[H^+]_{AÇ}} = C_{i,AÇ} \quad (B1.9)$$

Hassasiyet analizinde görüldüğü gibi büyüme ortamındaki ve besin çözeltisindeki pH değerleri 9,5'in üzerine çıkmamaktadır. Bu sebeple absorpsiyon çözeltisinde olduğu gibi büyüme ortamına ve besin çözeltisine ait olan proton dengeleri de bikarbonat iyonunun baskın olduğu şartlar göz önüne alınarak sırasıyla büyüme ortamı için Eşitlik B.1.10 ve besin çözeltisi için Eşitlik B1.11'de yeniden yazılmıştır.

$$[Alk_S] = \frac{\frac{P_{CO_2,b}}{K_{H,CO_2}} K_{a1,c}}{[H^+]} = C_{i,B\check{C}} \quad (B1.10)$$

$$[Alk_S] + C_{T,\ddot{U}A,BO} \frac{[H^+]_{BO}}{[H^+]_{BO} + K_{a,\ddot{U}A}} = \frac{\frac{P_{CO_2,b}}{K_{H,CO_2}} K_{a1,c}}{[H^+]_{BO}} = C_{i,BO} \quad (B1.11)$$

Eşitlik B1.9, Eşitlik B1.10 ve Eşitlik B1.11’de elde edilen inorganik karbon konsantrasyonları ($C_{i,A\check{C}}$, $C_{i,B\check{C}}$ ve $C_{i,BO}$) Eşitlik B1.7’de yerlerine konulursa

$$\begin{aligned} \Delta C_i = \frac{C_{T,\ddot{U}A,BO}}{C_{T,\ddot{U}A,A\check{C}}} \left([Alk_S] + C_{T,\ddot{U}A,A\check{C}} \frac{[H^+]_{AS}}{[H^+]_{AS} + K_{a,\ddot{U}A}} \right) + [Alk_S] - [Alk_S] \\ - C_{T,\ddot{U}A,BO} \frac{[H^+]_{GM}}{[H^+]_{GM} + K_{a,\ddot{U}A}} \end{aligned} \quad (B1.12)$$

Absorpsiyon çözeltisindeki yüksek alkanolamin konsantrasyonları (0,25-4,75 M) absorpsiyon çözeltisinde aynı zamanda hem yüksek pH değerlerin (7,8-9,3) hem de yüksek proton kazanmış alkanolamin konsantrasyonlarına neden olmaktadır. Bu sebeple proses suyu alkalinitesi proton kazanmış alkanolamin konsantrasyonuna göre düşük olduğu için ihmal edilmiş ve Eşitlik 1.13 aşağıdaki şekilde yeniden yazılmıştır.

$$\Delta C_i = C_{T,\ddot{U}A,BO} \left(\frac{[H^+]_{A\check{C}}}{[H^+]_{A\check{C}} + K_{a,\ddot{U}A}} - \frac{[H^+]_{BO}}{[H^+]_{BO} + K_{a,\ddot{U}A}} \right) \quad (B1.13)$$

Eğer eşitlikteki $[H^+]_{A\check{C}}$, $[H^+]_{BO}$ ve $K_{a,\ddot{U}A}$ terimleri model de kullanılan $pH_{A\check{C}}$, pH_{BO} ve $pK_{a,\ddot{U}A}$ terimleriyle yeniden yazılırsa

$$\Delta C_i = C_{T,TA,BO} \left(\frac{1}{1 + 10^{pH_{A\check{C}} - pK_{a,\ddot{U}A}}} - \frac{1}{1 + 10^{pH_{BO} - pK_{a,\ddot{U}A}}} \right) \quad (B1.14)$$

bağıntısı elde edilir. Mevcut bir CO₂ yakalama tesisinde baca gazından yüksek oranda CO₂ yakalama verimine ulaşmak amacıyla belirlenmiş olan alkanolamin konsantrasyonu ($C_{T,TA,AS}$) o tesis için değişmeyeceği ve baca gazındaki CO₂ oranının aynı kalacağı düşünülürse Eşitlik B1.14’teki $pH_{A\check{C}}$ her tesis için sabite yakın kabul

edilebilir. Ayrıca büyüme ortamının havadaki CO₂ ile dengeye geldiği şartlardaki pH değeri (pH_{BO}) başlıca büyüme ortamındaki TUA konsantrasyonu ($C_{T,UA,BO}$) ve alkanolamin iyonlaşma sabiti ($pK_{a,UA}$) tarafından belirlenecektir. Bundan dolayı mikroalg biyokütle üretimin temel girdi parametresi olan ΔC_i yukarıda açıklanan şartlar sağlandığı durumda iki kritik proses parametresinin ($C_{T,UA,BO}$ ve $pK_{a,UA}$) bir fonksiyonu olduğu görülmektedir.

Modelde CO₂'den faydalanma veriminin (KfV) hesaplanmasında kullanılan Eşitlik 3.24'e Eşitlik 3.22'de tanımlanan $C_{i,kar}$ ifadesi eklenirse Eşitlik 3.24

$$KfV = 100 \times \left(\frac{Q_{AÇ} C_{i,AÇ} + Q_{BÇ} C_{i,NS} - Q_T C_{i,BO}}{Q_{AÇ} C_{i,AÇ} + Q_{BÇ} C_{i,BÇ}} \right) \quad (B1.15)$$

şeklinde yeniden düzenlenebilir. Eşitlik debi oranlarını ($Q_{AÇ}/Q_T$ ve $Q_{BÇ}/Q_T$) içerecek şekilde yeniden düzenlenir

$$KfV = 100 \times \left(1 - \frac{C_{i,BO}}{\frac{Q_{AÇ}}{Q_T} C_{i,AÇ} + \frac{Q_{BÇ}}{Q_T} C_{i,BÇ}} \right) \quad (B1.16)$$

ve Eşitlik B1.4 ve Eşitlik B1.5'deki debi oranlarına karşılık gelen ifadeler eklenirse

$$KfV = 100 \times \left(1 - \frac{C_{i,BO}}{\frac{C_{T,UA,BO}}{C_{T,UA,AÇ}} (C_{i,AÇ} - C_{i,BÇ}) + C_{i,BÇ}} \right) \quad (B1.17)$$

eşitliği elde edilir. Aynı şartlar geçerli olduğu için Eşitlik B1.9, Eşitlik B1.10 ve Eşitlik B1.11'de tanımlanan inorganik karbon konsantrasyonları ($C_{i,AÇ}$, $C_{i,BÇ}$ ve $C_{i,BO}$) ifadeleri Eşitlik B1.17'de yerlerine konulursa

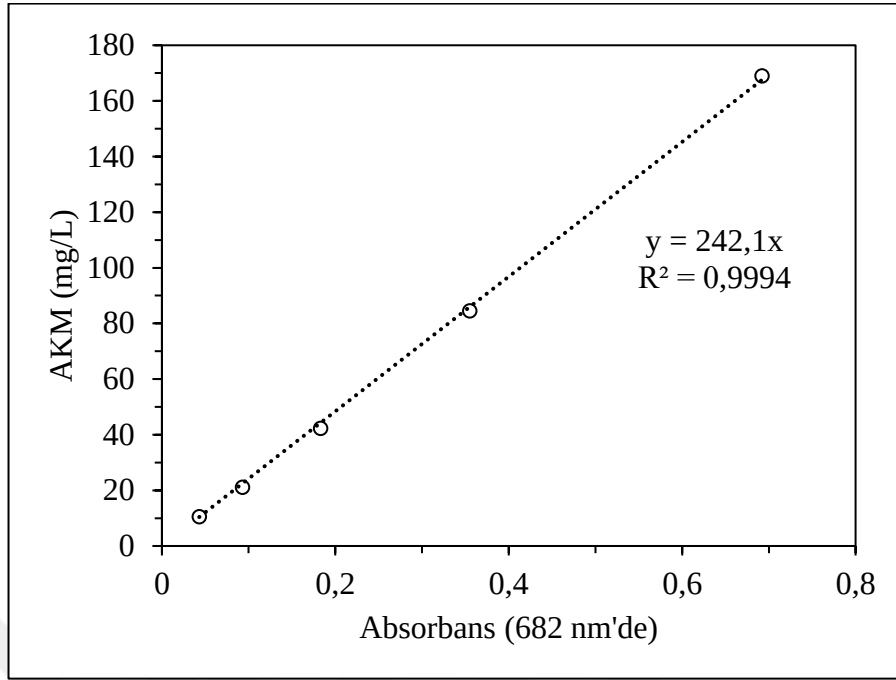
$$KfV = 100 \times \left(1 - \frac{[Alk_S] + C_{T,UA,BO} \frac{[H^+]_{BO}}{[H^+]_{BO} + K_{a,UA}}}{\frac{C_{T,UA,BO}}{C_{T,UA,AÇ}} \left(C_{T,TA,AÇ} \frac{[H^+]_{AÇ}}{[H^+]_{AÇ} + K_{a,UA}} \right) + [Alk_S]} \right) \quad (B1.18)$$

Eğer eşitlikteki $[H^+]_{AÇ}$, $[H^+]_{BO}$ ve $K_{a,ÜA}$ terimleri model de kullanılan $pH_{AÇ}$, pH_{BO} ve $pK_{a,ÜA}$ terimleriyle yeniden yazılırsa

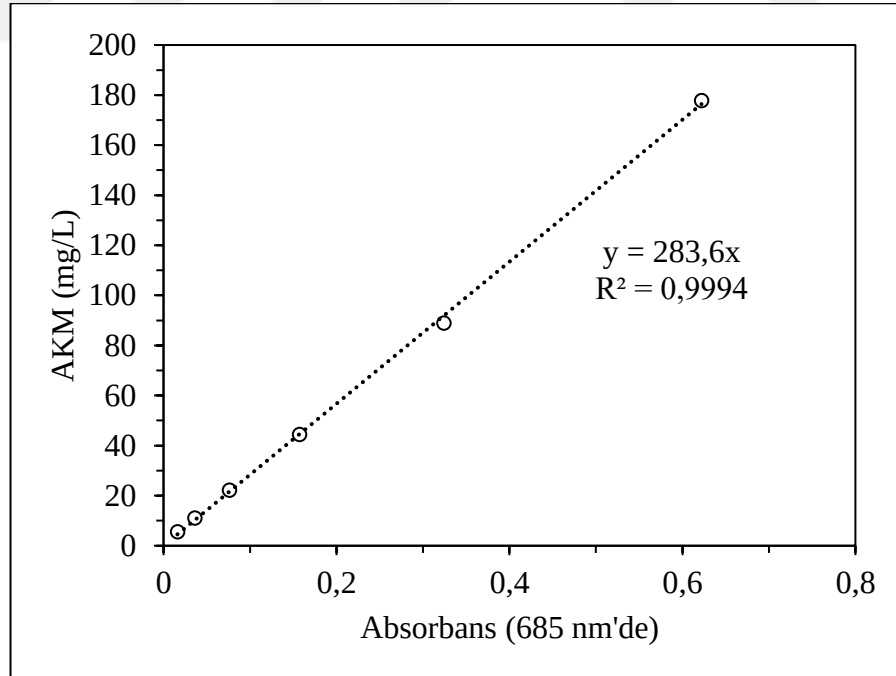
$$KFV = 100 \times \left(\frac{C_{T,ÜA,BO} \left(\frac{1}{1+10^{pH_{AÇ}-pK_{a,ÜA}}} - \frac{1}{1+10^{pH_{BO}-pK_{a,ÜA}}} \right)}{C_{T,ÜA,BO} \frac{1}{1+10^{pH_{AÇ}-pK_{a,ÜA}}} + [Alk_S]} \right) \quad (B1.19)$$

bağıntısı elde edilir. Görüldüğü gibi Eşitlik B1.19'da CO₂'den faydalanma veriminin (KFV) diğer proses parametreleri sabit tutulduğunda sadece $C_{T,ÜA,BO}$, $pK_{a,ÜA}$ ve $[Alk_S]$ parametrelerine bağlıdır. Ancak yapılan hassasiyet analizi KFV'nin $[Alk_S]$ parametresine olan hassasiyetinin düşük olduğunu göstermiştir.

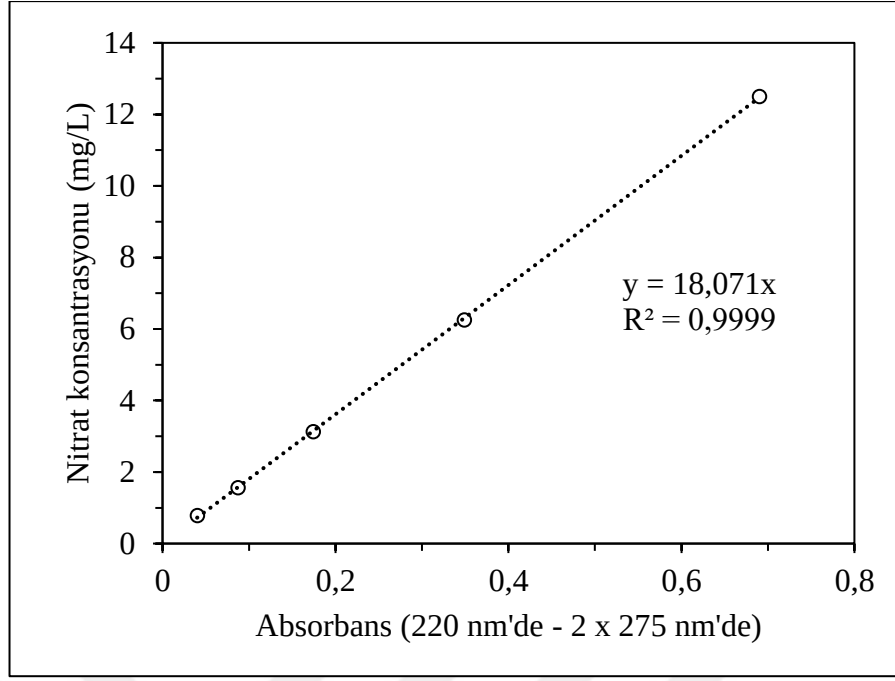
Ek C: Korelasyon Eğrileri



Şekil C1.1: Karışık mikroalg kültürü için kullanılan AKM-absorbans korelasyon eğrisi ile hesaplamalarda kullanılan korelasyon denklemi ve denklemin korelasyon katsayısı.



Şekil C1.2: *Chlorella sp.* cinsi mikroalg kültürü için kullanılan AKM-absorbans korelasyon eğrisi ile hesaplamalarda kullanılan korelasyon denklemi ve denklemin korelasyon katsayısı.



Şekil C1.3: Nitrat konsantrasyonu-absorbans korelasyon eğrisi ile hesaplamalarda kullanılan korelasyon denklemi ve denklemin korelasyon katsayısı.