

EGE ÜNİVERSİTESİ FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**KURUTULMUŞ ARITMA ÇAMURUNU
BİYOKÖMÜRLEŞTİREREK KULLANIM
OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

Elif GÖDEKMERDAN

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Günnur KOÇAR

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi: 18/08/2017

Bornova-İZMİR

2017

Elif GÖDEKMERDAN tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “Kurutulmuş Arıtma Çamurunu Biyokömürleştirerek Kullanım Olanaklarının Araştırılması” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’ nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 18/08/2017 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

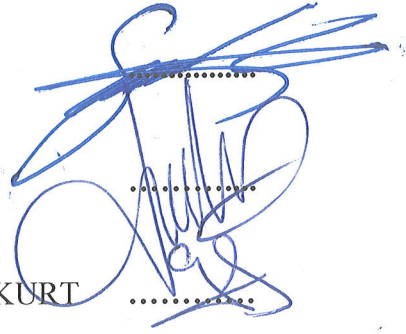
Jüri Üyeleri:

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Günnur KOÇAR

Raportör Üye : Yrd. Doç. Dr. Hasan SARPTAŞ

Üye : Prof. Dr. Gülden GÖKÇEN AKKURT

İmza

The image shows three handwritten signatures in blue ink, each placed over a horizontal dotted line. The signatures are stylized and cursive. The first signature is at the top, the second in the middle, and the third at the bottom. The dotted lines are positioned to the right of the text labels for the jury members.

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Kurutulmuş Arıtma Çamurunu Biyokömürleştirerek Kullanım Olanaklarının Araştırılması**” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

18/08/2017

Elif GÖDEKMERDAN

ÖZET**KURUTULMUŞ ARITMA ÇAMURUNU BİYOKÖMÜRLEŞTİREREK
KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

GÖDEKMERDAN, Elif

Yüksek Lisans Tezi, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Günnur KOÇAR

Ağustos 2017, 95 sayfa

Atıksu arıtımı sonucunda büyük miktarlarda oluşan arıtma çamuru organik içeriğe sahip olması ve sürdürülebilir bir atık olmasından dolayı, yenilenebilir enerji üretimi için büyük bir potansiyele sahiptir. Biyokömürleştirme gibi termokimyasal dönüşüm yöntemleri ile arıtma çamuru, karbon içeriği yüksek bir yakıtla dönüştürülebilmektedir. Biyokömürleştirme, oksijensiz ortamda, 200-300 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen, kömüre benzer özellikler gösteren katı yakıt olan biyokömürün üretildiği süreçtir. Arıtma çamuru yüksek kül ve kükürt içeriğine sahip olmasının yanı sıra düşük karbon içeriği ve ısı değere sahiptir. Yapılan deneylerde, toplam ham maddeye %75, %50 ve %25 oranında arıtma çamuru karıştırılarak geri kalan kısmı çam cipsi ile tamamlanmıştır. Denemeler 20, 40, 60 dakikalık bekletme sürelerinde ve 250 °C, 280 °C, 310 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu tez kapsamında; en fazla arıtma çamuru karışım oranı ile yüksek ısı değere, düşük kül ve kükürt içeriğine sahip biyokömür elde edilmesi amaçlanmaktadır. Arıtma çamuru ve çam cipsinin birlikte biyokömürleştirilmesi deneylerinde; sıcaklığın, bekletme süresinin ve karıştırma oranının, ısı değeri, kül ve kükürt içeriğine olan etkileri Box-Behnken deneysel tasarımı ile araştırılmıştır. Optimizasyon sonucuna göre; 298,5 °C / 33,15 dakika / %30 karışım oranı optimum nokta olarak seçilmiştir. Biyokömürleştirme prosesinin bu koşullar altında gerçekleşmesi durumunda; elde edilecek biyokömürün ısı değeri 4942,1 cal/g, kül içeriği %25 ve kükürt içeriği %0,23 olarak belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Biyokömürleştirme, arıtma çamuru, arıtma çamuru biyokömürü, Box-Behnken deneysel tasarımı.

ABSTRACT**THE INVESTIGATION OF AVAILABILITY OF TORRIFIED DRY
SEWAGE SLUDGE**

GÖDEKMERDAN, Elif

MasterThesis, Department of Solar Energy

Supervisor: Prof. Dr. Günnur KOÇAR

August 2017, 95 page

Sewage sludge has great potential for renewable energy production due to its large amounts and high organic matter content and may be a source for high quality solid fuel such as biochar, when the torrefaction process is applied. Sewage sludge is used to produce energy by thermal conversion methods such as pyrolysis, gasification, incineration and co-incineration. Torrefaction, also known as mild-pyrolysis, is a thermal treatment carried out at temperatures between 200 and 300 °C in the absence of oxygen. In the experiments that were carried out, 75%, 50% and 25% of the total feedstock was mixed with the sewage sludge and the remaining part was completed with pine chips. Experiments were carried out at temperatures of 250 °C, 280 °C, 310 °C for 20, 40, 60 minute, respectively. In this thesis, it is aimed to obtain biofuel with low ash and sulfur contents, high calorific value and maximum sludge mixing ratio. In the experiments of the torrefaction of sludge and pine chips together; the effects of temperature, residence time and mixing ratio, on calorific value, ash and sulfur content were investigated by Box-Behnken experimental design. According to the optimization result; 298.5 °C / 33,15 minutes / 30% mixture ratio was chosen as the optimum point. If the torrefaction process takes place under these conditions, the calorific value of the biochar to be obtained was determined as 4942,1 cal/g as well as the ash content and sulfur content of the biochar to be obtained were determined as 25% and 0,23%, respectively.

Keywords: Torrefaction, sewage sludge, sewage sludge biochar, Box-Behnken experimental design.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans hayatım boyunca bana her konuda destek olan, yol gösteren, deneyimleri ile bana ışık tutan ve maddi manevi her alanda desteğini esirgemeyen bu çalışma sürecinde danışmanlığımı üstlenen fikir ve önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren, yardım ve anlayışlarını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Günnur KOÇAR'a ve değerli görüş ve katkılarından dolayı tez sürecinde desteğini üzerimde hissettiğim değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet ERYAŞAR'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca benden desteklerini ve bilgilerini esirgemeyen Ar. Gör. Dr. Özben ERSÖZ, Ar. Gör. Şefik ARICI, Uzman Dr. A. Gül BAYRAKCI, Teknisyen Özkan KUPLAY, Galip TURHAN ve Ali ARVALLI'ya teşekkür ederim.

İki senelik çalışma süresince aile gibi olduğum çalışma arkadaşlarım Pınar BÜYÜK, Sevim ÖZGÜL, Selin GÜLTEKİN, Kaniye GÜNEŞ ve Adem MUTLU'ya yardım ve desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

TÜBİTAK 1005 Destek Programı kapsamında yürütülen 115M676 nolu araştırma projesi ile sağlanan maddi destek için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca benim fikirlerime önem veren ve geleceğe sağlam adımlar atabilmem için bana destek olan, her daim yanımda hissettiğim canım anne ve babama tüm kalbimle teşekkürlerimi sunarım.

Elif GÖDEKMERDAN

İZMİR, 2017

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
İÇİNDEKİLER	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1.GİRİŞ	1
2.LİTERATÜR ÖZETLERİ	5
2.1 Biyokütle Enerjisi	5
2.1.1 Lignoselülozik biyokütlenin yapısı ve özellikleri.....	6
2.1.2 Biyokütlenin yakıt olarak kullanım kısıtları	9
2.1.3 Biyokütle dönüşüm yöntemleri.....	11
2.2 Biyokömürleştirme Prosesi.....	12
2.2.1 Biyokömürleştirme termal bozunma mekanizması	14
2.2.2 Biyokömürleştirme prosesini etkileyen parametreler	15
2.2.3 Biyokömür özellikleri	21
2.3 Arıtma Çamuru	28
2.4 Arıtma Çamurunun Bertarafı	31
2.4.1 Toprakta kullanımı.....	32
2.4.2 Arıtma çamurunun çimento endüstrisinde ek yakıt olarak kullanımı.....	34
2.4.3 Arıtma çamurunun ısıl proseslerde kullanımı.....	36
3.MATERYAL VE METOT	49
3.1 Materyal	49
3.2 Metot.....	49
3.2.1 Ham maddelerin hazırlanması	49
3.2.2 Arıtma Çamuru İle Biyokömürleştirme Denemelerinin Yapılışı	50
3.2.3 Arıtma Çamuru Ve Çam Cipsinin Birlikte Biyokömürleştirme Denemelerinin Yapılışı	51
3.2.4 Biyokömürün Kısa Analizi	53

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.5 Elementel Analiz	54
3.2.6 Isıl Değerlerin Belirlenmesi.....	55
3.2.7 Deney Tasarımı ve Verilerin Analizi.....	55
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	57
4.1 Ham Maddenin Özellikleri	57
4.2 Arıtma Çamuru Biyomürleştirme Denemelerinin Sonuçları.....	57
4.3 Arıtma Çamuru ve Çam Cipsinin Birlikte Biyokömürleştirilme Denemelerinin Sonuçları	62
4.3.1 Analiz sonuçları	62
4.3.2 Isıl değere, sıcaklık, bekletme süresi ve karışım oranının etkisi	67
4.3.3 Kül içeriğine sıcaklık, bekletme süresi ve karışım oranının etkisi	71
4.3.4 Kükürt içeriğine sıcaklık, bekletme süresi ve karışım oranının etkisi.....	75
4.3.5 Optimum deney koşullarının belirlenmesi	79
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil

Sayfa

1.1 Enerji kaynaklarına göre 2015 yılında Dünyanın enerji tüketimi	1
1.2 Sektörlere göre enerji tüketimi (2014)	2
2.1 Biyokütle hücre duvarı yapısı ve lignoselülozik biyokütle bileşimi	7
2.2 Lignoselülozik biyokütle üzerinde ön işlemin etkisi	11
2.3 Biyokömürleştirme prosesinin kütle ve enerji dengesi (E: enerji birimi, M: kütle birimi)	13
2.4 Biyokömürleştirme prosesinden sonra biyokütlenin değişen özellikleri	14
2.5 Kurşun ağacının ürün dağılımında, biyokömürleştirme sıcaklığının etkisi (bekletme süresi 30 dakika, ısıtma hızı 10 °C/dakika)	16
2.6 Çok katmanlı fırın reaktör (a) ve döner tamburlu (b) biyokömürleştirme reaktörü	19
2.7 Torbed reaktör	20
2.8 Vidalı reaktör	21
2.9 Ham biyokütle ve biyokömürün öğütülmesi için gerekli enerji	22
2.10 Van Krevelen diyagramı	24
2.11 BM-Habitat istatistiklerine göre ülkelerin tahmini arıtma çamuru üretimi ...	29
2.12 BM-Habitat istatistiklerine göre ülkelerin tahmini arıtma çamuru üretimi (devamı)	29
2.13 Arıtma çamurunun bileşimi	31
2.14 Çimento endüstrisinde kullanılan alternatif yakıtlar	35
2.15 Arıtma çamurunun termokimyasal dönüşümü	37
2.16 Biyokütle pirolizinin kimyası	42
2.17 Gazlaştırma prosesi ve proses sonucu elde edilen ürünler	45
2.18 Yukarı akışlı (a) ve aşağı akışlı (b) gazlaştırıcı	46
3.1 Arıtma çamuru ve çam cipsi	49
3.2 Biyokömürleştirme deneylerinde kullanılan ekipmanlar	50
3.3 Biyokömürleştirme prosesi akış şeması	51
3.4 Biyokömürleştirme sonrasında elde edilen biyokömür	53
4.1 Biyokömürleştirme deneylerinin zamana bağlı sıcaklık dağılımı eğrisi	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.2 Sıcaklığa bağlı olarak katı ürün verimi değişimi.....	59
4.3 Sıcaklığa bağlı olarak ısı değerin değişimi.....	60
4.4 Sıcaklığa bağlı olarak C, H ve N içeriği değişimi	61
4.5 Sıcaklığa bağlı olarak kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarlarındaki değişim	61
4.6 Karışım oranı ve sıcaklığa bağlı olarak biyokömürdeki renk değişimi.....	62
4.7 Elementel analiz sonuçları.....	63
4.8 Sıcaklığa ve karışım oranına bağlı olarak kütle veriminin değişimi	64
4.9 250 °C’de karışım oranına bağlı olarak biyokömürlerin kısa analiz değerleri	65
4.10 280 °C’de karışım oranına bağlı olarak biyokömürlerin kısa analiz değerleri	66
4.11 280 °C’de karışım oranına bağlı olarak biyokömürlerin kısa analiz değerler	67
4.12 Isıl değer için tahmin edilen ve hesaplanan değerler.....	69
4.13 Isıl değer için hata payları	69
4.14 Arıtma çamuru+çam cipsi biyokömürü ısı değeri için sıcaklık ve bekletme süresine bağlı yüzey grafiği (karışım oranı: %25).....	70
4.15 Arıtma çamuru+çam cipsi biyokömürü ısı değeri için sıcaklık ve bekletme süresine bağlı yüzey grafiği (karışım oranı: %75).....	71
4.16 Kül içeriği için tahmin edilen ve hesaplanan değerler	73
4.17 Kül içeriği için hata payları	73
4.18 Arıtma çamuru+çam cipsi biyokömürü kül içeriği için karışım oranı ve sıcaklığa bağlı yüzey grafiği.....	74
4.19 Arıtma çamuru+çam cipsi biyokömürü kül içeriği için sıcaklık ve bekletme süresine bağlı yüzey grafiği.....	75
4.20 Kükürt içeriği için tahmin edilen ve hesaplanan değerler	77
4.21 Kükürt içeriği için hata payları.....	77
4.22 Arıtma çamuru+çam cipsi biyokömürü kükürt içeriği için karışım oranı ve bekletme süresine bağlı yüzey grafiği	78

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

ŞekilSayfa

4.23 Arıtma çamuru+çam cipsi biyokömürü kükürt içeriği için sıcaklık ve karışım oranına bağlı yüzey grafiği	79
---	----



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

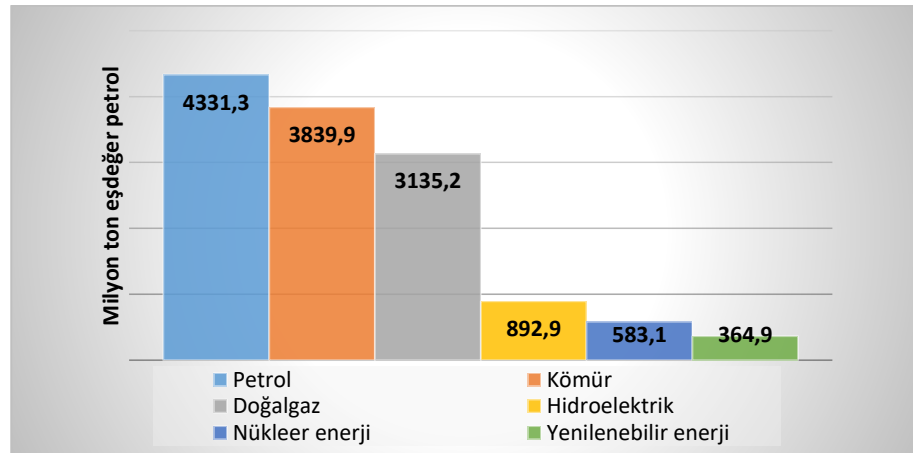
Sayfa

1.1 Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynak potansiyeli (2015 yılı).	3
2.1 Biyokütle türleri ve alt sınıflandırması	6
2.2 Arıtma çamurunun iz element analizi (mg/kg)	30
2.3 Arıtma çamurunun elementel analizi	31
2.4 Arıtma çamurunun bertaraf edilme yöntemleri	31
2.5 Farklı arıtma çamurlarının ısı değerleri	38
2.6 Arıtma çamurunun organik bileşimi	41
3.1 Arıtma çamuru ve çam cipsi biyokömürü analizi için Box Behnken deneysel tasarımı.....	56
4.1 Ham madde kısa ve elementel analiz sonuçları.....	57
4.2 Ham madde yakıt özellikleri ve fiber analiz sonuçları	57
4.3 Sıcaklığa bağlı olarak katı, sıvı ve gaz ürün verimi (bekletme süresi:1 saat) .	58
4.4 Arıtma çamuru karışım oranına göre biyokömürlerin ısı değerleri (cal/g)	64
4.5 Isıl değer için varyans analizi sonuçları	68
4.6 Üç öngörüye sahip ısı değer tepki yüzey modelinin özet istatistikleri: karıştırma oranı, sıcaklık ve bekletme süresi	69
4.7 Kül içeriği için varyans analizi sonuçları	72
4.8 Üç öngörüye sahip kül içeriği tepki yüzey modelinin özet istatistikleri: karıştırma oranı, sıcaklık ve bekletme süresi	72
4.9 Kükürt içeriği için varyans analizi sonuçları	76
4.10 Üç öngörüye sahip kükürt içeriği tepki yüzey modelinin özet istatistikleri: karıştırma oranı, sıcaklık ve bekletme süresi	76
4.11 Arıtma çamuru ve talaş karışımı biyokömürü için optimizasyon değişkenleri	79
4.12 Arıtma çamuru ve talaş karışımı biyokömürü için optimizasyon çözümleri.....	80

1. GİRİŞ

Enerjinin herhangi bir değişim ya da dönüşüme uğramamış şekli birincil (primer) enerji olarak bilinmektedir. Birincil enerji kaynakları, petrol, kömür, doğal gaz, nükleer, hidrolik, biyokütle, dalga-gelgit, güneş ve rüzgârdır. Birincil enerjinin dönüştürülmesi sonucu elde edilen enerji ise ikincil (sekonder) enerji olarak bilinmektedir. Elektrik, benzin, mazot, motorin, kok kömürü, ikincil kömür, petrokok, hava gazı ve sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) bu tip enerji kaynaklarındandır. Hidrolik, güneş, rüzgâr, jeotermal, biyokütle, dalga gelgit, hidrojen birer yenilenebilir enerji kaynağıdır (Koç ve Kaya, 2015).

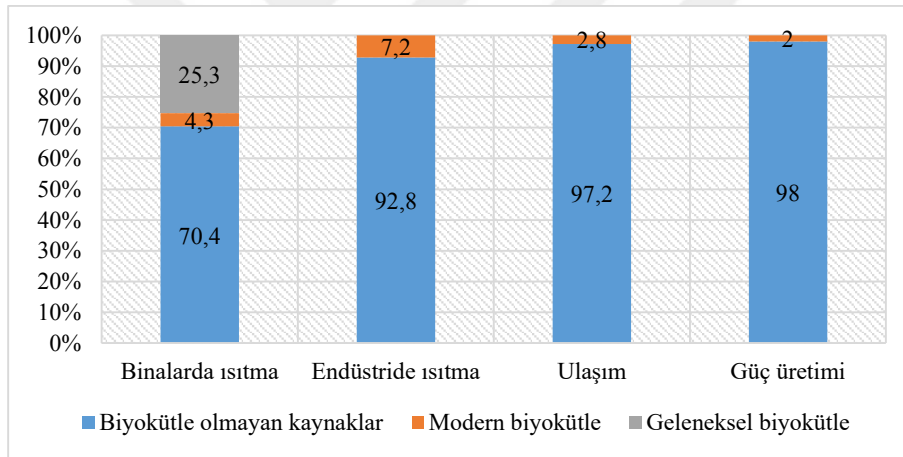
Enerji arzında yenilenebilir enerji kaynakları, 2005 yılında küresel enerji tüketiminin % 0.8'ini karşılarken 2015 yılında artarak % 2,8'e ulaşmıştır. 2005 ve 2015 yılları arasında enerji üretiminde kullanılan yenilenebilir enerji, % 15,2 oranında artmıştır. Bu on yıllık süreçte elektrik üretiminde yenilenebilir enerji kullanımında en büyük artışın yaşandığı ülkeler, % 20.9 ve % 23.5 artış oranı ile Çin ve Almanya olmuştur. (BP,2016).



Şekil 1.1 Enerji kaynaklarına göre 2015 yılında Dünyanın enerji tüketimi (BP, 2016)

Enerji için biyokütlenin kullanımı, 2010 yılından bu yana yılda yaklaşık % 2 oranında artmıştır. Toplam küresel birincil enerji tüketiminde biyokütle enerjisinin payının, 2005 yılından bu yana nispeten istikrarlı bir şekilde kaldığı gözlenmiştir. Nitekim 2005'den 2015 yılına kadar geçen süreçte küresel enerji

talebinde % 24 oranında bir artış olmasına rağmen biyokütle enerjisinin oranı % 10 civarında kalmıştır. Biyokütle enerjisi, enerji kullanımı gerektiren ısı (ve soğutma), elektrik ve ulaşım gibi üç ana sektörde önemli bir rol oynamaktadır. Biyokütle enerjisinin, diğer sektörlerle göre endüstride ısı kullanımındaki katkısı Şekil 1.2’de görüldüğü gibi daha ağır basmaktadır (REN21, 2016). Biyokütle, endüstride ve binalarda ısıtma amaçlı olarak en çok kullanılan yenilenebilir enerji kaynağıdır. Pazar potansiyeli sınırlı olmasına rağmen, fosil yakıtlara göre daha ucuz olmasından dolayı biyokütle fosil yakıtlarla rekabet edebilmektedir. En son tahminlere göre, dünya nüfusunun yaklaşık % 40’ı olan 2.7 milyar insan, geleneksel olarak pişirme amacıyla biyokütle kaynaklarını kullanmaktadır. 2040 yılına kadar, endüstriyel ısı kullanımının yaklaşık % 20’ si biyokütle liderliğinde yenilenebilir enerji kaynaklardan sağlanacağı düşünülmektedir (International Energy Agency, 2016).



Şekil 1.2 Sektörlere göre enerji tüketimi (2014) (REN21, 2016)

Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları açısından, Çizelge 1.1’de görüldüğü gibi büyük bir potansiyele sahiptir. Biyokütle enerji kaynakları arasında odun atıklarının Türkiye’nin toplam üretimindeki payının % 20 olmasından dolayı odun, ilgi çekici bir biyokütle kaynağıdır. Türkiye’de biyokütleden elektrik üretimi, 2009 yılında yaklaşık 10 GW’tır ve biyokütle elektrik üretim kapasitesinin 2030 yılında yaklaşık 50 GW’a yükseleceği düşünülmektedir (Toklu, 2017). Türkiye’nin yenilenebilir enerji tüketimi ise; 2014 yılında 2,8 milyon ton eşdeğer petrol iken 2015 yılında 3,8 milyon ton eşdeğer petrole yükselmiştir.

Çizelge 1.1 Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynak potansiyeli (2015 yılı) (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2017).

	HİDROLİK	RÜZGAR	GÜNEŞ	BİYOKÜTLE	JEOTERMAL
Kurulu Güç (MW)	25.867,8	4.503,2	248,8	362,4	623,9
Elektrik Üretimi (GWh)	67.1453,8	11.652,5	194	1.758,2	3.424,0
Isı (Bin TEP)	-	-	795	-	4,99
2023 Hedefi (MW)	36.000	20.000	5.000	1.000	1.000
Potansiyel	160	48.000	1.500	20Milyon	31.500MWt
	TWh/yıl	MW	kWh/m ² yıl	TEP	2.000 MW

Çeşitli dönüşüm teknolojileriyle, biyokütle doğrudan elektrik veya ısı üretimi için kullanılabilir. Gaz, sıvı veya katı yakıtlara dönüştürülebilmektedir. Katı yakıt olarak; bazı ticari uygulamalarda küçük ve büyük ölçekli kazanlarda ya da ev tipi ısıtma sistemlerinde pelet halinde kullanılmaktadır (Toklu, 2017). Yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan odun peletleri küresel olarak enerji üretiminde kullanılmaktadır. Odun peletleri öncelikle Avrupa (Almanya, İsveç ve Letonya), Kuzey Amerika (Amerika Birleşik Devletleri ve Kanada) ve Rusya Federasyonu'ndan sağlanmaktadır (REN21, 2016). Amerika Birleşik Devletleri, 2015 yılında % 84' ü Birleşik Krallık' a ve % 14'ü Benelüks ülkelerine (Belçika, Hollanda, Lüksemburg) olmak üzere 4.5 milyon ton odun peleti ihraç etmiştir. Kömür ve biyokütlenin birlikte kullanıldığı enerji santrali olan Drax, ABD' nin Louisiana ve Mississippi eyaletlerinde bulunan yakıt üretim tesislerine 350 milyon Amerikan dolarından fazla yatırım yapmıştır. 2015 yılında şirket, Amerika'nın Louisiana eyaletinde biyokütle peletlerinin depolandığı ve işlendiği, yılda 3 milyon ton pelet işleme kapasitesine sahip tesisler açmıştır (REN21, 2016). Biyokütle bazlı yakıtların enerji yoğunluğunu artıran ve kömüre benzer özellik gösteren odun biyokömürü ve pelet üretimi, 2015 yılı boyunca bir miktar ilerleme göstermiştir. Örneğin, Amerika Birleşik Devletleri' nde Vega Biofuels, Agri-Tech Producers ve Vencor International tarafından işletilecek olan Gürcistan'da bir biyokömür üretim tesisi kurmak için ortak girişim anlaşması imzalamıştır (REN21, 2016).

Kentleşme ve sanayileşme sürecinin hızla gelişmesi, kentsel nüfusun hızla artması ve kentsel alanların genişlemesi ile birlikte endüstriyel ve kentsel atık su miktarı önemli ölçüde artmıştır. Bu artış ile birlikte atıksu arıtımı yan ürünü olan

arıtma çamuru miktarı da her yıl artmaktadır (Zhang, 2016). Bu nedenle, arıtma çamurunun uygun bir şekilde bertaraf edilmesi modern toplumların ana endişelerinden biri haline gelmiştir (Hernández et al., 2017).

Günümüzde en çok tercih edilen bertaraf yöntemleri; arıtma çamurunun tarımsal alanlarda kullanımı, depolama ve yakma işlemidir. Arıtma çamuru, zengin karbon içerikli ve nispeten yüksek ısıl değere sahip, heterojen yapıli bir biyokütle kaynağıdır. Bu nedenle, biyokömürleştirme, piroliz, gazlaştırma veya yanma gibi farklı termokimyasal işlemlerle enerji elde etmeye uygun bir ham maddedir. Bu işlemler, arıtma çamuru içeriğinde bulunan organik kirleticilerin ve patojen organizmaların uzaklaştırılmasını sağlarken, yüksek nem içerikli arıtma çamuru hacminin büyük ölçüde azalmasına da olanak sağlamaktadır. Ayrıca, termokimyasal işlemler arıtma çamurunun enerji değerini yükselterek katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüşmesini sağlamaktadır (Hernández et al., 2017).

Bu tez kapsamında yapılan denemelerin amacı, yüksek miktarda üretilen arıtma çamurunun nihai bertarafının sağlanmasının yanı sıra çam cipsi ile karıştırılarak yakıt özellikleri iyileştirilmiş biyokömürler elde edilmesidir. Kurutulmuş arıtma çamuru yüksek miktarlara sahip olmasından dolayı hem nihai bertarafının sağlanması hem de ek yakıt olarak kullanılması için çimento fabrikasına verilmektedir. Yapılan analizler sonucunda kurutulmuş arıtma çamurunun düşük ısıl değere, yüksek kül ve kükürt içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Yüksek kül içeriğine sahip olmasından dolayı içeriğinde az miktarda bulunan organik madde, biyokömürleştirme prosesi esnasında sıcaklık artışı ile birlikte daha da azdır. Bu yüzden elde edilen biyokömürün ısıl değeri ham haline göre daha düşük olmaktadır. Yapılan denemeler sonucunda; kurutulmuş arıtma çamurunun tek başına biyokömürleştirilmesinin verimli olmadığı görülmüştür. Bu yüzden yüksek ısıl değere, düşük kül ve kükürt içeriğine sahip çam cipsi ile arıtma çamuru belirli oranlarda karıştırılarak biyokömürleştirilmiştir. Elde edilen biyokömürlerin kömüre benzer özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bu sayede; yüksek miktarda bulunan arıtma çamurunun nihai bertarafı sağlanırken yakıt özellikleri iyileştirilerek kömüre benzer özellik gösteren çevre dostu bir katı yakıta dönüştürülmektedir.

2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

2.1 Biyokütle Enerjisi

Biyokütle; yüz yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal atıklar, gıda endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren, biyolojik kökenli fosil olmayan tüm organik madde kitlesi olarak tanımlanmaktadır. Bu kaynaklardan elde edilen enerjiye de biyokütle enerjisi adı verilmektedir (Koçar vd., 2010).

Biyokütle, bitkiler ve hayvanlar gibi canlı türlerden, yani kısa süre önce hayatta olan ya da yaşayan organizmalardan oluşmaktadır. Fosil yakıtların aksine biyokütlenin oluşumu için milyonlarca yıl gerekmez. Bitkiler, büyümek için atmosferik karbondioksit ve suyu metabolize ederek güneş ışığını kullanıp fotosentez yaparlar. Her yıl, büyük miktarda biyokütle atmosferden CO₂ absorblayarak fotosentez yoluyla gelişmektedir. Biyokütle yakıldığı zaman ise atmosferden absorbladığı karbondioksiti tekrar atmosfere serbest bırakmaktadır. Böylece; biyokütlenin yakılması, dünyanın karbondioksit seviyesine herhangi bir net katkıda bulunmaz. Bu sebeple biyokütle "karbon-nötral" olarak düşünülmektedir (Basu, 2010).

Enerji uygulamalarında biyokütle; ısı, güç ve yakıt üretimi için kullanılmaktadır. Biyokütleden kimyasal madde (gıda katkı maddeleri, ilaçlar, yüzey aktif maddeler, organik çözücüler, gübreler) ve biyomalzemelerin üretimi de giderek yaygınlaşmaktadır (Collard ve Blin, 2014).

Biyokütle, canlı ya da yakın zamanda yaşayan organizmalardan türetilen ve doğal olarak bulunan organik ya da organik olmayan bileşiklerden oluşan karmaşık katı bir üründür. Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi hayvan gübresi, atık kağıt, arıtma çamuru ve birçok endüstriyel atık gibi çeşitli atık türleri biyokütle olarak ele alınmaktadır. Çünkü bu atık maddeler de organik ve organik olmayan bileşiklerin bir karışımıdır ve enerji elde etmek için kullanılmaktadır (Tripathi et al., 2016).

Çizelge 2.1 Biyokütle türleri ve alt sınıflandırması (Basu, 2010).

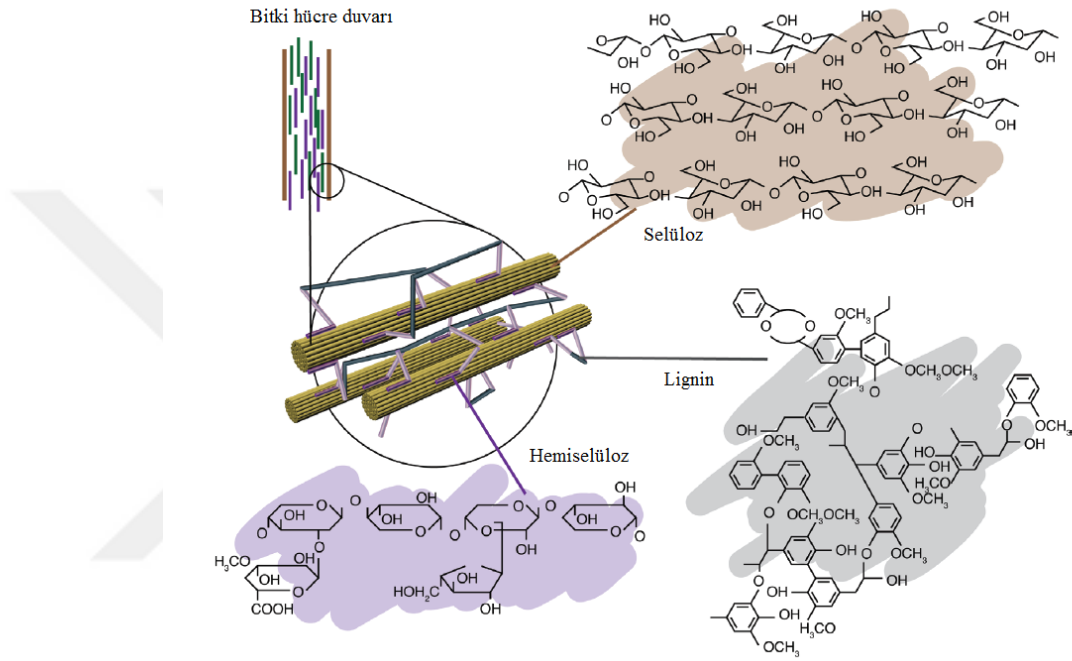
Ham biyokütle	Karasal biyokütle	Orman artıkları
		Çimler
		Enerji bitkileri
		Hasat sonu artıkları
Atık biyokütle	Sucul biyokütle	Algler
		Su bitkileri
	Belediye atıkları	Katı atıklar
		Arıtma çamurları
	Tarımsal katı artıklar	Tarımsal artıklar
		Hayvansal atıklar
	Orman artıkları	Ağaç kabukları ve yaprakları
	Endüstriyel atıklar	Talaş Atık yağlar

2.1.1 Lignoselülozik biyokütlenin yapısı ve özellikleri

Biyokütlenin ana bileşenleri ekstraktifler, lif veya hücre duvarı bileşenleri ve küldür. Ekstraktifler, bitki ya da hayvan dokusunda bulunan, çözücülerle ayrılabilir ve çözeltinin buharlaştırılmasıyla geri kazanılan maddeleri içerir. Bunlar protein, yağ, nişasta ve şekeri içermektedir. Hücre duvarı ise bitkiye yapısal güç sağlar ve destek olmadan zeminin üstünde durmasına izin verir. Tipik bir hücre duvarı karbonhidratlardan ve ligninden oluşmaktadır. Karbonhidratlar esas olarak selüloz ya da hemiselüloz lifler olup bitki yapısına güç sağlarken lignin ise lifleri bir arada tutmaktadır. Bu bileşenler bitki türüne göre değişir. Kül, biyokütlenin inorganik bileşenidir (Basu, 2010).

Endüstriyel atık biyoküteller, hayvan ve insan atıkları yüksek oranda kükürt içerir. Sucul biyokütle ise atık biyokütle ile karşılaştırıldığında daha az miktarda kükürt içerir, ancak azot içeriği yüksek seviyededir. Biyokütle içerisinde bulunan C, H ve O oranı, biyokütlenin ısı değeri belirlemektedir. Böylece karbon, hidrojen ve oksijen, biyokütlenin enerji içeriğinin başlıca katkı maddelerindendir. Azot ve kükürt, biyokütlerde az miktarda bulunur. Biyokütlenin yüksek miktarda azot ve sülfür içermesi, yüksek enerjili C-N, H-N ve C-S, H-S bağlarının oluşumuna neden olabilmektedir. Bu bağlar, C=O ve O=H bağlarına göre daha fazla enerjiye sahiptir (Tripathi et al., 2016).

Biyokütlenin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin, biyokütleyi oluşturan temel bileşenlerdir ve bulunma yüzdeleri biyokütle türüne bağlıdır. Örneğin yumuşak ahşap, tipik olarak %42 selüloz, %27 hemiselüloz, %28 lignin ve %3 organik ekstraktif maddelerden oluşurken sert ahşap %45 selüloz, %30 hemiselüloz, %20 lignin ve %5 organik ekstraktif maddelerden oluşmaktadır (Chen et al., 2015).



Şekil 2.1 Biyokütle hücre duvarı yapısı ve liginoselülozik biyokütle bileşimi (Tumuluru et al., 2011)

2.1.1.1 Selüloz

Selüloz, doğrusal 1,4-D-glukopiranoz molekül zincirlerinin birleşerek oluşturduğu glikoz polimeridir. Yoğun paketler halindeki selüloz moleküllerinin hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetleri ile birleşmesi, selüloza kristal bir yapı kazandırmaktadır. Bu kristalin mikro-fibril yapısı selülozun, hemiselülozdan daha fazla termal bozunmaya karşı dayanıklı olmasını sağlamaktadır (Lehmann ve Joseph, 2009).

Her bir monomerdeki üç hidroksil grubu, birbirleri ile etkileşime girerek selüloza kristal yapı ve mekanik mukavemet ile kimyasal kararlılık gibi

özelliklerini veren molekül içi ve moleküllerarası hidrojen bağları oluşturabilmektedir (Yu et al., 2017). Hidroksil grubu, ham biyokütlenin nem çekme özelliğine sahip olmasına sebep olan hidrojen bağlarını oluşturma kabiliyetini arttırmaktadır. Selüloz zincirleri arasında boşluklar selülozun nemçeker davranışını artırıp biyokütlenin şişmesine sebep olmaktadır (Nhuchhen et al., 2014).

2.1.1.2 Hemiselüloz

Hemiselüloz, hücre duvarında selüloz ile birlikte yer alan kompleks polisakkarit olmasına karşın seyreltik alkalide çözünebilen, odunsu ve otsu bitkilerin değişik türlerinde farklı şekillenen dallanmış bir yapıya sahiptir. Genel formülü ($C_5H_8O_4$) olup, 50-100 monomer birimi ve şeker kalıntıları taşırlar (Baykan, 2011). Hemiselülozların kimyasal ve ısı kararlılığı, kristal yapısının olmaması ve düşük polimerizasyon derecesine sahip olması nedeniyle selülozdan daha düşüktür. Hemiselüloz, heksozlardan (D-glikoz, D-mannoz ve D-galaktoz), pentozlardan (D-ksiloz, L-arabinoz ve D-arabinoz) ve deoksilenheksozlardan (L-ramnoz) veya 6-deoksi-L-mannozdan oluşturulmuş çok sayıda heteropolisakarittir. En bol bulunan türü ksilandır. Sert odunsuların ksilan içeriği zengindir ve az miktarda glukomannan içermektedir. Yumuşak odunsular ise glukomannanlar açısından zengin olmasının yanı sıra az miktarda ksilan içermektedir (Lehmann ve Joseph, 2009).

Hemiselüloz, çoğunlukla asetil ve metil gruplardan oluşmaktadır. Bu gruplar, düşük sıcaklıkta termal prosesler esnasında CO_2 ve CO gibi hafif uçucu gazların açığa çıkmasına neden olmaktadır (Nhuchhen et al., 2014).

2.1.1.3 Lignin

Lignin, lignoselülozik biyokütlenin karbonhidrat olmayan en büyük fraksiyonudur ve p-coumaryl alkol, koniferil alkol ve sinapyl alkol gibi aromatik alkollerden oluşmaktadır. Lignin, amorf bir yapıya sahiptir (Lehmann ve Joseph, 2009). Fiziksel olarak, selüloz mikrofibrillerinin boş alanları ligninle doldurulmuş ve hemiselülozla kaplanmış haldedir. Lignin, hücre duvarında hemiselüloz ve

selüloz arasında bağlayıcı bir rol oynamaktadır. Hemisellüloz, selülozla hidrojen bağları ile bağlı iken lignin ile ester bağları vasıtasıyla kovalent olarak bağlıdır (Yu et al., 2017).

Lignin ağırlıklı olarak C-O-C veya C-C şeklinde bağlardan oluşan üç boyutlu bir polimerdir. Bitki hücre duvarında ligninin görevi selüloz ve diğer karbohidratlar ile birlikte hücre duvarında yüksek direnç ve dayanıklılığa sahip bir doku oluşturmaktır. Lignin yumuşak odunlarda, sert odunlarda ve çimlerde bulunabilir. Lignin yapısında bulunan çeşitli oksijenli fonksiyonel grupların, farklı sıcaklıklarda meydana gelen farklı ısı kararlılıklarına sahip olmasından dolayı geniş bir sıcaklık aralığında ısı olarak parçalanması gerçekleşmektedir. Ligninin termal stabilizasyonu 100-900 °C arasında gerçekleşmektedir. Böylece, biyokömürleştirme prosesinde, lignin yapısı daha az bozunduğu için katı ürünün lignin içeriği yüksektir (Nhuchhen et al., 2014).

2.1.1.4 Ekstraktifler

Biyokütlenin yapısında aynı zamanda "ekstraktif" olarak bilinen, diğer organik bileşikler bulunmaktadır. Ekstraktifler, reçineler, yağlar ve yağ asitleri, fenolikler ve fitosterollerini içermektedir. Ekstraktifler, sırasıyla suda veya organik çözücülerde çözünür olup olmamalarına bağlı olarak, hidrofilik veya lipofilik olarak sınıflandırılmaktadır (Lehmann ve Joseph, 2009).

2.1.2 Biyokütlenin yakıt olarak kullanım kısıtları

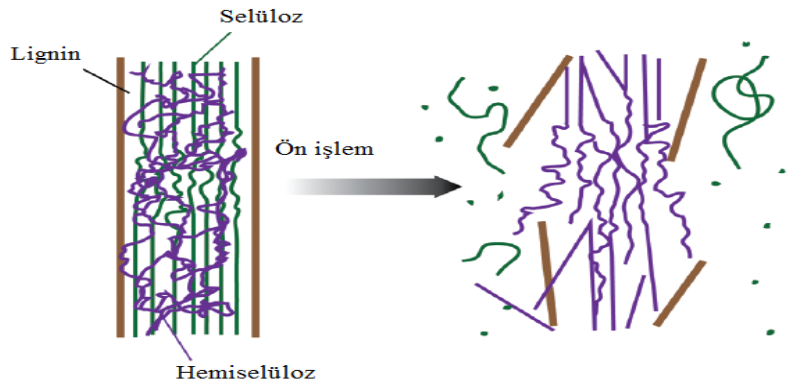
Ham biyokütle, fosil yakıt kaynakları ile karşılaştırıldığında, düşük yığın yoğunluğu, yüksek nem içeriği, hidrofilik yapısı ve düşük ısı değere sahip olmasından dolayı enerji üretme amaçlı büyük ölçekte kullanımının zor olduğu bilinmektedir. Biyokütle, fosil yakıtlara kıyasla daha düşük enerji yoğunluklu olduğu için büyük hacimlerde bulunmaktadır. Bundan dolayı, termokimyasal ve biyokimyasal dönüşüm tesislerinde kullanımı esnasında depolama, nakliye ve besleme ile ilgili problemler yaşanmaktadır. Ham biyokütlenin yüksek nem içeriğine sahip olması, prosesin verimliliğini düşürdüğü ve yakıt üretim

maliyetlerini arttırdığı için biyokütlenin yakıt olarak kullanımında en önemli sorunlardan birisi olarak görülmektedir (Tumuluru et al., 2011).

Geleneksel biyoyakıtların sorunları; düşük nem içeriğine, yüksek enerji yoğunluğuna, homojen boyut ve şekle sahip peletlerin kullanımı ile tamamen azaltılabilmekte, hatta önlenebilmektedir (Oberberger ve Thek, 2010).

Biyokütlenin düşük enerji yoğunluğuna sahip olması, işlenmesini ve taşınmasını zorlaştırmaktadır. Biyokütlenin lifli yapısından ötürü, özellikle büyük ölçekli kazanlar gibi pulverize sistemlerde kömür ile birlikte kullanıldığı zaman biyokütle parçacık boyutunun daha küçük parçacık boyutlarına indirilmesi zor olmaktadır. Bazı biyokütlelerin yüksek kül içeriğine sahip olması, özellikle yanma odasındaki su borusunun yüzeyinde kirlenme problemine sebep olmasının yanı sıra reaktör içindeki yatak malzemesinin topaklanmasına da (aglomerasyon) yol açmaktadır (Wannapeera et al., 2011).

Biyokütlenin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin yapılarının kırılması için ön işlemler uygulanır. Ön işlem, amonyak lifi patlaması, biyokömürleştirme ve buhar patlaması gibi kimyasal, ısı ve mekanik bir süreç olabilmektedir. Bu ön işlem yöntemleri, biyokütlenin amorf ve kristal bölgelerini değiştirmenin yanı sıra biyokütlenin yapısal ve kimyasal bileşiminde de önemli değişiklikler meydana gelmesine yardımcı olmaktadır. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, ön işlem sayesinde yapısı bozulan biyokütlenin dönüşüm yöntemlerinde kullanımı kolaylaşmaktadır (Tumuluru et al., 2011).



Şekil 2.2 Lignoselülozik biyokütle üzerinde ön işlemin etkisi

2.1.3 Biyokütle dönüşüm yöntemleri

Biyokütle birçok teknoloji ve proses seçenekleri ile faydalı enerji şekillerine dönüştürülebilmektedir. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi, termokimyasal, biyokimyasal ve fizikokimyasal olmak üzere üç temel yöntem kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

- Termokimyasal dönüşüm yöntemleri, direkt yakma, piroliz, gazlaştırma, biyokömürleştirme ve sıvılaştırma proseslerini içermektedir.
- Biyokimyasal dönüşüm yöntemleri, anaerobik fermentasyon ve alkol fermentasyonu proseslerini içermektedir.
- Fizikokimyasal dönüşüm yöntemleri ise transesterifikasyon prosesini içermektedir (Koçar vd. 2010; Yılmaz ve Selim, 2013).

Biyokütlenin türü ve miktarı, dönüşüm yöntemi seçimini etkileyen faktörlerdir. Bu dönüşüm yöntemleri ile biyokütle ısı ve elektrik enerjisine, yakıta ve kimyasal maddelere dönüştürülebilmektedir (McKendry, 2002).

Biyokimyasal dönüşüm yöntemleri sayesinde biyokütle molekülleri, bakteri veya enzimler tarafından daha küçük moleküllere ayrılmaktadır. Proses sonucunda, fermente gübrenin yanı sıra metan ve karbondioksit içeriği yüksek biyogaz elde edilmektedir. Bu işlem, termokimyasal dönüştürme işleminden çok daha yavaş ancak daha az enerji tüketimi gerektirir (Basu, 2010).

Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri yakma, gazlaştırma, piroliz ve biyokömürleştirme proseslerini kapsamaktadır. Yakma, hava/oksijen ortamında biyokütlenin organik içeriğinin %100 oksidasyonu anlamına gelmektedir. Gazlaştırmada, %15-30 oranında oksijen kullanılarak biyokütle gaz ürüne dönüştürülmektedir. Piroliz prosesinde ise, oksijensiz ortamda biyokütle içeriğindeki organik madde ısı yardımıyla bozunarak katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmektedir. Biyokömürleştirme prosesi oksijensiz ortamda düşük sıcaklıklarda biyokütlenin karbon içeriği yüksek katı bir ürüne dönüşmesini sağlamaktadır (Dahlquist, 2013).

2.2 Biyokömürleştirme Prosesi

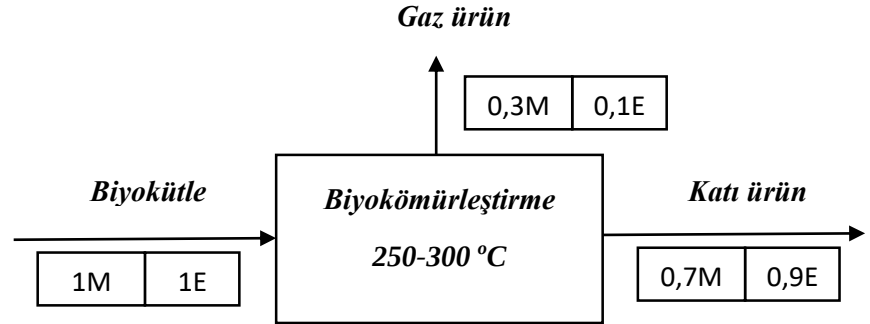
Biyokömürleştirme, oksijensiz ortamda 200-300 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen, biyokütlenin yapısının ısı olarak bozulduğu ve sonucunda esas olarak biyokömür elde edilen termokimyasal bir dönüşüm yöntemidir (van der Stelt et al., 2011). Biyokömürleştirme çalışmaları ilk kez 1930 yılında Fransız araştırmacılar tarafından, gazlaştırma prosesinde kullanmak için odunsu biyokütlelerden biyoyakıt üretimi çalışmaları ile başlamıştır. Daha sonra metalurjik uygulamalarda, odunsu biyokütlelerden elde edilen biyokömür indirgen madde olarak kullanılmıştır. 1980'li yıllarda biyokömürün yakıt olarak kullanıldığı tesisler kurulduktan sonra, 1990 yılından itibaren bu tesislere olan ilgi azalmıştır. Son yıllarda biyokömürleştirme prosesi tekrar dikkat çekmeye başlamıştır. Günümüzde ise biyokütlenin gazlaştırma ve birlikte yakma sistemlerinde kullanılabilmesi için, biyokütlenin yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi aşamasında ön işlem olarak kullanılmaktadır (Bergman et al., 2005).

Biyokömürleştirme, biyokütlenin bu özelliklerini geliştirebilen ve yakıt olarak kullanımı esnasında yaşanan problemlere bazı çözümler sunan bir teknolojidir. Biyokömürleştirme, biyokütlenin daha kaliteli ve daha cazip bir biyoyakıt haline getirilmesi için kullanılan bir ısıll ön işlem teknolojisidir. Bu prosesin temel ilkesi, nihai katı üründen oksijenin uzaklaştırılmasıdır. Orijinal biyokütleye kıyasla, biyokömür daha düşük bir O/C oranına sahiptir (van der Stelt et al., 2011). Ek olarak; biyokömürleştirme prosesi, biyokütlenin öğütülmesi için gerekli enerji tüketiminin ve maliyetinin düşmesini sağlamaktadır. Biyokütlenin yakıt özelliklerinin kömüre benzemesini sağlayarak piroliz, gazlaştırma ve birlikte yakma proseslerinde biyokütlenin yakıt olarak kullanımını kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, piroliz prosesi öncesinde biyokütle biyokömürleştirme prosesine tabi tutulursa, üretilen biyoyağın yüksek asiditesinden sorumlu bileşiklerin ortadan kaldırılması sağlanmaktadır (Medic et al., 2012).

Proses sonucunda, koyu renkli katı bir ürünün yanı sıra yoğunlaşabilen ürünler ve yoğunlaşamayan gazlar (CO_2 , CO ve CH_4) üretilmektedir (Tumulu et al., 2011). Biyokömürleştirme prosesinde; lignoselülozik biyokütle yaklaşık %70-90 katı, %6-35 sıvı ve %1-10 gaz ürüne dönüşmektedir. Proses esnasında oluşan

sıvı fraksiyon öncelikle su, asitler, metanol, furfural, hidroksiaseton ve fenolden oluşmaktadır. Su buharı, hemiselülozun bozunduğu dehidrasyon reaksiyonunun bir sonucu olarak oluşmaktadır. Ham maddenin içeriğindeki ksilan, asetik asit oluşumuna yol açarken, glucomannan ise formik asit oluşumuna neden olmaktadır. Reaksiyon esnasında suyun varlığının, depolimerizasyon reaksiyonları için yararlı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, asitlerin varlığı, selülozun bozunma derecesini artırabilmektedir (Ciolkosz and Wallace, 2011).

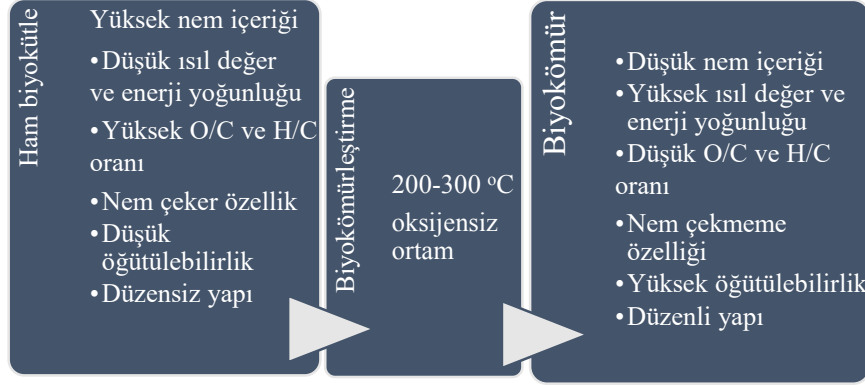
Yapılan bir çalışmada; söğütün biyokömürleştirilmesi sonucunda oluşan sıvı ürün içeriği incelenmiştir. Esas olarak, asetik asit ve suyun yanı sıra az miktarda metanol, formik asit, laktik asit, furfural, hidroksil aseton ve fenol içerdiği belirlenmiştir. Proses sonucu oluşan gaz ürün ise çoğunlukla karbondioksit ve karbonmonoksit içermektedir. Karbondioksit oluşumu, söğütün yapısındaki asit gruplarının dekarboksilasyonu ile açıklanmıştır. Bununla birlikte, karbonmonoksit oluşumu dehidrasyon veya dekarboksilasyon reaksiyonları ile açıklanamaz. Artan karbonmonoksit oluşumuna biyokömürün gözeneklerinde karbondioksit ve buharın artan sıcaklık ile birlikte reaksiyona girmesinin sebep olduğu rapor edilmiştir (Prins et al., 2006).



Şekil 2.3 Biyokömürleştirme prosesinin kütle ve enerji dengesi (E: enerji birimi, M: kütle birimi)
(Bergman et al., 2005)

Şekil 2.3’de biyokömürleştirme prosesinin kütle ve enerji dengesi verilmektedir. Genellikle proses sonrasında biyokütlenin %70’i katı ürün olarak kalmaktadır. Katı ürün başlangıçta biyokütlenin sahip olduğu enerjinin %90’ını içermektedir. Biyokütlenin %30’u ise gaz ürüne dönüşmektedir. Ancak gaz ürün biyokütlenin sahip olduğu enerjinin %10’unu içermektedir. Böylece biyokömürleştirme prosesiyle, kullanılan biyokütlenin enerjisi yaklaşık 1,3 kat

yoğunlaştırılırken yakıt özellikleri de iyileştirilmiş olmaktadır (Bergman et al., 2005).



Şekil 2.4 Biyokömürleşirme prosesinden sonra biyokütlenin değişen özellikleri (Chen et al., 2015)

2.2.1 Biyokömürleşirme termal bozunma mekanizması

Biyokömürleşirme proses mekanizması, biyokütlenin üç ana bileşeninden biri olan hemiselülozun reaktivitesine dayanmaktadır. Selüloz ve lignin, 200-300°C sıcaklık aralığında daha az reaktiftir (van der Stelt et al., 2011). Sıcaklık 200 °C'ye yükseltirirse, hemiselüloz bozunmaya başlamaktadır. Böylece, kütle kaybı gerçekleşmektedir (Prins et al., 2006). Hemiselüloz, uçucu maddelere ve biyokömüre dönüşmektedir. 250-260°C civarında bir sıcaklığa ulaşıldığında hemiselülozun bozunma işlemi tamamlanmaktadır. Bu sıcaklık aralığında, lignin ve selüloz hafifçe bozunmaya başlamaktadır. Ancak bu durum önemli bir kütle kaybına yol açmamaktadır (van der Stelt et al., 2011). Biyokütlenin biyokömürleştirilmesi işlemi esas olarak; ön ısıtma, ön kurtma, kurutma, biyokömürleşme ve soğutma olmak üzere beş adımda gerçekleşmektedir.

Ön ısıtma: Biyokütle reaktöre konulduktan sonra kuruma aşamasına gelene kadar ısıtılır. Bu aşamada sıcaklık artarken, biyokütlenin içerisindeki nem buharlaşmaya başlamaktadır.

Ön kurutma: Sıcaklık 100 °C olduğu zaman, proses sıcaklığı bir müddet sabit kalarak biyokütlenin nemi uzaklaştırılmaktadır.

Kurutma: Biyokütlenin sıcaklığı 200 °C' ye yükseltilirken biyokütle yapısındaki parçacıklar, kütle ve ısı transferine karşı direnç gösterirken fiziksel olarak bağlı su serbest bırakılır. Bu aşamada; hafif fraksiyonlar buharlaştıkça kütle kaybı meydana gelmektedir.

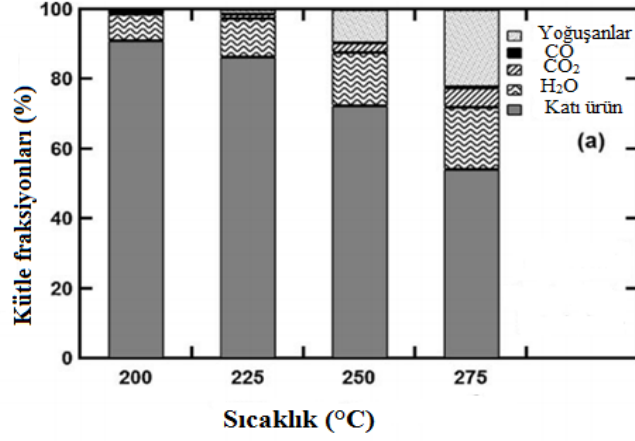
Biyokömürleşme: Bu aşamada; sıcaklık 200 °C' ye ulaştığında biyokömürleşme başlamaktadır. İstenilen sıcaklığa ulaşp tekrar 200 °C' ye kadar soğuduğu zaman sona etmektedir. Kütle kaybının büyük bir kısmı bu aşamada gerçekleşmektedir.

Soğutma: Biyokömür haline getirilmiş katı ürün, 200 C'den oda sıcaklığına kadar soğutulur (Bergman et al., 2005).

2.2.2 Biyokömürleştirme prosesini etkileyen parametreler

2.2.2.1 Sıcaklık

Sıcaklık, biyokömürleştirme prosesinde elde edilen ürün kalitesini belirleyen en önemli parametredir. Katı ürün verimi sıcaklığa bağlı olmasının yanı sıra yüksek sıcaklık ve uzun bekletme süresi ile azalmaktadır (Nhuchhen et al., 2014). Yapılan bir çalışmada; kurşun ağacı farklı sıcaklıklarda ve bekletme sürelerinde biyokömürleştirme prosesine tabi tutulmuştur. Sıcaklık ve bekletme süresindeki artış ile katı ürünün karbon içeriği ve ısı değeri önemli derecede arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık 200 °C'den 275 °C'ye artırıldığı zaman, katı ürün veriminin %91.1'den %54.3'e düştüğü belirlenmiştir. Kurşun ağacı biyokömürünün enerji yoğunluğu, 30 dakikalık bir bekletme süresinde 200 °C'de 1.03 iken sıcaklık 275 °C'ye artırıldığı zaman 1.12'ye yükselmiştir (Wannapeera et al., 2011).



Şekil 2.5 Kurşun ağacının ürün dağılımında, biyokömürleştirme sıcaklığının etkisi (bekletme süresi 30 dakika, ısıtma hızı 10 °C/dakika) (Wannapeera et al., 2011)

Uçucular, yoğunlaşabilir ve yoğunlaşamayan uçucu maddelerden oluşmaktadır. Asetik asit ve su, yoğunlaşabilen başlıca uçuculardır. Bu ürünler hemiselülozun parçalanması ile oluşmaktadır. Yoğunlaşmayan uçucular ise ağırlıklı olarak karbondioksit ve karbonmonoksittir. Bu uçucu maddeler, sıcaklık artışı ile artmaktadır (van der Stelt et al., 2011).

Biyokömürleştirme sıcaklığı arttıkça biyokömürün elementel karbon içeriği artarken hidrojen ve oksijen içeriği azalmaktadır. Bu durum, H/C ve O/C oranlarının düşmesine sebep olmaktadır. Isıl değer (HHV) ise, sıcaklıktaki artış ile önemli derecede artmaktadır (Phanphanich and Mani, 2011). Biyokömürleştirme, katı ürünün atomik O/C oranını yaklaşık 0,70-0,60 arasında azaltmaktadır. Bu düşüş daha yüksek reaksiyon sıcaklığında ve uzun bekletme süresinde daha fazla olmaktadır (Prins et al., 2006).

2.2.2.2 Bekletme süresi

Isılı bir ön işlem olan biyokömürleştirme, biyokütle içeriğindeki suyun, hemiselüloz içeriğindeki asidik gruplarının veya hemiselülozun tamamının, selüloz ve ligninin bir kısmının bozunmasına neden olarak uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Biyokömürleştirme sırasında, lignoselülozik malzemeler, uygulanan sıcaklık ve bekletme süresine bağlı olarak farklı derecelerde ayrışmaktadır. Bekletme süresi, 275 °C'ye kadar biyokütle bileşimi üzerinde

önemli bir etkiye sahip değil iken, 300 °C'de, selülozun şiddetli parçalanması nedeniyle önemi artmaktadır (Rajnaia et al., 2017).

Biyokömürleştirme prosesinde; bekletme süresinin veya sıcaklığın artırılması, uçucu madde ve hidrojen içeriğinin, öğütme için gerekli olan enerji tüketiminin, kütle ve enerji veriminin, selüloz ve hemiselüloz içeriğinin azalmasına sebep olurken ısı değeri, biyokütlenin nem çekme özelliğini ve karbon içeriğini iyileştirmektedir (Strandberg, 2015).

Mısır sapının biyokömürleştirildiği bir çalışmada; sıcaklık ve bekletme süresi arttıkça katı ürün veriminde düşüş, sıvı ve gaz ürün veriminde artış olduğu gözlenmiştir. Katı ürün kütlelerinde gerçekleşen kayıp, numunelerin nem içeriğine bakılmaksızın 250 ile 300 °C arasında daha belirgin olarak gerçekleşmektedir. Mısır sapı ile yapılan denemelerde katı ürün verimi, 300 °C'de bekletme süresi 10 dakikadan 30 dakikaya yükseltirse %58'den %53.9'a düşmektedir. Bekletme süresi 30 dakikada sabit tutulup sıcaklık 300 °C'den 250 °C'ye düşürüldüğü zaman katı ürün veriminin %53.9'dan %84.4'e yükseldiği gözlemlenmiştir (Medic, 2012).

2.2.2.3 Parçacık boyutu

Sıcaklık ve bekletme süresinin yanı sıra, biyokömürleştirme için diğer önemli bir parametre ise parçacık boyutudur. Minimum bekletme süresinde prosesin gerçekleşmesi için reaksiyon hızına ek olarak partiküller arası ısı transfer oranının hızlı olması gerekmektedir. Bu, katı ham maddenin sıcaklığı ile reaktör sıcaklığının aynı olması gerektiği anlamına gelmektedir (Prins, 2006).

Parçacık boyutunun arttırılması, talaşın daha fazla kütle kaybına uğramasına ve reaktörde kalan biyokömürün kütlelerinin artmasına yol açmaktadır. Biyokömürleştirme esnasında; parçacık boyutu, reaksiyon ara ürünlerinin karşılaştığı değişen koşullardan dolayı önemli bir parametredir. Enerji ve kütle verimleri, biyokütle parçacıklarının uzunluk-çap oranı ile artmaktadır (Wang et al., 2017). Yapılan çalışmada, sıcaklık 240 °C'den 300 °C'ye arttıkça 0.25-0.5, 0.5-1.0 ve 1.0-2.0 mm parçacık boyutuna sahip talaşların katı ürün verimi sırasıyla

%73, %77 ve %78'den %28, %29 ve %31'e düştüğü belirlenmiştir. Sıcaklık 300 °C'de iken 0.5-1.0 mm talaşın kütle kaybı eğrisinin, 0.25-0.5 mm talaşın kütle kaybı eğrisine çok daha yakın olduğu belirlenmiştir. Bu durum, biyokömürleştirme prosesinin parçacık boyutundan etkilendiğini göstermektedir. Sıcaklık 240 °C'den 300 °C'ye yükseldiğinde, 0.5-1.0 mm parçacık boyutu için kütle kaybı %14.2'den %27.6'ya yükselmektedir (Wang et al., 2017).

Kütle kaybı üzerinde değişik parametrelerin etkisi olmakla birlikte, en önemli parametre sıcaklıktır. Bekletme süresi ve parçacık boyutu diğer önemli parametrelerdir (Bridgeman et al., 2010). Genellikle, biyokütlenin parçacık boyutundaki azalma yığın yoğunluğunu ve parçacık yoğunluğunu artırmaktadır. Bunun nedeni, öğütme işleminden sonra oluşan parçacıklar arası ve parçacık içi boşlukların azalmasıdır (Phanphanich ve Mani, 2011).

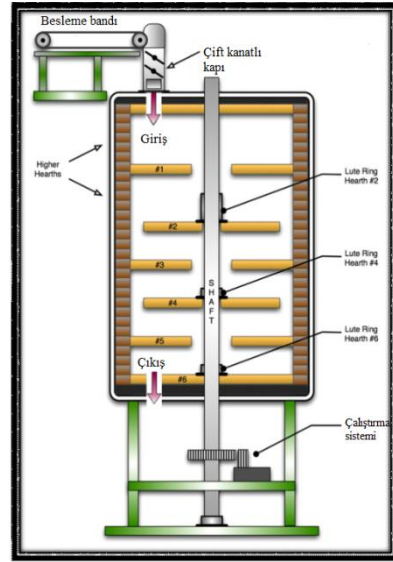
2.2.2.4 Reaktör tipi

Biyokömürleştirme reaktörleri, ısı transferi göz önüne alınarak doğrudan ısıtılmalı ve dolaylı ısıtılmalı reaktörler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Hareketli yataklı, döner tamburlu, çok katmanlı fırın reaktörler (MHF), Torbed reaktörler, vidalı ve döner tamburlu mikrodalga reaktörler gibi en yaygın reaktörler, bu iki kategoriden birine girmektedir. Biyokütle hareketleri, çalışma ortamları ve ısı transfer mekanizması biyokömürleştirme reaktörlerinin ayırt edici özelliklerindendir (Nhuchhen, 2016). Biyokömürleştirme için uygun reaktörün doğru seçimi, her reaktör tipinin ayrı özelliklere sahip olması ve tüm biyokütle tiplerinin farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasından dolayı eşit derecede işlenememesi nedeniyle çok önemlidir (Medic, 2012).

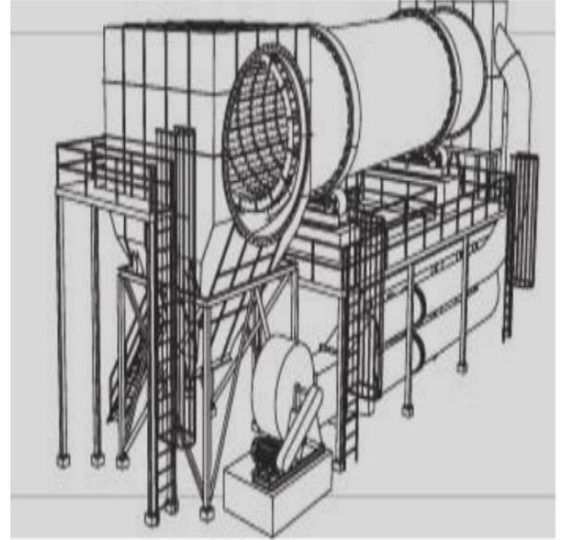
Hareketli yataklı reaktörler, dikey veya yatay olabilmektedir. Avantajları; işletiminin basit olmasının yanı sıra kompakt tasarıma ve yüksek doldurma oranına sahip olmasıdır. Doğrudan veya dolaylı olarak ısıtılabilir. Reaktörün doğrudan ısıtılması durumunda, kısa bekletme sürelerinde dönüşüm sağlanarak çok yüksek ısı transfer katsayıları elde edilebilmektedir. Düşey reaktörlerde basınç düşmesi önemlidir (Medic, 2012).

Döner tamburlu reaktörlerde, biyokütle dolaylı olarak ısıtılarak inert gaz ortamında döndürülmektedir. Bu reaktörlerde ısı daha sıcak olan tambur duvarından biyokütle parçacıklarına aktarılır. Bu tip reaktörün iki önemli avantajı vardır. Birincisi, ısıtma ortamının oksijensiz olmasının gerekmemesidir. İkincisi ise, serbest bırakılan uçucular, içinden geçen gazla seyreltilmemektedir. Bundan dolayı, uçucular reaktörün termal yükünün tamamlanması için yakılabilmektedir. Bu reaktörlerde, reaktör çeperinden biyokütle parçacıklarına ısı aktarımı kontrol faktörüdür (Acharya, 2013).

Çok katmanlı fırın reaktörler (MHF), birçok katmandan oluşan sürekli bir reaktördür. Her katmanda, biyokömürleştirme işleminin tek bir safhası gerçekleşmektedir. Katmanların üstünde sıcaklık 220 °C'den 300 °C'ye kademeli olarak yükselmektedir. Biyokütle, reaktörün üst tarafından yatay bir plakaya girer ve mekanik olarak içeriye doğru itilir. Daha sonra biyokütle, mekanik olarak dışa itildiği başka bir delikten ikinci plakaya düşmektedir. Üst reaktör katmanlarında, biyokütle ilk olarak kurur, alt tabakalarda ise biyokömürleştirme gerçekleşir. MHF reaktörü 7 ile 8 metre çapına kadar ölçeklendirilebilmektedir (Koppejan, 2012).



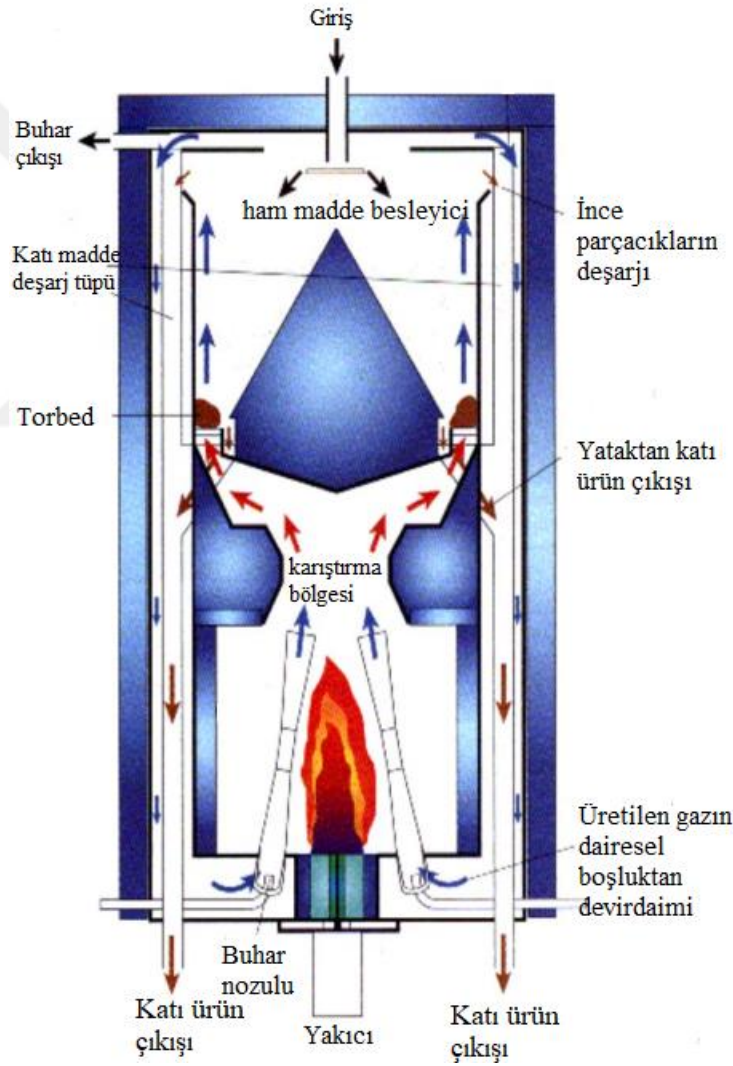
(a)



(b)

Şekil 2.6 Çok katmanlı fırın reaktör (a) ve döner tamburlu (b) biyokömürleştirme reaktörü (Eseyin, 2016)

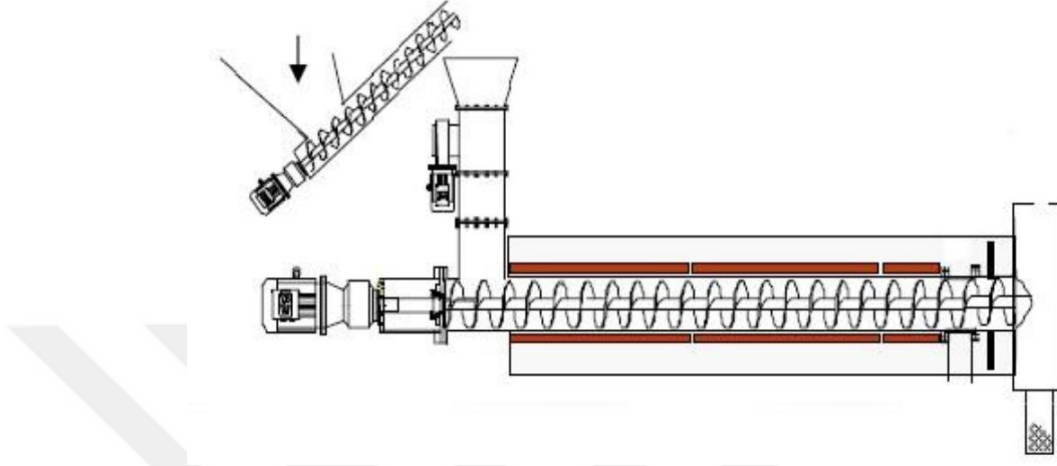
Torbed reaktörler, yanma da dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için kanıtlanmış bir teknoloji olarak kabul edilmektedir. Kesikli ve sürekli çalışan Torbed reaktörler, 5 ile 7 metre çapında tasarlanmaktadır. Bu reaktörlerde, ısı taşıyan bir madde, yatağın altından yüksek hızla (50-80 m/s) üflenir. Bu durum, reaktörün içindeki biyokütle parçacıklarının hem dikey hem de yatay bir hareketle, halka şeklinde bir girdapla hızla ısınmasına sebep olmaktadır. Bu yoğun ısı transferi, biyokütlenin yaklaşık 80 saniye gibi kısa bekleme süreleri ile biyokömürleşmesine yardımcı olarak reaktör boyutunun azalmasını sağlamaktadır (Koppejan, 2012).



Şekil 2.7 Torbed reaktör (Eseyin, 2016)

Vidalı reaktörler, dairesel veya dikdörtgen kesitli ve dikey, yatay veya eğik olabilir. Dönen bir vida, duvar ve biyokütle arasındaki ısı transferinin artırılması

ve aynı zamanda biyokütlenin reaktör boyunca hareket ettirilmesi için biyokütle yığınını karıştırır ve reaktör boyunca ilerletir (Dhungana et al., 2012). Vidalı reaktörler, nispeten ucuz reaktörlerdir. Farklı parçacık boyutlarına sahip biyokütlerin biyokömürleştirilmesi için uygundur (Batidzirai et al., 2013).



Şekil 2.8 Vidalı reaktör (Eseyin, 2016)

Döner tamburlu mikrodalga reaktörler, biyokütle moleküllerinin mikrodalga enerjisi ile direkt birleşmesiyle verimli iç ısıtma sağlamaktadır. Mikrodalga ışıınımı, 300 MHz ile 300 GHz frekans aralığında değişen elektromanyetik dalgaları içerir. Tipik mikrodalga fırınlar veya mikrodalga reaktörleri genellikle 2.45 GHz'de çalışmaktadır. Bu tür reaktör, biyokütle partiküllerinin harici olarak ısıtıldığı diğer direkt ısıtmalı reaktörlerden farklıdır. Diğer reaktörlerde dış kaynaktan alınan ısı, biyokütle yüzeyine iletilirken mikrodalga reaktörlerde biyokütle partikülleri içsel olarak ısıtılmaktadır. Bu tip reaktörlerde, hiçbir ısı aktarım ortamına, sıcak duvar, parçacık veya gaza ihtiyaç yoktur (Dhungana et al., 2012). Ek olarak bu reaktörlerin diğer avantajları ise, biyokütlenin tamamının eşit şekilde ve kısa sürede ısınmasını sağlamasının yanı sıra proses kontrolünün kolay olmasıdır (Medic, 2012).

2.2.3 Biyokömür özellikleri

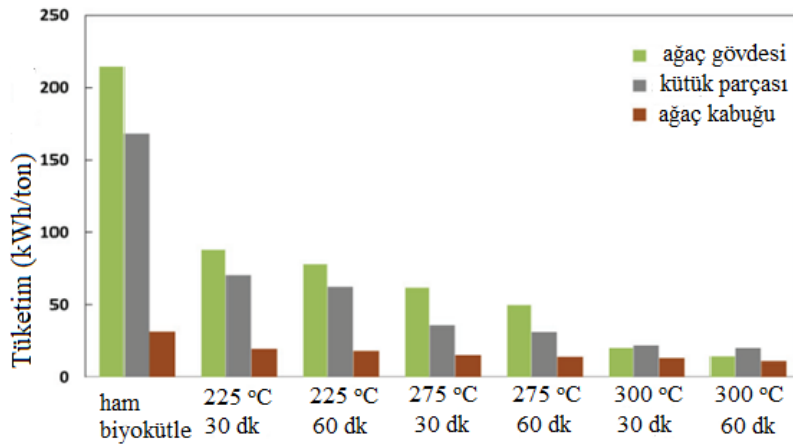
Biyokömürleştirme prosesinin esas amacı, biyokütlenin sahip olduğu enerjinin büyük bir kısmını katı ürün bünyesinde tutmaktır. Bu katı ürün

biyokömür olarak adlandırılmaktadır ve biyokütlenin orijinal enerji içeriğinin %75-95'ini içeren bir malzemedir. Biyokömür, ham biyokütleyle göre daha kolay öğütülmesinin yanı sıra nem çekmeyen bir yapıya ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Biyokömür, yanma, gazlaştırma ve yakıt üretim uygulamaları da dahil olmak üzere birçok biyoenerji uygulaması için ham biyokütleden daha iyi performans göstermektedir (Ciolkosz ve Wallace, 2011).

2.2.3.1 Öğütülebilirlik

Biyokütlenin lifli yapısından dolayı öğütülmesi zordur. Bu nedenle küçük homojen parçacıklara indirgemek zordur ve bu da düşük yanma verimliliğine neden olmaktadır. Biyokömürleştirme, biyokütle kaynaklarının öğütülebilirliğini geliştiren bir teknolojidir. Biyokömürün öğütülmesi için gerekli olan güç tüketimi, ham biyokütle ile karşılaştırıldığında %80-90 oranında azalmaktadır (Bergman et al., 2005). Biyokömürleştirme sıcaklığı ve bekletme süresi arttıkça öğütme işlemi giderek daha kolay hale gelmektedir (Gil et al., 2015).

Biyokömürleştirme proses sıcaklığı arttıkça spesifik öğütme enerjisi tüketimi doğrusal olarak azalmaktadır (van der Stelt, 2011). Buna ek olarak; proses esnasında biyokütlenin lifli yapısı, alkanlar, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler, alkoller ve diğer makromoleküllerin parçalanması nedeniyle zarar görmektedir (Chen et al., 2011).



Şekil 2.9 Ham biyokütle ve biyokömürün öğütülmesi için gerekli enerji (Wanga et al., 2017)

Kömür için en yaygın öğütülebilirlik testi; öğütücünün kapasitesinin, performansının ve enerji gereksiniminin ve öğütmeden sonra parçacık boyutu dağılımının tahmin edilmesi için kullanılan Hardgrove Öğütülebilirlik Endeksi (HGI)'dir (Bridgeman et al., 2010). Biyokütle yapısına göre öğütülebilirlik özelliği değişiklik göstermektedir. Öğütülebilirlik sonuçlarına göre, söğütün kömüre benzer öğütülebilirlik davranışı gösterebilmesi için yüksek sıcaklıklarda ve uzun bekletme sürelerinde biyokömürleştirilmesi gerekirken Miscanthus'ta benzer fiziksel değişimlerin gerçekleşmesi için 290 °C civarında sıcaklıklar ve kısa bekletme süresi yeterli olmaktadır (Bridgeman et al., 2010).

Phanphanich ve Mani (2011) tarafından yapılan bir çalışmada; ham biyokütle ile karşılaştırıldığında, 300 °C'de gerçekleştirilen biyokömürleştirme, çam cipsi biyokömürünün öğütülmesi için gerekli enerji tüketimini 10 katına kadar düşürmektedir. 300 °C sıcaklıkta biyokömürleştirilen çam cipsi için gerekli öğütme enerjisinin 24 kWh/t'a kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Biyokömürleştirme esnasında biyokömür öğütülebilirliğinin iyileştirilmesindeki öncelikli sebebin, biyokütle içeriğindeki lifli bileşiklerin parçalanmasından kaynaklanabileceği belirlenmiştir.

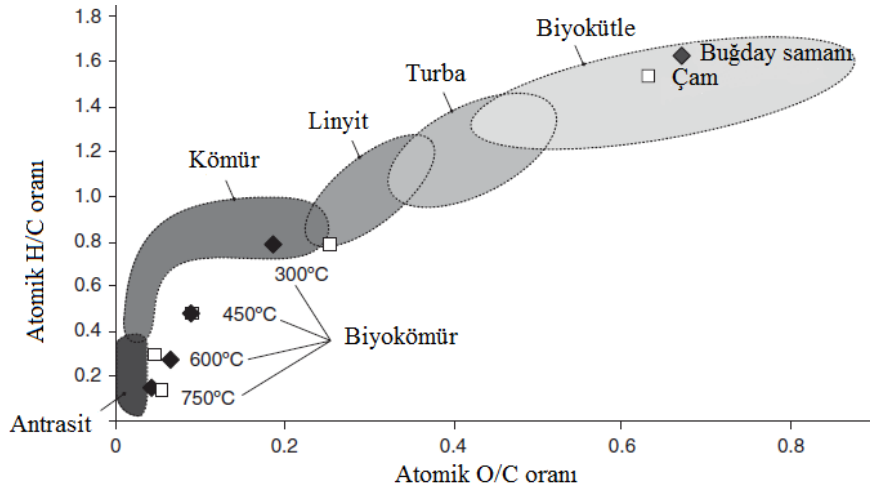
Hemiselüloz-selüloz-lignin matrisinin mekanik mukavemetinin zayıflaması, gerekli öğütme enerjisinin ve parçacık boyutunun önemli ölçüde azaltılmasını sağlamaktadır. Gazlaştırma ve pulverize yakıt brülörleri gibi sistemlerde, küçük parçacık boyutlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Daha düşük bir öğütme enerjisi, tüm enerji verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Strandberg, 2015).

2.2.3.2 Enerji yoğunluğu

Biyokömürleştirme prosesinin önemli özelliklerinden birisi, biyokütleden oksijenin uzaklaştırılmasından dolayı biyokütlenin enerji yoğunluğu yüksek katı ürüne dönüştürülmesidir (Wang et al., 2017).

Biyokömürleştirme prosesi sayesinde, düşük enerjili H-C ve O-C bağlarının içeriği azalırken yüksek enerjili C-C bağ içeriği artmaktadır. Bu nedenle, prosesin şiddeti arttıkça biyokütlenin atomik H/C ve O/C oranları düşürülerek enerji yoğunluğu artırılmaktadır (Chen et al, 2017). Bu sayede yüksek nem içeriğine ve

düşük enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle uzun mesafelere taşınması zor olan ham biyokütlenin enerji yoğunluğu artırılmış olur. Olası toz oluşumu nedeniyle, biyokömürün taşınması zordur. Bunun için, biyokömürleştirme ve peletleme/briketleme prosesleri birleştirilerek elde edilebilen peletler, taşıma için daha uygun ve daha enerji yoğunluklu bir yakıt olarak kullanılmaktadır (Strandberg, 2015). Van Krevelen diyagramı, elemental bileşimdeki farklılıklar hakkında bilgi vermektedir. Bu şekilde, kömür, linyit, turba biyokütleleri gibi tipik yakıtların bileşimi Şekil 2.10'da gösterilmektedir. Kömüre kıyasla biyokütlenin daha fazla oksijen içerdiği görülmektedir (Bruckman et al., 2016).



Şekil 2.10 Van Krevelen diyagramı

O/C ve H/C oranlarının düşük olması, duman ve su buharı oluşumu gibi termodinamik kayıplar azalırken, karbon içeriğinin ve ısı değerin arttığının göstergesidir (Phanphanich ve Mani, 2011). Biyokömürün enerji içeriği arttıkça tutuşma süresi kısalmaktadır. Bu özellikler; biyokömürü, kömüre benzer hale getirerek kömür için tasarlanmış mevcut ekipmanlarda bile en az verim kaybıyla yakılmasını ve gazlaştırılmasını sağlamaktadır (Peduzzi, 2014).

2.2.3.3 Hidrofobisite

Biyokütle, nemin hücre duvarı içerisine absorplanması ve hücre duvarı bileşenlerinin hidroksil gruplarına hidrojen bağı ile bağlanmasından dolayı hidrofilik yapıya sahiptir. Biyokömürleştirme esnasında, hidroksil grupları

dehidrasyon yoluyla kısmen tahrip edilmektedir. Bu durum, hidrojen bağının oluşumunu engelleyerek biyokömürü hidrofobik hale getirmektedir (Chen, 2015).

Denge nem içeriği (EMC), hidrofobiklik için bir gösterge olarak kullanılmaktadır. Biyokütlenin oksijen içeriği düştükçe, H₂O ile H-bağları oluşturma olasılığı düşecektir. Biyokömürleştirme prosesi sayesinde biyokütlenin lifli yapısının zarar görmesinden dolayı biyokütlerdeki gözeneklerin yüzeyine H₂O'nun tutunması zorlaşmaktadır. Böylece, denge nem içeriği, sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bununla birlikte, biyokütle biyokömürleştirme prosesinden sonra hidrofobik hale gelmektedir (Chen et al., 2015).

Ham biyokütle, hidrofilik yapısı nedeniyle bir süre depolandığı takdirde nemi tekrar absorplayarak çürümektedir. Biyokömürün denge nem içeriği, biyokömürleştirme prosesi şiddetine bağlıdır ve genellikle %1 ile %6 arasında değişmektedir. Sonuç olarak, biyokömürün ham biyokütleye göre raf ömrü daha uzundur (Ren et al., 2017).

2.2.3.4 Yanma özellikleri

Biyokömür, yakma prosesi için katı bir yakıt olarak kullanıldığında, tutuşma ve tükenme gibi yakıt reaktivitesinin tanınması önemlidir. Bu yakıt özellikleri biyokömürün nem içeriği ile ilişkilidir (Chen et al., 2017). Kömürün ve biyokütlenin enerji yoğunluğunun farklı olması, düşük yanma hızı ve düşük alev sıcaklığı nedeniyle biyokütlenin kömür ile birlikte yanması zordur. Aynı zamanda, akışkanlığın zayıf olması ek sorun yaratırken mevcut kazan ünitelerinin ısı verimliliğini ve kapasitesini düşürmektedir (Phanphanich, 2011). Toz yakıtlı kazanlarda, kömür ve biyokütle birlikte yakılmadan önce önemli ölçüde öğütme işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir (Lasek et al., 2017).

Biyokömürleştirme prosesi ile etkili şekilde öğütülebilirliğin geliştirilmesi için en önemli parametre sıcaklıktır. Ancak bekletme süresi de önemli bir etkiye sahiptir. Gil ve arkadaşları (2015), kestane ağacını 280 °C'de 22 dakika bekletme süresinde biyokömürleştirdikten sonra, kömür ile birlikte yakma sisteminde kullanmışlardır. Kestane ağacı biyokömürünü, kömürle ağırlıkça %5-55 oranında

harmanlamışlardır. Kömürle harmanlanan biyokömür yüzdesi arttıkça, NO ve SO₂ emisyonlarının azaldığı belirlenmiştir (Gil et al., 2015).

Farklı iki yakıtın birlikte yakılmasında, ısı değeri, nem içeriği, kül içeriği, reaktivite ve parçacık boyutu gibi birçok faktör yanma kalitesini belirlemektedir. Odun talaşından elde edilen biyokömürün ısı değeri, kömürün ısı değerine yakındır. Kömürün kül içeriği %10-20 ve uçucu madde içeriği %10-12 aralığında değişmektedir. Kömür ile karşılaştırıldığında biyokömür, daha az kül içeriğine sahip olmasının yanı sıra daha yüksek uçucu madde içerdiği için yüksek bir reaktiviteye sahiptir. Biyokütle içeriğindeki uçucu maddenin buharlaşması nedeniyle yakıt parçacıklarının iç yüzey alanının önemli ölçüde artması, yakıtın reaktivitesinin artmasına neden olmaktadır. Bu durum, pülverize kömür brülörlerinde daha kısa ve daha yoğun alevlere neden olmaktadır (Koppejan, 2012). Biyokömürün, uçucu madde içeriğinin düşük olması nedeniyle yanma esnasında daha az duman oluşmasının yanı sıra düşük neme sahip olmasından dolayı da tutuşması daha kolaydır (Ren et al., 2017).

Yapılan bir çalışmada, farklı biyokütle kaynakları laboratuvar ölçekli elektrikle ısıtılan tüp fırında 1200 °C’de yakıldıktan sonra karbon, kükürt ve azot oksit emisyonları gözlemlenmiştir. Genel olarak, ham biyokütlenin ve biyokömürlerin kükürt oranının az olmasından dolayı tipik bir alt-bitümlü kömürden daha düşük SO₂ emisyonunun üretildiği belirlenmiştir. Yanan biyokütleden kaynaklanan emisyonlar karbon oksitler dışında, kükürt oksitler (esas olarak SO₂) ile azot oksitleri (çoğunlukla NO ve NO₂) içermektedir. Biyokömürleştirme sonrasında biyokütlenin karbon içeriğinin artmasından dolayı, biyokömürün yanması sonucunda oluşan CO₂ emisyonları genelde biyokütleden daha yüksektir (Ren et al., 2017).

2.2.3.5 Gazlaştırma özellikleri

Biyokömürün yakıt olarak gazlaştırma sistemlerinde kullanılması, işletme açısından olumlu etkiler yaratmaktadır. Biyokömürün gazlaştırma prosesinde kullanılması sentez gazı veriminde artışa ve tarın asit içeriğinde azalmaya neden olmasının yanı sıra depolama ve taşıma maliyetlerinin de düşmesini

sağlamaktadır. 290-320 °C aralığındaki gerçekleştirilen biyokömürleştirme, H₂S ve NH₃ gibi bazı küçük kirleticilerin salınımını artırsa da, elde edilen biyokömürler oksijen ortamında gerçekleştirilen gazlaştırma prosesinde kullanıldığında sistem performansını geliştirmektedir (Recari et al., 2017).

Biyokömür, yanma ve gazlaştırma sistemleri için yenilenebilir bir yakıttır. Biyokömürleştirme ve gazlaştırma proseslerini birleştirmenin amacı, gazlaştırma esnasında buhar halinde üretilen ısıнын, biyokömürleştirme aşamasında kullanılmak üzere geri kazanılmasıdır (van der Stelt, 2011).

Biyokömürleştirme prosesi sayesinde biyokütlenin yakıt özellikleri iyileşmektedir. Bunun sonucunda; ham madde olarak ham biyokütle yerine biyokömürün kullanılması, yüksek ısı değere ve düşük uçucu madde içeriğine sahip olmasından dolayı gazlaştırma verimliliğini artırmakta ve katran oluşumunu düşürmektedir. Biyokömürleştirme, biyokütlenin nem içeriğini ve O/C oranını düşürerek gazlaştırmada termodinamik kaybın azaltılmasını sağlamaktadır (Chen et al., 2015).

Fisher ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada; biyokömürleştirme prosesinin, gazlaştırma prosesi ve biyokömürün oksidasyon reaktivitesi üzerine etkisini araştırmışlardır. Termogravimetrik analiz, hem yüksek hem de düşük ısıtma hızı koşulları altında ham söğüt ve biyokömürünün gazlaştırılması sonucunda kalan katı ürünlerin (char) arasındaki O₂ ve buhar reaktivitesindeki farklılıkların incelenmesi için kullanılmıştır. Yüksek ısıtma hızı ile yapılan gazlaştırma denemelerini 900 °C'de 2 saniye bekleme süresinde ve düşük ısıtma hızı ile yapılan gazlaştırma denemelerini ise 850-1000 °C'de 30 ya da 60 dakikalık bir bekletme süresinde gerçekleştirmişlerdir. Biyokömürleştirmenin, gazlaştırma sonrası oluşan katı ürünün reaktivitesini düşürdüğünü gözlemlemişlerdir.

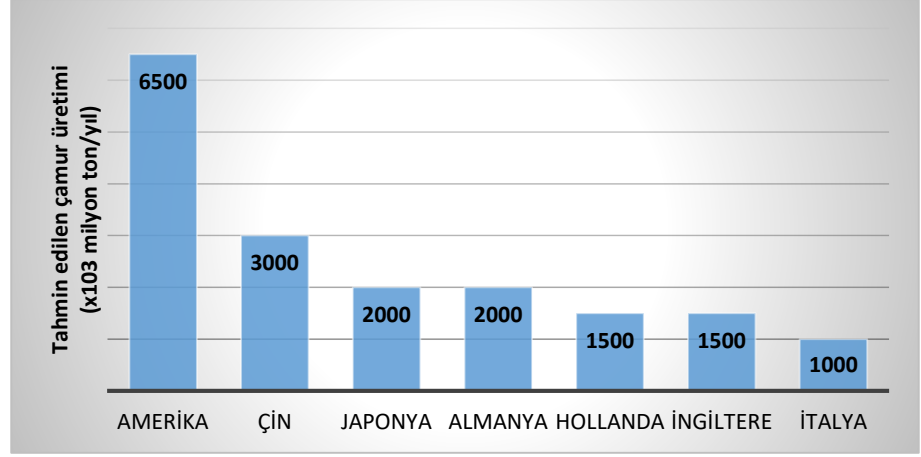
Gazlaştırma prosesinin, gazlaştırma sıcaklığı, hava fazlalık oranı, buhar ilavesi ve biyokütle besleme konumu gibi dört temel işletme parametresi vardır. Gazlaştırmada yakıt olarak ham biyokütle yerine biyokömür kullanıldığı zaman aynı çalışma koşullarında, daha düşük H₂ ve daha yüksek CO verimi elde

edilmektedir. Ayrıca, biyokömürün gazlaştırma davranışı ham biyokütleyle göre yakıt besleme konumuna daha fazla bağımlıdır. Bu durum akışkan yataklı gazlaştırıcı tasarımında önemlidir (Ku et al., 2017). Biyokömürleştirme, sürüklemeli gazlaştırma için bir ön işlem adımı olarak da kullanılmaktadır (Wannapeera, 2006).

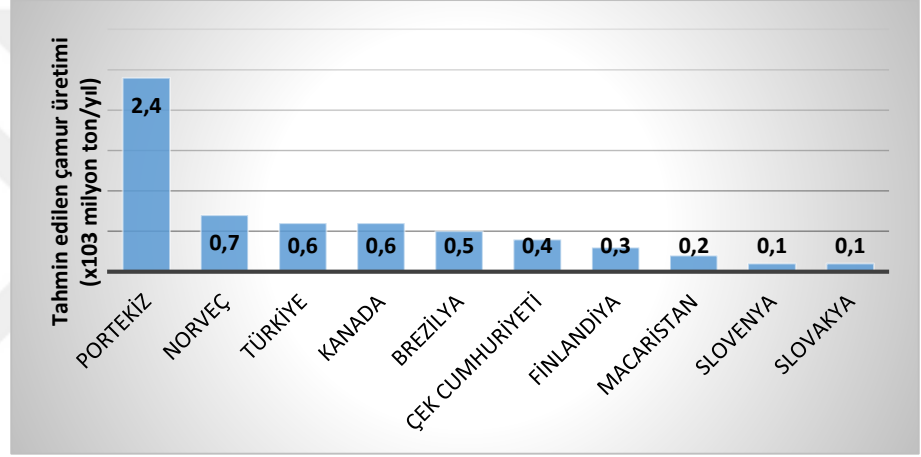
2.3 Arıtma Çamuru

Atıksu arıtımı sonucu oluşan sıvı ya da yarı katı halde, kokulu; uygulanan arıtma işlemine bağlı olarak ağırlıkça % 0.25 ile % 12 katı madde içeren atıklar arıtma çamuru olarak isimlendirilmektedir (Filibeli, 2013). Arıtma çamuru birincil, ikincil ve ileri atık su arıtma proseslerinde üretilir. Birincil arıtma çamuru, ham atıksuyun içinde taşınan ve çökebilen katı maddelerden oluşur. İkincil arıtma çamuru, biyolojik katılardan ve çökebilen katı maddelerden oluşur. İleri atıksu arıtma çamuru ise, iyi dirençli virüslerden, ağır metallere, fosfor veya azottan oluşmaktadır (Fytili and Zabaniotou, 2008).

BM-Habitat'ın istatistiklerine göre; Amerika Birleşik Devletleri' deki mevcut atıksu arıtma tesislerinde yılda 6.5 milyon ton kuru katı madde üretilmektedir. Çin ve Japonya'da ise yıllık üretilen toplam katı madde miktarının sırasıyla 3.0 ve 2.0 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (Şekil 2.11 ve Şekil 2.12). Gelişmekte olan ülkelerdeki atıksu arıtma tesisleri sayısının, yakın gelecekte artması beklenmektedir. Atıksu arıtma ve arıtma çamuru bertarafı yöntemleri ve oranları, ülkelerin ekonomik gelişme seviyesine bağlı olarak farklılık göstermektedir (Youcai ve Guangyin, 2016).



Şekil 2.11 BM-Habitat istatistiklerine göre ülkelerin tahmini arıtma çamuru üretimi

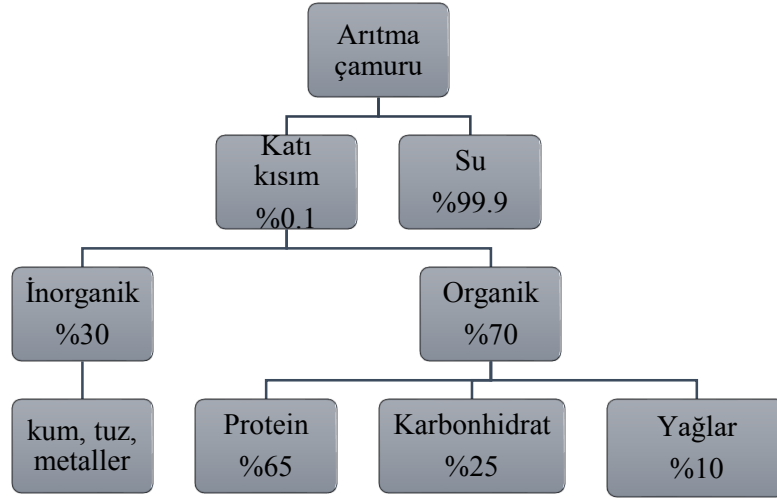


Şekil 2.12 BM-Habitat istatistiklerine göre ülkelerin tahmini arıtma çamuru üretimi (devamı)

Çizelge 2.2 Arıtma çamurunun iz element analizi (mg/kg) (Strezov and Nelson, 2009)

	Evsel arıtma çamuru	Endüstriyel arıtma çamuru
Arsenik	3.4	5.9
Bor	6	18
Antimon	2.5	4.7
Selenyum	1.6	3.8
Gümüş	7.2	16
Kadmiyum	0.91	2.6
Baryum	130	330
Berilyum	0.2	1
Kobalt	<2	430
Krom	79	94
Bakır	370	660
Lantan	17	13
Mangan	480	150
Molibden	10	22
Nikel	34	54
Kurşun	35	85
Kalay	36	130
Stronsyum	73	150
Vanadyum	16	31
İtiryum	2	6
Çinko	470	1200
Zirkonyum	43	85

Arıtma çamuru, askıda, kolloidal ve çözelti halde bulunan mineral ve organik madde içermektedir. Özellikle bakteri ve protozoa gibi canlı organizmalar, arıtma çamuru içeriğinde bol miktarda bulunan organik maddeyi besin kaynağı olarak kullanarak arıtma çamurunun bozunmasına neden olurlar (Cheremisinoff, 2002). Proteinler, polisakaritler, nükleik asitler, hümkik maddeler ve yağlar arıtma çamurunun başlıca organik bileşenleridir.



Şekil 2.13 Arıtma çamurunun bileşimi (Mara, 2004)

Atıksuyun arıtılması sürecinde, en önemli sorunlardan birisi arıtma çamurunun bertarafıdır. Atıksu arıtım derecesi ne kadar yüksekse, ele alınması gereken arıtma çamur miktarı da o kadar büyüktür. Arıtma çamurunun iyi bir şekilde bertaraf edilmesi, atıksu arıtma sisteminin en karmaşık ve pahalı işlemi olabilmektedir (Davis, 2010). Arıtma çamuru genellikle patojenik organizmalar gibi kirleticiler içerdiği için, çevre ve halk sağlığı üzerindeki etkilerini azaltacak şekilde bertaraf edilmelidir (Wang et al., 2013). Çizelge 2.3’de arıtma çamurunun elementel analizi verilmektedir.

Çizelge 2.3 Arıtma çamurunun elementel analizi (Hernández et al., 2017)

Proximate analiz (% kuru bazda)		Elementel analizi (% kuru bazda)				
Organik madde	Kül	C	H	N	S	Isıl değer (MJ/kg)
57	43	26.6	4.11	3.3	1.06	11.43

2.4 Arıtma Çamurunun Bertarafı

Çizelge 2.4 Arıtma çamurunun bertaraf edilme yöntemleri (Kacprzak et al., 2017)

Arıtma çamurunun organik dönüşümü	Tarımda kullanımı: Arıtmaya tabi tutulmuş arıtma çamuru direkt toprak iyileştirici olarak kullanılmaktadır.
	Arazi ıslahı için kullanımı: Çorak ve verimsiz arazilerin iyileştirilmesi için arıtma çamuru uygulaması yapılmaktadır.
	Kompostlama: Arıtma çamuru, toprak gübreleme için kompost

	üretiminde kullanılmaktadır.
Aritma çamurunun enerji ve yakıt dönüşümü	Termal bertaraf yöntemleri: Arıtma çamuru, biyokömürleştirme, piroliz, gazlaştırma gibi prosesler sayesinde katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülmektedir. Atık yakma tesisinde kullanımı: Arıtma çamuru ve kentsel katı atıklar birlikte yakılarak enerji elde edilmektedir. Çimento fabrikasında ek yakıt olarak kullanımı: Klineker ve yapı malzemeleri üretiminde arıtma çamurunun yakıt özelliklerinden faydalanılmaktadır.

2.4.1 Toprakta kullanımı

Arıtma çamuru, organik bileşikler, makro ve mikro besinler, eser elementler, mikroorganizmalar ve mikro kirleticilerden oluşur. Bitki yetiştiriciliği için toprağa arıtma çamurunun uygulanmasının ana nedeni; içeriğinde yüksek konsantrasyonda fosfor ve azotun yanı sıra diğer mikro ve makro besin maddelerini de bulunmasıdır. Çamurun bileşiminde bulunan azotun büyük bir kısmı organik formda iken fosfor çoğunlukla inorganik formdadır. Arıtma çamuru içeriğindeki kullanılabilir fosfor, inorganik fosfor ile karşılaştırıldığında % 25 ile % 40 arasında değişir. Arıtma çamurunun Cr, Cd, Cu, Ni, Se ve Zn gibi ağır metaller, patojenler ve düşük konsantrasyonlu antibiyotikler içermesi, gübre olarak potansiyel kullanımını sınırlayan önemli unsurlardır (Hossain et al., 2011).

Tarımsal amaçlı, organik gübrelerin ve toprak iyileştiricilerin kullanılması toprağın özelliklerinin iyileştirilmesi açısından oldukça önemlidir. Çünkü organik madde toprağın yapısını, su tutma kapasitesini, suyun sızmasını ve toprağın havalanmasını iyileştirir ve toprağın taşınmasını engeller. Buna ek olarak; azot, fosfor, potasyum gibi makro besin maddeleri ile demir, mangan, bakır, çinko gibi mikro besin maddeleri bitki büyümesine yardımcı olur. Bu organik katkılar, aynı zamanda kimyasal gübrelerin kullanımının azalmasını sağlar. Arıtma çamurundaki azot ve ağır metal konsantrasyonları, çamur yükleme oranının belirlenmesinde iki önemli parametredir. Azot limiti, tipik olarak yıllık bazda belirlenir. Ağır metal yüklemeleri, uzun vadeli ortalamalara dayanmaktadır. Azot yükleme oranı tipik olarak ticari gübreler tarafından sağlanan azot ile eşleşecek şekilde ayarlanır. Tarla bitkileri için 120 ile 245 kg / ha.y arasında değişebilirken

yem bitkileri (yonca ve çimler) için 175 ile 670 kg / ha.y arasında değişmektedir (Davis, 2010).

Biyokütlenin biyokömüre dönüştürülmesi ve toprak iyileştirici olarak kullanımı, karbonun toprakta tutulması yoluyla iklim değişikliğinin hafifletilmesinin en iyi yöntemlerinden biri olarak önerilmektedir. Biyokömürün özellikleri, biyokütle kaynağına ve proses koşullarına göre farklılık göstermektedir (Zielinska et al., 2015). Biyokömür, hava geçirgenliği, su ve besin tutma kapasitesi ve yüzey drenajı gibi toprağın fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi için tarımsal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Lua et al., 2013). Ayrıca, arıtma çamuru biyokömürünün araziye uygulanması, toprak kalitesini ve bitkilerin büyümesi için gerekli besin maddelerini artırmaktadır (Caoa and Pawłowski, 2012).

Arıtma çamurunun pH değeri nötrdür. Bu konuda yapılan çalışmada, arıtma çamurunun pirolizi sonucu üretilen biyokömürün, alkali pH'a sahip olduğu gözlenmiştir. Piroliz sıcaklığının artışı ile biyokömürün pH'ı yükselmektedir. Bununla birlikte, biyokömürün yüksek aromatik yapıya sahip olmasının pH değeri üzerinde önemli bir etkisinin olduğu bildirilmiştir (Jin et al., 2016).

Jin ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada; kurutulmuş ham arıtma çamurunu 400-600 °C aralığında değişen sıcaklıklarda piroliz işlemine tabi tutarak elde edilen biyokömürlerin özelliklerini ve içeriğindeki ağır metallerin çevreye olan etkilerini araştırmışlardır. Sıcaklık artışıyla biyokömür verimi düşerken pH, kül içeriği ve spesifik yüzey alanının arttığı belirlenmiştir. Arıtma çamurunun biyokömüre dönüştürülmesi ile H/C oranı önemli oranda azalmış ve artan sıcaklıkla biyokömür yüzeyindeki hidroksil fonksiyonel gruplarında büyük bir kayıp gözlenmiştir. Biyokömürleşen arıtma çamuru yapısında kütle kaybı gerçekleştiği için Cu, Zn, Pb, Cr, Mn ve Ni elementlerinin toplam konsantrasyonlarında artış görülmüştür.

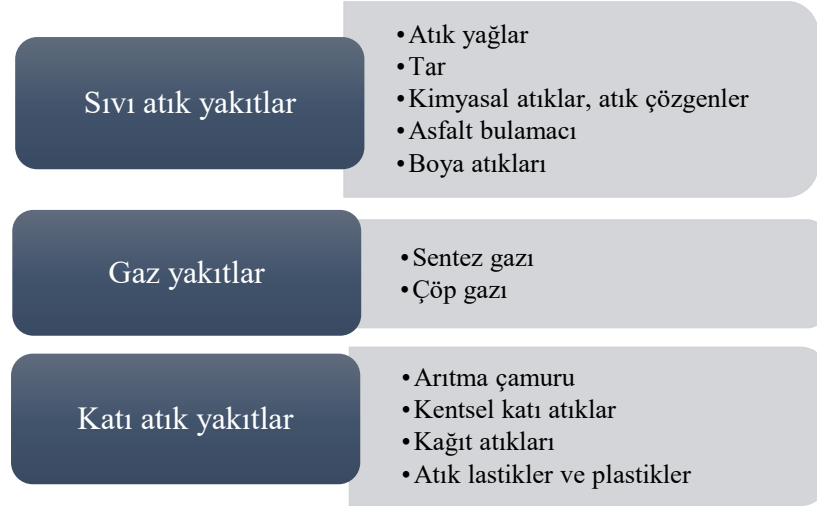
Hossain ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, düşük sıcaklıklarda (300 °C, 400 °C) üretilen arıtma çamuru biyokömürünün asidik, yüksek sıcaklıkta (700 °C) elde edilenlerin ise alkali olduğu gözlemlenmiştir. 500 °C' de, üretilen

biyokömürün pH değerinin ise neredeyse nötr (7.27) olduğu belirlenmiştir. Elektrik iletkenliğinin (EC), 500 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda yavaş yavaş arttığı ve daha yüksek sıcaklıklarda ise azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, tüm mikro besin elementi (Ca, Fe, Mg, S, Cu ve Zn) konsantrasyonlarının artan sıcaklık ile birlikte arttığı görülmüştür (Hossain et al., 2011).

Biyokömürün kimyasal bileşimi, spesifik yüzey alanı ve gözenek yapısı biyokömürün tarımda kullanımı için önemli parametrelerdir. Alkali pH'a sahip biyokömürlerin toprağa uygulanması ile toprağın asitleşmesi engellenmekte ve böylece toprağın verimliliği de arttırılmaktadır (Zielinska et al., 2015).

2.4.2 Arıtma çamurunun çimento endüstrisinde ek yakıt olarak kullanımı

Arıtma çamuru, sahip olduğu ısı değeri ve inorganik kimyasal bileşimi nedeniyle çimento endüstrisi için ek yakıt ve ham madde olarak yüksek potansiyelli bir alternatiftir. Arıtma çamurunun çimento endüstrisinde kullanımı, yakıt ve ham madde kullanımının azaltılması, çamurun güvenli bir şekilde bertarafının sağlanması ve üretim maliyetlerinin düşürülmesi gibi birçok avantaj sağlamaktadır (Fang et al., 2015). Ek olarak, arıtma çamuru, SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₃O₄ ve diğer çimento bileşenlerini içermesinden dolayı alternatif ham madde olarak çimento endüstrisinde kullanılabilir. Bu nedenle, Japonya ve Amerika gibi birçok ülkede bu yöntem sürdürülebilir bir çamur bertaraf yöntemi olarak düşünülmektedir (Lv et al., 2016).



Şekil 2.14 Çimento endüstrisinde kullanılan alternatif yakıtlar (Kaantee et al., 2004)

Arıtma çamuru, çimento endüstrisinde yakıt olarak kullanılması için aşağıdaki iki temel kriteri sağlamalıdır (Kleczkowska et al., 2016):

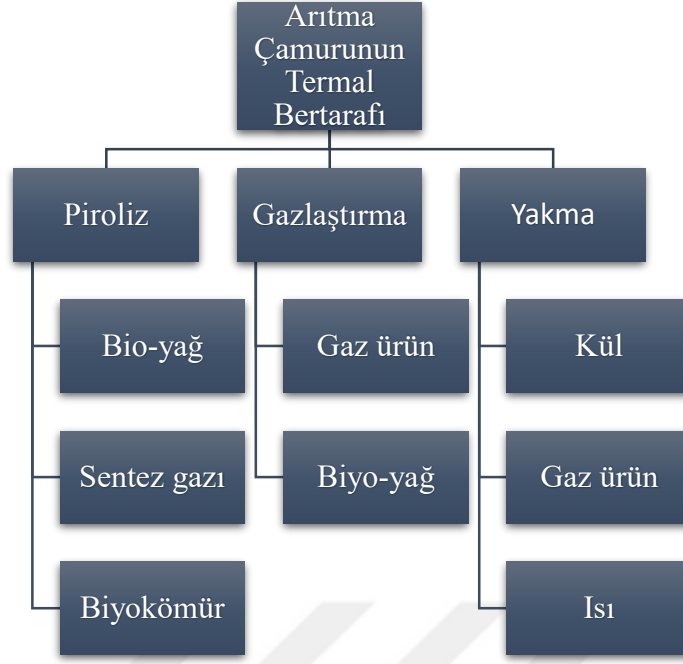
- Arıtma çamurunun ısı değeri 11.5 MJ/kg' dan (inşaat malzemeleri üreten "Lafarge" firmasına göre) veya kurutulduktan sonra 14 MJ/kg' dan daha az olmaması gerekmektedir.
- Arıtma çamurunun klor içeriği, ağırlığının % 5'inden fazla olmamalıdır.

Fang ve arkadaşları (2015), arıtma çamurunun çimento endüstrisinde ek yakıt olarak kullanımının, azotoksit emisyonlarına olan etkisini araştırmışlardır. Yapılan denemelerde, arıtma çamurunun ek yakıt olarak kullanılmasının öncelikle besleme hızı ve besleme noktasına bağlı olarak NO_x azaltımına yardımcı olduğu belirlenmiştir. 850 °C'den 1000 °C'ye kadar değişen yanma sıcaklığı aralığında ön kalsinatördeki yakma odasına çamurun beslenme hızı 9 ton/saat olduğunda, NO_x giderimi hava ile kademeli yanma koşullarında % 75.82' ye ulaşmıştır. Son olarak; alternatif yakıt olarak arıtma çamuru kullanılmasının, çimento fırınından çıkan ve öğütülerek çimento yapımında kullanılan klinkerin kalitesini olumsuz etkilemediği belirlenmiştir. Bu yöntem, arıtma çamuru için etkin bir şekilde kullanılarak NO_x emisyonlarının azaltılması sağlanmaktadır.

2.4.3 Arıtma çamurunun ısıl proseslerde kullanımı

Arıtma çamurundan enerji geri kazanımı, arıtma çamurunun ve sahip olduğu enerjisinin sürdürülebilir yönetimi için iyi bir fırsat sunmaktadır. Biyokütle, sürekli olarak bol miktarda bulunduğu için ve enerji üretiminde teknik açıdan esnek olduğu için son zamanlarda en popüler yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyokütle, yenilenebilir ve organik açıdan zengin materyali tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Atıksu arıtma işlemi esnasında üretilen arıtma çamuru, organik madde bakımından zengin olması ve sürdürülebilirliğinin olmasından dolayı genellikle biyokütle olarak düşünülmektedir (Cao and Pawłowski, 2012). Genel olarak toksik olmayan organik maddelerden oluşması sayesinde enerji üretimi için bir biyokütle kaynağı olarak kullanılabilir. Arıtma çamuru, termokimyasal dönüşüm prosesleri ile enerji geri kazanımı açısından büyük bir potansiyele sahiptir. Termokimyasal dönüşüm prosesleri sayesinde arıtma çamuru, Şekil 2.15’de görüldüğü gibi enerji içeriği yüksek biyoyakıtlara dönüştürülürken aynı zamanda çevresel etkilerinin de en aza indirgenmesi sağlanabilmektedir (Manara and Zabaniotou, 2012).

Uygulanan stabilizasyon işlemine bağlı olarak; kurutulmuş arıtma çamuru % 50-70 organik madde, % 30-50 mineral bileşenler, % 3.4-4.0 azot, 0.5-2.5 % fosfor ve önemli miktarda diğer mikro besinleri içermektedir. Lignin ve selüloz içeriğinin, lignoselülozik biyokütlelere göre daha az olmasından dolayı arıtma çamuru içeriğindeki organik madde hızla mineralleşir ve hızlı bozunması topraktaki nitrat ve kirletici konsantrasyonda artışa neden olabilir. Arıtma çamuru ayrıca büyük konsantrasyonda azot ve fosfor içermesi sebebiyle bitkiler için bir gübre olarak kullanılmaktadır. Bakteriler, virüsler ve protozoalar gibi çeşitli patojenik canlı türleri içermesi nedeniyle, insanlar, hayvanlar ve bitkiler için sağlık açısından tehlike oluşturabilir (Kacprzak et al., 2017).



Şekil 2.15 Arıtma çamurunun termokimyasal dönüşümü (Syed-Hassana et al., 2017)

Arıtma çamuru bertarafında, uygun yönetimin seçimi, arıtma çamurunun halk sağlığına olan etkilerinin yanı sıra toprak ve su kaynaklarının kirlenme olasılığı gibi önemli çevresel etkilerin de en aza indirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Çamurun kimyasal yapısı, nükleik asitler, proteinler, karbonhidratlar, lipidler, selüloz ve inorganik materyalden oluşmaktadır. Bunlara ek olarak; arıtma çamurunun kimyasal yapısını oluşturan fonksiyonel gruplar ise alifatik, karboksilik, amid, amin, aromatik, metilen grupları ve hatta halojenler, silikon ve fosfordur (Manara and Zabaniotou, 2012).

Arıtma çamurunun termal dönüşümü, biyolojik olarak bozunabilir organik madde, ölü bakteriler ve biyolojik olarak parçalanmayan bileşiklerin katı, gaz ve sıvı ürüne dönüşmesi işlemini içermektedir. Katı ürünün en büyük kısmını biyolojik olarak bozunmayan bileşikler oluşturmaktadır (Manara and Zabaniotou, 2012). Farklı prosesler sonucu oluşan farklı arıtma çamurları, Çizelge 2.5’de de görüldüğü gibi yüksek ısı değerlerine sahiptir. Arıtma çamurunun termal işlemlerde kullanılmasının temel amacı, çamurun sahip olduğu potansiyelin enerji olarak açığa çıkmasının sağlanması ve aynı zamanda çevresel risklerin minimize edilmesidir (Fytili and Zabaniotou, 2008).

Çizelge 2.5 Farklı arıtma çamurlarının ısı değerleri (Fytili and Zabaniotou, 2008)

Çamur tipi	Isıl değer (MJ/kg)	
	Aralık	Tipik değer
Ham arıtma çamuru	23-29	25.5
Aktif çamur	16-23	21
Fermente arıtma çamuru	9-13	11
Kimyasal çöktürmeden sonra arıtma çamuru	14-18	16
Biyolojik filtre çamuru	16-23	19.5

Arıtma çamuru ağır metaller, organik mikro kirlenici maddeler ve patojenler gibi çeşitli kirleniciler içermektedir. Çamurun bertaraf edilmeden doğrudan çevreye deşarj edilmesi, insan sağlığı için bir tehlike oluşturan kirlenicilerin toprak ve su vasıtasıyla besin zincirine girmesine neden olmaktadır. Bu nedenle arıtma çamurunun düzgün bir şekilde bertaraf edilmesi ve işlenmesi önemli bir sorun teşkil etmektedir (Jin et al., 2016).

Dünya’da sanayileşme ve kentleşmenin artması nedeniyle, arıtma çamuru miktarı da hızla artmaktadır. Arıtma çamuru bertarafı için en yaygın yöntemler; depolama, tarım arazileri uygulamaları ve yakma yöntemidir. Ancak bu yöntemler bazı dezavantajlara sahiptir. Mevcut dezavantajları en aza indirmek için yeni alternatif atık bertaraf yöntemleri geliştirilmektedir. Arıtma çamurunun termal dönüşüm yöntemleri ile bertaraf edilmesi çevresel açıdan kabul edilebilir ve uygulanabilir bir alternatif seçenektir (Strezov and Nelson, 2009).

Piroliz, gazlaştırma, yakma ve birlikte yakma gibi termal dönüşüm yöntemleri ile enerji elde etmek için arıtma çamuru kullanılmaktadır. Termal işlemlerin avantajları, büyük miktarlarda bulunan çamurun hacminde azalma sağlanması, patojenlerin yok edilmesi ve çamurun içeriğindeki organik madde sayesinde enerjisinin geri kazanımıdır (Wilk et al., 2015).

2.4.3.1 Biyokömürleştirme

Arıtma çamuru bertarafı, kentsel atık su yönetiminde en ciddi zorluklardan birisi olmasının yanı sıra sağlık ve çevre sorunlarının azaltılması açısından hayati

öneme sahiptir (Ren et al., 2017). Atıksu arıtımı sonucunda büyük miktarlarda oluşan arıtma çamurunun organik içeriğe sahip olması ve sürdürülebilir bir atık olmasından dolayı, yenilenebilir enerji üretimi için büyük bir potansiyele sahiptir. Biyokömürleştirme gibi termokimyasal dönüşüm yöntemleri ile karbon içeriği yüksek kaliteli bir yakıt olan biyokömüre dönüştürülebilmektedir (Pulka et al., 2016).

Biyokömürleştirme, oksijensiz ortamda ve atmosferik basınç altında 200-300°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen, kömüre benzer özellikler gösteren katı yakıt olan biyokömürün üretildiği termal prosestir (Atienza-Martínez et al., 2013).

Biyokömürleştirme sayesinde biyokütlenin sahip olduğu yüksek nem oranının azalması ve enerji yoğunluğunun artması, ısıl değerin artmasını sağlayan oksijen-karbon (O/C) oranının düşmesi, biyokütlenin yapısında bulunan güçlü liflerinin kırılma hale gelmesiyle öğütülebilirliğin iyileşmesi, gazlaştırma veya piroliz sırasında yakıtın verimliliği arttıran tutuşabilirlik ve reaktivite özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanmaktadır (Poudel et al., 2015). Biyokömürleştirme prosesi sırasında, katı ürün olan biyokömüre ilaveten, yoğunlaşmış sıvı halde olan tar ve yoğunlaşmayan gaz ürünlerin oluşturduğu sentez gazı (CO , CO_2 , H_2 ve CH_4) da elde edilmektedir (Wilk et al., 2015).

Bu proses esnasında biyokütle yapısında bulunan polimerin OH^- iyonları koparak H_2O oluşur ve bazı karbon bileşikleri reaksiyona girerek CO_2 oluştururlar. Bu işlem, önemli miktarda kütle kaybına neden olmasına rağmen açığa çıkan enerji nispeten azdır. Çünkü H_2O ve CO_2 oluşurken biyokütleden kimyasal enerji taşımazlar. Böylece, kütle kaybı büyük olsa bile enerji kaybının az olması sebebiyle biyokütlenin kuru bazda enerji yoğunluğu artmaktadır (Dhungana et al., 2012).

Biyokömürleştirme, arıtma çamuru gibi atıkların bertaraf edilmesi için iyi bir seçenek olarak önem kazanmaktadır. Bu proses, kent merkezlerinde atıksu arıtımı sonucu büyük miktarlarda oluşan arıtma çamuru hacminin azaltılmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca, artan kentsel nüfus ile birlikte enerji talebi de artmaktadır. Biyokömürleştirme, arıtma çamurunun enerji üretimi için yakıt

olarak kullanım potansiyelini artırabilmektedir (Dhungana et al., 2012). Bu proses sayesinde, gazlaştırma veya yanma prosesleri öncesinde arıtma çamurunun yakıt özelliklerinin iyileştirilmesini sağlamaktadır. Piroliz prosesinden önce arıtma çamurunun biyokömürleştirilmesi, pirolizin sıvı ürün verimini ve ürünün özelliklerinin iyileşmesini sağlamasının yanı sıra arıtma çamurunun nem içeriğini düşürmeye yardımcı olur ve böylece ısıl değerinin artmasına sebep olmaktadır (Ábrego et al., 2013).

Ábrego ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; kurutulmuş arıtma çamurunu sırasıyla biyokömürleştirme, piroliz ve aktif karbon proseslerini içeren üç aşamalı bir deneye tabi tutmuşlardır. Biyokömürleştirme sıcaklığındaki artışın, katı verimin azalmasına, sıvı ve gaz verimlerinde artışa neden olduğunu gözlemlemişlerdir. Sıvı ürünlerin önemli bir bölümünün, biyokömürleştirme esnasında arıtma çamurunun yapısında gerçekleşen kütle kaybı sayesinde oluştuğunu belirlemişlerdir. Arıtma çamurunun yüksek kül içeriğinden dolayı, katı veriminin 350 °C' de sonra bile nispeten yüksek (% 64.3) olduğunu ama kalorik değerinin önemli ölçüde düştüğünü gözlemlemişlerdir. Yapılan denemeler sonucunda; optimum biyokömürleştirme sıcaklığı 300 °C, piroliz sıcaklığı 550 °C ve aktivasyon sıcaklığı 850 °C olarak belirlenmiştir. Aktivasyon işleminden sonra biyokömürlerin yüzey alanının artırıldığı gözlemlenmiştir. Piroliz öncesinde arıtma çamurunun biyokömürleştirilmesi sayesinde piroliz esnasında oluşan sıvı ürünün su içeriğinin azaldığı belirlenmiştir (Ábrego et al., 2013).

Arıtma çamurunun biyokömürleştirilmesi yaklaşık 200 °C'den sonra başlamaktadır ve termal bozunma yaklaşık 500 °C'de tamamlanmaktadır. 350°C'ye kadar arıtma çamuru içeriğindeki oksijen uzaklaştırıldığı için ısıl değer artmaktadır. Sıcaklığın daha fazla artması ise ısıl değer üzerinde negatif etkiye sebep olmaktadır. Arıtma çamuru, lignoselülozik biyokütle olmamasının yanı sıra içeriğindeki organik yapı kolayca kırılarak gaz ve sıvı ürüne dönüştüğü için biyokömürün ısıl değeri azalmaktadır. 200 °C'den sonra artan biyokömürleştirme sıcaklığı ile birlikte O/C oranı azalmaktadır. O/C oranının azalması CO₂ ve H₂O gibi oksijence zengin uçucuların oluşmasına katkı sağlamaktadır. 200 °C'den sonra artan biyokömürleştirme sıcaklığı ile birlikte H/C oranı da azalmaktadır. Bunun nedeni ise, 250-400 °C sıcaklık aralığında oksijen azalırken karbonun diğer

elementlere kıyasla nispeten artmasıdır ve 350°C'den sonra üretilen hidrojen içeren hidrokarbon gazlarıdır. Ayrıca, bu sıcaklık aralığında O/C oranının azalması ve ısı değeri artması ile arıtma çamurunun katı yakıt kalitesi artmaktadır (Poudel et al., 2015).

Arıtma çamuru, Çizelge 2.6'da görüldüğü gibi lignoselülozik biyokütlelere göre daha düşük miktarda selüloz, hemiselüloz ve lignin içermektedir (Pulka et al., 2016). Çamur içeriğindeki bu üç bileşenin toplamı, içerdiği ham protein ve kül (inorganik fraksiyon) oranının yüksek olmasından dolayı yaklaşık olarak %30'dur. En reaktif bileşik olan hemiselüloz, 225-325 °C, selüloz 250-375 °C ve lignin 250-500 °C sıcaklık aralığında bozunmaktadır (Poudel et al., 2017).

Çizelge 2.6 Arıtma çamurunun organik bileşimi (Mock et al., 2017)

	Organik bileşim (%)		
	Hemiselüloz	Selüloz	Lignin
Ham arıtma çamuru	5.2	2.1	24.1
Çam cipsi	28.5	40.1	27.7

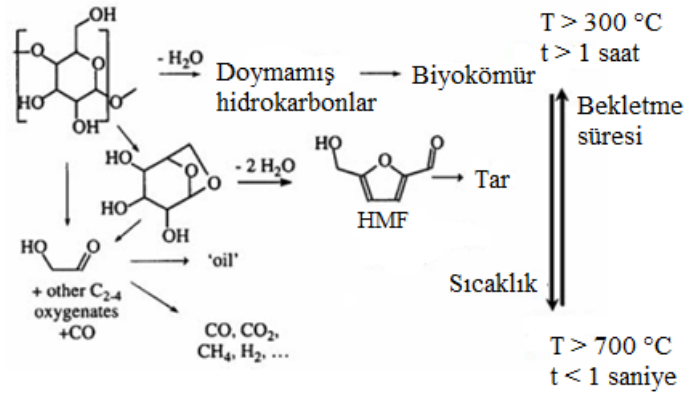
Arıtma çamurunun yanma davranışı, hemiselüloz ve selüloz içeriğinin düşük ve kül içeriğinin yüksek olmasından dolayı lignoselülozik biyokütleyle farklılık göstermektedir. Ham arıtma çamuru, diğer biyokütle kaynaklarına göre daha az sabit karbon ve daha fazla kül içermektedir. Bundan dolayı; arıtma çamuru uzun bir ateşleme gecikmesiyle düşük enerji kalitesine sahiptir ve kurumlu bir alev oluşturmaktadır. Arıtma çamuru parçacıkları düşük bir sarı alev ile yanar ve uzun bir ateşleme gecikmesine sahiptir. Her iki özellik de yanma için dezavantaj olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, arıtma çamurunun yakıt kalitesinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Biyokömürleştirme, yakıtın alev kararlılığını, ısı transferini ve enerji yoğunluğunu artırmaktadır. Biyokömürleştirme, arıtma çamurunun yakıt kalitesini iyileştirerek kömüre benzer özellikler kazanmasını sağladığı ve bu dezavantajların ortadan kaldırılması için iyi bir seçenektir (Mock et al., 2017).

2.4.3.2 Piroliz

Piroliz, organik maddelerin atmosferik basınç altında, genellikle 300-900 °C gibi yüksek sıcaklık aralığında katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştüğü endotermik ve termokimyasal bir prosestir. Oluşan sıvı ürün tar olarak adlandırılmaktadır ve çeşitli alifatik hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar, uzun zincirli organik asitler ve alkoller gibi kompleks bileşiklerden oluşmaktadır. Sıvı hidrokarbonlar, çeşitli endüstrilerde ham madde olarak kullanılabilir. Gaz ürün ise eşitlik 1’de görüldüğü gibi CO, H₂, CH₄ gibi yanıcı gazlar ve CO₂ gibi uçucu organik bileşiklerden oluşmaktadır. Sıvı ürün ısı değeri genellikle 30 MJ/kg’dan yüksektir. Ayrıca, piroliz sırasında oluşan katı ürün, aktif karbon ham maddesi veya fosfor içeriğinden dolayı gübre olarak kullanılabilir (Adar et al., 2016).



Piroliz kimyası, esas olarak karbohidrat polimerlerinin bozunması (selüloz ve hemiselüloz) ve Şekil 2.16’da gösterildiği gibi karbohidrat bileşenlerinin dönüştürülmesi ile ilişkilidir (Dubois and Mercier, 2009).



Şekil 2.16 Biyokütle pirolizinin kimyası (Dubois and Mercier, 2009)

300 °C'den daha yüksek bir sıcaklıkta ısıtıldığında, karbohidrat polimerleri biyokömürü oluşturmak üzere, doymamış polimer ara maddelerinin elde edilmesi amacıyla yavaş dehidrasyon ve sonraki reaksiyonlar eşliğinde kısa zincirli

şekerlere dönüşmektedir. Daha yüksek bir sıcaklıkta ve yüksek bir ısıtma hızında ısıtıldığında; depolimerizasyon reaksiyonları, biyoyağ veya tar gibi uçucu ürünleri oluşturmaktadır. C-C bağının kopması, yüksek sıcaklıkta meydana gelirken özellikle CO, CO₂, H₂ ve CH₄ gaz ürünlerinin oluşumuna yol açmaktadır. Buna göre; sıcaklık, ısıtma hızı ve bekletme süresi gibi piroliz prosesi parametrelerinin uygun bir şekilde seçilmesiyle biyokömür, biyoyağ ve gaz üretimi kontrol edilebilmektedir. Bu proses ile bir ton kuru arıtma çamurundan 200-300 litre pirolitik yağ üretilmektedir (Dubois and Mercier, 2009).

Piroliz proses verimi; üretilen biyokömürün ağırlığı ile pirolize tabi tutulan arıtma çamurunun kuru ağırlığının oranı eşitlik 2’de görüldüğü gibi belirlenmektedir (Zielinska et al., 2015).

$$\text{Proses verimi(\%)} = \frac{m_{\text{biyokömür}}}{m_{\text{arıtma çamuru(kuru)}} \times 100 \quad (2)$$

Piroliz işlemi, arıtma çamurlarının sürdürülebilir yönetimi için umut verici bir stratejik yaklaşımdır. Piroliz, arıtma çamuru hacminin en aza indirilmesine yardımcı olurken çevre ve insan sağlığına zararlı patojenlerin yok edilmesini de sağlamaktadır. Ayrıca arıtma çamurunun yapısındaki organik maddelerin biyoyakıta ve enerjiye dönüştürülmesini sağlamaktadır (Jin et al., 2017).

Piroliz prosesinde; 50-200 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen kuruma işlemi esnasında nem kaybı olmaktadır. 200-400 °C sıcaklık aralığında, biyolojik olarak bozunabilir organik madde ve organik polimerlerin bozunması gerçekleşmekte ve metan (CH₄), hidrokarbonlar (C₂H₄), amonyak (NH₃), karbonil sülfür (COS), sülfür oksit (SO₂), asetik asit (CH₃-COOH), metanol (CH₃-OH) ve su (H₂O) oluşmaktadır. 400 °C’ den yüksek sıcaklıklarda ise, biyolojik olarak parçalanmayan organik maddelerin bozunma işlemi gerçekleşmekte ve karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO₂), amonyak (NH₃) ve karbonil sülfür (COS) oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda CO ve CO₂ üretimi daha fazla olmaktadır (Hernández et al., 2017).

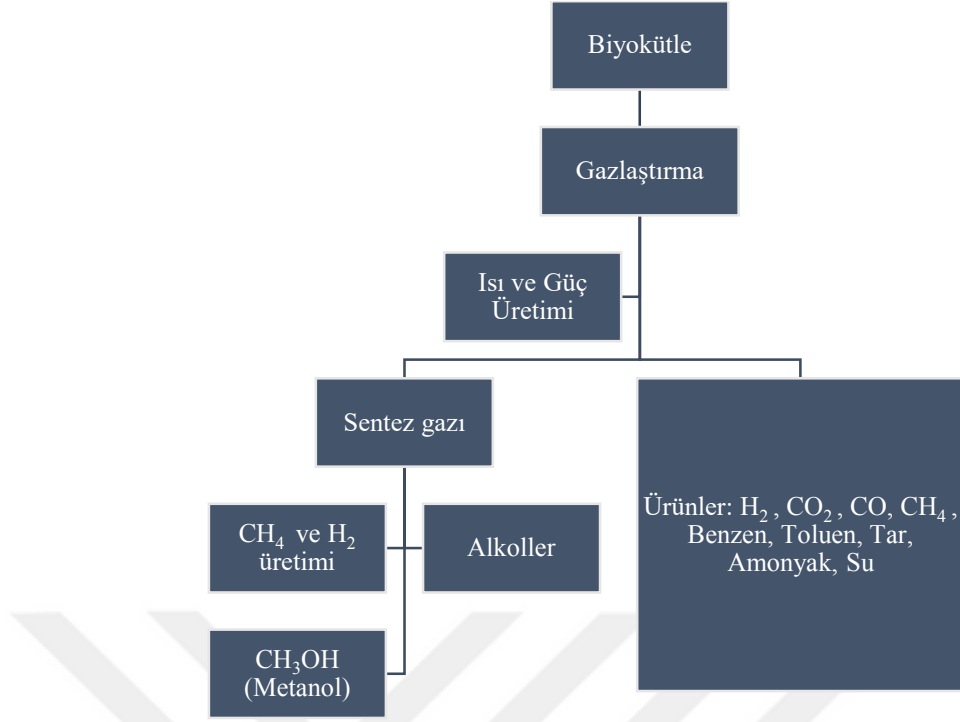
Piroliz proses sıcaklığı ve çamur özellikleri, nihai ürünün karbon yüzdesi için önemli parametrelerdir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla biyokömürün kül

içeriğinde artış olması hem arıtma çamurundan hem de diğer biyokütlelerden elde edilen biyokömürler için tipik bir eğilimdir. Bu durum, külü oluşturan uçucu olmayan mineral bileşenlerin konsantrasyonu ve uçucu organik bileşiklerin giderilmesiyle ilişkilidir. Arıtma çamurundan elde edilen biyokömürlerin kül içeriği, diğer biyokütlelerden elde edilen biyokömürlere göre daha fazladır. Bu durum ise arıtma çamurunun içeriğinde bulunan bileşenlerin karmaşıklığından ve çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır (Zielinska et al., 2015).

2.4.3.3 Gazlaştırma

Gazlaştırma; kömür, biyokütle veya organik atıkların oksijen ya da hava ile birlikte, 900-1400 °C gibi yüksek bir sıcaklık aralığında yanıcı gazlara dönüştürüldüğü termokimyasal bir prostestir. Oksijen ortamında gerçekleştirilen bir gazlaştırma prosesi sonucunda hacimce %32 H₂, %48 CO, %15 CO₂, % 2CH₄ ve %3 N₂ içeren sentez gazı oluşmaktadır. Gazın ısı değeri ise 10.4 MJ/Nm³ 'tür (Dubois and Mercier, 2009).

Oluşan gaz, H₂, CO, CO₂ gibi yoğunlaşmayan gazları ve CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈ ve C₃H₆ gibi hafif hidrokarbonları içermektedir. Gazlaştırma, arıtma çamurundan kaynaklanan çevresel problemleri azaltan ve stabil koşullar altında arıtma çamuruna ek yakıt gerektirmeyen bir işlemdir (Adar et al., 2016) Şekil 2.17'de, gazlaştırma prosesinin akım şeması ve proses sonucunda oluşan ürünler verilmektedir.

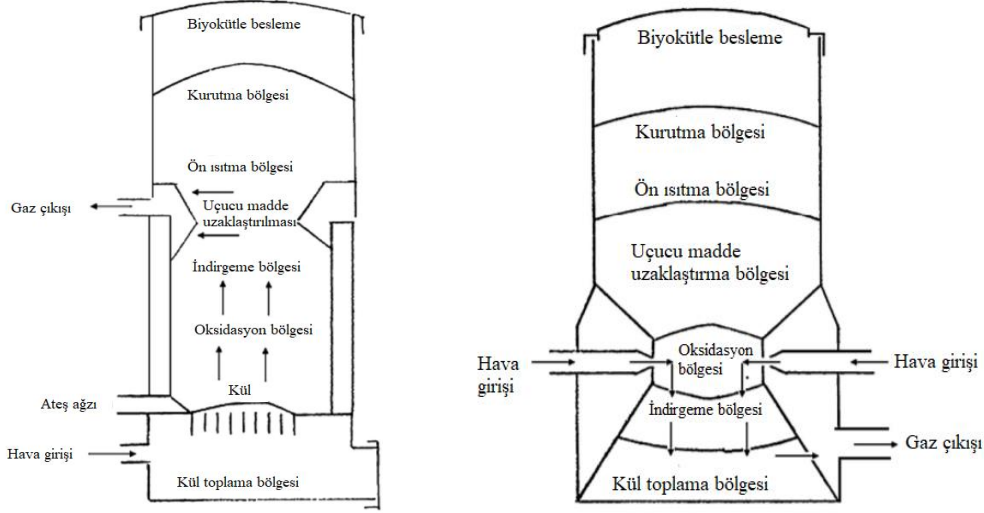


Şekil 2.17 Gazlaştırma prosesi ve proses sonucu elde edilen ürünler (Bundschuh, 2013)

Gazlaştırma prosesinin gaz ürünü, sentez gaz olarak da bilinmektedir. Buhar, ısı, hidrojen gazı üretimi için kullanılmaktadır. Yakıt hücresi için besleme materyali olarak veya metanol gibi sıvı yakıtların sentezi için kullanılmaktadır. Sentez gazı içeriğinde bulunan tar, düşük gazlaştırma verimliliğinin bir göstergesi olduğu gibi aynı zamanda bazı ekipmanların ve boruların tıkanmasına sebep olmaktadır (Dubois and Mercier, 2009).

Gazlaştırma prosesi tipik olarak kuruma, piroliz, oksidasyon ve indirgeme olmak üzere dört aşamada gerçekleşmektedir. Kurutma bölgesindeki sıcaklık yaklaşık olarak 100-200 °C'dir. Kurutma işlemi esnasında arıtma çamuru içeriğindeki nemin, su buharı haline dönüşümü gerçekleşmektedir. Dönüşüm, oksidasyon bölgesinden biyokütleyle gelen sıcak gazların arasındaki ısı transferinden dolayı kurutma bölgesinde gerçekleşmektedir. Piroliz bölgesinde, biyokütle molekülleri oksijensiz ortamda 200 ile 700 °C arasındaki sıcaklıklarda yoğunlaştırılabilir gazlara, tara ve biyokömüre dönüşmektedir. Oksidasyon (yanma) sırasında salınan ısı, indirgeme bölgesinde gerçekleşen kurutma, piroliz ve diğer endotermik reaksiyonlar için kullanılmaktadır. Oksidasyon sıcaklığı, 800-1400 °C civarındadır. Biyokömürün kısmen oksidasyonu, karbonmonoksit ve ısı

üretimine sebep olmaktadır. En önemli gazlaştırma reaksiyonları, indirgeme bölgesinde meydana gelmektedir (Susastriawana et al., 2017).



Şekil 2.18 Yukarı akışlı (a) ve aşağı akışlı (b) gazlaştırıcı (Lan et al., 2015)

Ham arıtma çamurunun gazlaştırılması çok verimli değildir, çünkü ham arıtma çamuru önemli miktarda su içermektedir. Bu nedenle, gazlaştırma verimliliğinin artırılması için arıtma çamurunun nem içeriğinin gazlaştırıcıya verilmeden önce büyük oranda azaltılması gerekmektedir (Ptasinski et al., 2007).

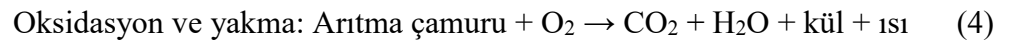
Atıkların yakıt olarak kullanılmasına izin veren teknolojiler çok önemlidir. Teorik olarak, % 5-30 nem muhtevasına sahip hemen hemen her türlü organik atık gazlaştırılabilmektedir. Ancak gazlaştırma verimi her ham madde için farklılık göstermektedir. Ham maddenin parçacık boyutu, şekli ve nem içeriği, uçucu madde ve karbon içeriği gibi yakıt özelliklerinin gazlaştırma prosesini etkilediği bilinmektedir. Gazlaştırma yoluyla üretilen gazın enerji içeriği, besleme malzemesi ve reaktör tipi gibi birçok faktöre bağlıdır. Gazlaştırma prosesinde ham madde olarak, arıtma çamuru gibi ucuz ve bol bulunan biyokütle kaynaklarının kullanılması maliyeti düşürmektedir. Gazlaştırma teknolojisi, arıtma çamurunun faydalı enerjiye dönüştürülmesi ve çevre sorunlarının azaltılması için uygulanabilmektedir (Fytli and Zabaniotou, 2008).

2.4.3.4 Yakma

Yakma işlemi termal bir yöntemdir ve 800-1000 °C gibi yüksek sıcaklıklarda atığın kontrollü bir şekilde yakılması anlamına gelmektedir. Dioksin ve furan gibi tehlikeli bileşiklerin tamamen yakılması için sıcaklığın yaklaşık olarak 1200 °C'ye kadar çıkması gerekmektedir. Yüksek kül ve su içeriği nedeniyle yalnızca arıtma çamurunun yakılması zordur. Bu nedenle odun peletleri ve arıtma çamuru optimum oranlarda karıştırılıp birlikte yakılabilmektedir (Adar et al., 2016).

Yakma sisteminde, buhar, kül ve baca gazı gibi yan ürünler üretilmektedir. Kül doğrudan en yakın katı atık depolama alanına atılabildiği gibi, yapı endüstrisinde hafif agrega ve inşaat tuğlası ham maddesi olarak da kullanılabilir. Avrupa'daki atık yönetmeliklerine göre yakma işlemi, en az 2 saniye boyunca 850 °C' de gerçekleştirilmelidir. Ancak, % 1'den fazla halojenli organik madde içeren tehlikeli atıkların yakılması işlemi, poliklorlu dibenzodioksinler (PCDD) gibi toksik bileşiklerin oluşumunun azaltılması için 2 saniye boyunca 1100 °C' de gerçekleştirilmelidir (Dubois and Mercier, 2009).

Arıtma çamuru yakma işleminde, çamurun içeriğindeki su tamamen buharlaştırılmakta ve çamurdaki organik madde, eşitlik 3 ve 4'te gösterildiği gibi yüksek sıcaklıklarda CO₂ ve H₂O' ya etkin şekilde oksitlenmektedir (Dubois and Mercier, 2009):



Organik madde yatağa girer girmez, reaktörden egzoz gazı olarak çıkan karbondioksit ve su buharına oksitlenmektedir. İnorganik materyal yatak parçacıkları üzerine çökmekte ya da egzoz gazı ile birlikte yatağı terk etmektedir. Daha sonra, toz ayırma ekipmanı, egzoz gazı içindeki parçacıkları uzaklaştırmaktadır. Akışkan yatak yöntemi, katı ve sıvı atıkların bertaraf edilmesi için kullanılabilir (Liu and Lipták, 1997).

Yakma sistemleri, biyokütleyi sıcak hava, sıcak su, buhar ve elektrik gibi faydalı enerji formlarına dönüştürmektedir. Ticari ve endüstriyel yakma tesislerinde ham madde olarak odunsu biyokütleler, arıtma çamurları ve kentsel katı atıklar gibi birçok farklı biyokütle kullanılmaktadır. Buharla çalışan türbinli jeneratörlerden elektrik üreten biyokütle yakma tesisleri, % 17-25 arasında bir dönüşüm verimine sahiptir. Kojenerasyon, bu verimliliği neredeyse % 85' e kadar çıkarabilmektedir (Rosillo-Calle et al., 2007).

Arıtma çamurunun yakılması işlemi, kokunun en aza indirgenmesini, çamur hacminin önemli derecede azalmasını ve toksik bileşenlerin termal olarak tahrip edilmesini sağlamaktadır (Kleczkowska et al., 2016).



3. MATERYAL VE METOT

Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü Biyokütle Enerji Sistemleri ve Teknolojileri Laboratuvarında gerçekleştirilen bu çalışmada, arıtma çamuru ve çam cipsinin birlikte biyokömürleştirilmesi sonucunda yüksek ısı değere, düşük kül ve kükürt içeriğine sahip biyokömür elde edilmesi amaçlanmıştır.

3.1 Materyal

Tez kapsamında materyal olarak Şekil 3.1’de görülen arıtma çamuru ve çam cipsi kullanılmıştır. Arıtma çamuru Çiğli Atıksu Arıtma Tesisi’nden temin edilmiş ve atıksuyun ileri biyolojik yöntemlerle arıtımından geriye kalan malzemedir. Tesiste, anaerobik arıtma ile stabilize edildikten sonra biyogazın yakılmasıyla elde edilen ısı ile kurutulmuştur.



Şekil 3.1 Arıtma çamuru ve çam cipsi

3.2 Metot

3.2.1 Ham maddelerin hazırlanması

Biyokömürleştirme işleminden önce ham maddeler fiziksel ön işleme tabi tutularak öğütüldükten sonra elenerek 1mm ve 2 mm gözenek açıklığına sahip

elekler arasında kalan parçacıklar ayrılmıştır. Daha sonra kısa analiz ile arıtma çamuru ve çam cipsinin nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon miktarı belirlenmiştir. Bunlara ek olarak ham maddelerin ısı değeri, H/C ve O/C oranları gibi yakıt özelliklerinin yanı sıra selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri fiber analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

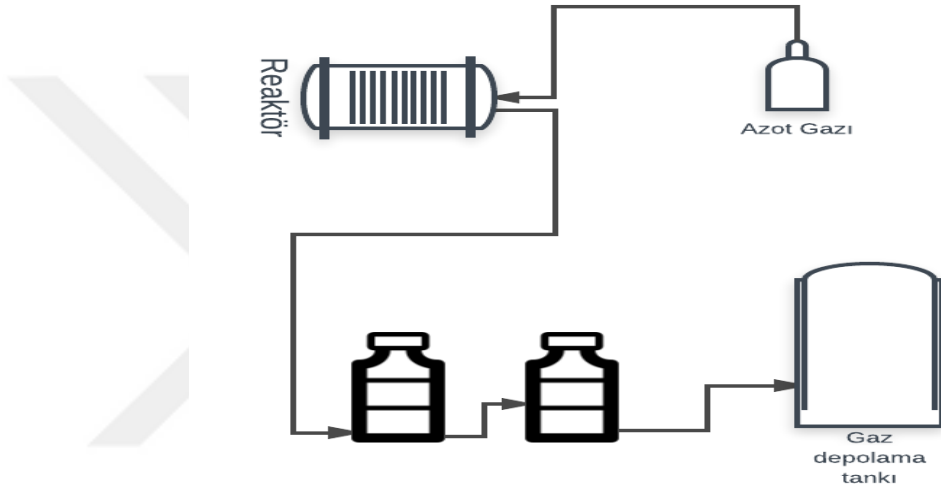
3.2.2 Arıtma Çamuru İle Biyokömürleştirme Denemelerinin Yapılışı

Arıtma çamuru öğütüldükten sonra, sarsak elek yardımı ile parçacık boyutu 1-2 mm olacak şekilde elenmiştir. Biyokömürleştirme denemeleri, Şekil 3.2’de görüldüğü gibi 2” çapında 80 cm boyunda paslanmaz çelikten imal edilmiş sabit yataklı reaktörde yürütülmüştür. Reaktör 2,5 kW gücünde elektrikli kelepçe rezistans ile dıştan ısıtılmıştır. Yapılan denemeler esnasında oluşan tar, reaktöre monte edilmiş erlen içerisinde tutuldu. Oluşan gaz, 0,01 m³ ‘lük 2 adet gazometrede depolanmıştır. Gazın içerisindeki tarın ise gaz çıkış borusuna bağlı bir gaz yıkama şişesinde tutulması sağlanmıştır. Denemelerden önce katı, gaz ve sıvı ürün veriminin belirlenmesi için reaktör, erlen ve gaz yıkama şişesinin darası belirlenmiştir. Daha sonra öğütülmüş arıtma çamuru 100-300 gr aralığında tartılarak, reaktör içerisine yerleştirilmiştir. Reaktörün sızdırmazlığının sağlanması için o-ring ve ısıya dayanıklı macun kullanılmıştır.



Şekil 3.2 Biyokömürleştirme deneylerinde kullanılan ekipmanlar

Denemeler 1 saatlik bekletme süresinde 220, 250, 280, 310 ve 350 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Parçacık boyutu ve bekletme süresi sabit tutularak farklı sıcaklıklarda biyokömürleştirme denemeleri gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucunda oluşan biyokömürlerin katı ürün verimi, kül içeriği, ısı değeri, karbon ve kükürt içeriği üzerinde sıcaklığın, bekletme süresinin ve karışım oranının etkisi araştırılmıştır. Biyokömürleştirme deney düzeneği, Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Biyokömürleştirme prosesi akış şeması

3.2.3 Arıtma Çamuru Ve Çam Cipsinin Birlikte Biyokömürleştirme Denemelerinin Yapılışı

Biyokömürleştirme denemeleri için arıtma çamuru ve çam cipsi kullanılmıştır. Biyokömürleştirme denemelerinin ilk bölümünde ham madde olarak sadece arıtma çamuru kullanılmıştır. Yapılan denelerin sonucunda arıtma çamurunun düşük karbon içeriği ve düşük ısı değeri yanı sıra yüksek kül ve kükürt içeriğinden dolayı tek başına biyokömürleştirilmesi verimli değildir. Bu yüzden denemelerin ikinci bölümünde arıtma çamuru ve çam cipsi birlikte biyokömürleştirilmiştir. Çam cipsi, yüksek karbon içeriğine ve ısı değere sahip

olmasının yanı sıra düşük kül ve kükürt içeriğine sahip olmasından dolayı seçilmiştir.

Bu çalışma, reaktöre konulan toplam karışımın %25, %50 ve %75'ini arıtma çamuru oluşturacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Arıtma çamuru ve çam cipsi, öğütüldükten sonra sarsak elek yardımı ile parçacık boyutları 1-2 mm olacak şekilde elenmiştir. Biyokömürleştirme denemeleri, Şekil 3.2'de verilen 2" çapında 80 cm boyunda paslanmaz çelikten imal edilmiş sabit yataklı reaktör kullanılarak yürütülmüştür. Reaktör 2,5 kW gücünde elektrikli kelepçe rezistans ile dıştan ısıtılmıştır. Yapılan denemeler esnasında oluşan tar, reaktöre monte edilmiş erlen içerisinde tutulmuştur. Oluşan gaz 0,01 m³ 'lük gazometrede depolanmıştır. Gazın içerisindeki tarın ise gaz çıkış borusuna bağlı bir gaz yıkama şişesinde tutulması sağlanmıştır. Denemelerden önce katı, gaz ve sıvı ürün veriminin belirlenmesi için reaktör, erlen ve gaz yıkama şişesinin darası belirlenmiştir. Yapılan denemelerde, toplam ham maddeye %75, %50 ve %25 oranında arıtma çamuru karıştırılarak geri kalan kısmı çam cipsi ile tamamlanmıştır. Öğütülmüş arıtma çamuru ve çam cipsi, %25'i arıtma çamuru olan deney setlerinde toplam karışımın miktarı 120 gram, %50'si ve %75'i arıtma çamuru olan deney setlerinde ise toplam karışım miktarı 200 gr olacak şekilde belirlendikten sonra tartılarak reaktör içerisine yerleştirilmiştir. Biyokömürleştirme için oksijensiz ortamın sağlanması amacıyla reaktör kapatılmıştır. Reaktörün sızdırmazlığının sağlanması için o-ring ve ısıya dayanıklı macun kullanılmıştır. Dıştan kelepçeli rezistans yardımıyla 5 °C/dakika ısıtma hızı şeklinde yavaş hızda ısıtılmıştır. Denemeler 20, 40, 60 dakikalık bekletme sürelerinde ve 250 °C, 280 °C, 310 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. İstenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra belirlenen bekletme süresi boyunca sıcaklık sabit tutulmuştur. Bekletme süresi sonunda ısıtıcı kapatılarak reaktörün soğuması beklenmiştir. Reaktör soğuduktan sonra Şekil 3.4'te görüldüğü gibi, biyokömür reaktörden çıkarılarak tartılmış ve numune kabına konulmuştur. Ayrıca erlende toplanan tar miktarı da tartılarak belirlenmiştir.



Şekil 3.4 Biyokömürleştirme sonrasında elde edilen biyokömür

3.2.4 Biyokömürün Kısa Analizi

Her bir numune için yapılan analizler, üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.1 Nem tayini

Sabit tartıma getirilmiş porselen krezeller içersine yaklaşık 1 gr numune konularak, 24 saat boyunca 105 °C sıcaklıktaki etüvde bekletilmiştir. Nemi uzaklaştırılmış numuneler etüvden çıkarılarak soğuması için desikatöre konulmuştur. Bu işlem sonunda krezeller tekrar tartılarak oluşan kütle kaybından numunelerin nem içeriği (%), eşitlik 5’de verildiği gibi hesaplanmıştır (TS 1562).

$$\text{Nem içeriği}(\%) = 100 - \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (5)$$

Bu eşitlikte; m_0 : Etüv öncesi numune miktarı

m_1 : Etüv sonrası numune miktarı olarak verilmiştir.

3.2.4.2 Kül analizi

Sabit tartıma getirilmiş porselen krezeller içersine yaklaşık 1 gr numune konularak önceden ısıtılarak, 250 °C’ye getirilmiş kül fırına konulmuştur. 250°C’de 1 saat ve 550 °C’de 2 saat bekletildikten sonra krezeller kül fırından

ıkarılarak soğuması için desikatöre konulmuştur. Soğuduktan sonra tartılarak kül miktarı (%) eştlik 6'ya göre hesaplanmıştır.

$$\text{Kül miktarı}(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (6)$$

Bu eştlikte; m_1 : Kül fırını öncesi numune miktarı

m_2 : Kül fırını sonrası numune miktarı olarak verilmiştir.

3.2.4.3 Uçucu katı madde analizi

Sabit tartıma getirilmiş porselen krozeler içerisine yaklaşık 1 gr numune konularak kapakları kapatılmıştır. Önceden ısıtılarak 900 °C'ye getirilmiş kül fırına konulmuş ve 7 dakika bekletilmiştir. Daha sonra krozeler kül fırından çıkarılarak soğuması için desikatöre konulmuştur. Soğuduktan sonra tartılarak göre uçucu katı madde miktarı (%) eştlik 7'de görüldüğü gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Uçucu katı madde}(\%) = 100 - \frac{m_4}{m_3} \times 100 \quad (7)$$

Bu eştlikte; m_3 : Kül fırını öncesi numune miktarı

m_4 : Kül fırını sonrası numune miktarı olarak verilmiştir.

3.2.4.4 Sabit karbon oranı

Yapılan analizlerde nemi uzaklaştırılmış numuneler kullanıldığı için sabit karbon oranı belirlenirken nem miktarı hesaba katılmaz. Sabit karbon oranı (%) eştlik 8'e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{Sabit karbon} = 100 - (\% \text{Kül miktarı} + \% \text{Uçucu madde miktarı}) \quad (8)$$

3.2.5 Elementel Analiz

Kurutulmuş arıtma çamurunun, am cipsinin ve tüm biyokömür örneklerinin elementel analizi, ASTM D-5373 ve ASTM D-4239 standartlarına uygun

kalibre edilen Truspec CHN-S cihazı kullanılarak yapılmıştır. Her örnek için 3 paralel olarak analiz yapılarak sonuçların ortalaması alınmıştır. C, H, N ve S sonuçları yüzde olarak belirlendikten sonra toplamaları yüzden çıkarılarak, oksijen miktarı % olarak eşitlik 9'a göre hesaplanmıştır. Elementel analizde nemi uzaklaştırılmış örnekler kullanıldığı için oksijen miktarının (%) belirlenmesi amacıyla sadece kül oranının (%) yer verilmiştir.

$$\%O = 100 - (\%K\ddot{u}l \text{ miktarı} + \%C + \%H + \%N + \%S) \quad (9)$$

3.2.6 Isıl Değerlerin Belirlenmesi

Kurutulmuş arıtma çamurunun, çam cipsinin ve tüm biyokömür örneklerinin ısı değeri, ASTM D-240 ve ASTM D-5865 standartlarına uygun Parr 6300 marka bomba kalorimetre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Her örnek için 3 paralel olarak analiz yapılarak sonuçların ortalaması alınmıştır.

3.2.7 Deney Tasarımı ve Verilerin Analizi

Bu tez kapsamında yapılan biyomürleştirme deneyleri, iki seviyeli bir faktöriyel tasarım ile tamamlanmamış blok tasarım kombinasyonuna dayanan üç boyutlu bir tasarım olan Box Behnken deneysel tasarımına göre yapılmıştır. Cevap Yüzeyi Yöntemi ikinci dereceden bir modeldir ve tüm parametrelerin etkileşimlerini, eğrileri ve lineer olmayan değerleri kapsayabilmektedir. Bu yöntemde ilk adım; cevap değişkeni üzerinde etkisi olduğu düşünülen etkenleri yani bağımsız değişkenlerin belirlenmesidir (Öney ve Samanlı, 2017). Üç veya daha fazla bağımsız değişkenin bir fonksiyonu olan bağımlı değişkenin istatistiksel modellemesi ve optimizasyonu için kullanılmıştır. En çok kullanılan cevap yüzeyi yöntemi olan Box Behnken tasarımları, ikinci dereceden bir polinom regresyonunda faktörlerin tahmin edilmesine ve kuadratik bir yanıt yüzeyinin modellenmesine izin verir. Cevap yüzeyi, proses optimizasyonu, maksimum veya minimum yanıtların tanımlanması ve her bir ilgili faktörün veya bunların kombinasyonlarının önemi için daha fazla kullanılabilir (Medic et al., 2012). Bu tasarımda sıcaklık, bekletme süresi ve karışım oranı olarak belirlenen bağımsız değişkenlerin, bağımlı değişkenler olan HHV, kül miktarı ve kükürt

içeriği üzerine etkileri araştırılmıştır. Denemelerde, merkez noktada üç tekrarlama ve toplamda 17 deneme bulunan üç faktörlü Box Behnken tasarımı kullanılmıştır (Çizelge 3.1). Deneysel verilerin istatistiksel analizi, varyans analizi (ANOVA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üç boyutlu cevap yüzeyi grafikleri çizilerek, elde edilen sonuçlar irdelenmiştir.

Çizelge 3.1 Arıtma çamuru ve çam cipsi biyokömürü analizi için Box Behnken deneysel tasarımı

<i>Std</i>	<i>RUN</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Bekletme Süresi (dak)</i>	<i>Karışım oranı (%)</i>
9	1	280	20	25
1	2	250	20	50
14	3	280	40	50
7	4	250	40	75
10	5	280	60	25
11	6	280	20	75
4	7	310	60	50
8	8	310	40	75
6	9	310	40	25
3	10	250	60	50
2	11	310	20	50
13	12	280	40	50
5	13	250	40	25
12	14	280	60	75
15	15	280	40	50

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Ham Maddenin Özellikleri

Kısa analiz ile arıtma çamuru ve çam cipsinin nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon miktarı belirlenmiştir. Arıtma çamuru ve çam cipsinin elementel analizi yapılarak karbon, hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bunlara ek olarak; ham maddelerin ısı değeri, H/C ve O/C oranları gibi yakıt özelliklerinin yanı sıra selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri fiber analiz cihazı ile belirlenerek Çizelge 4.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1 Ham madde kısa ve elementel analiz sonuçları

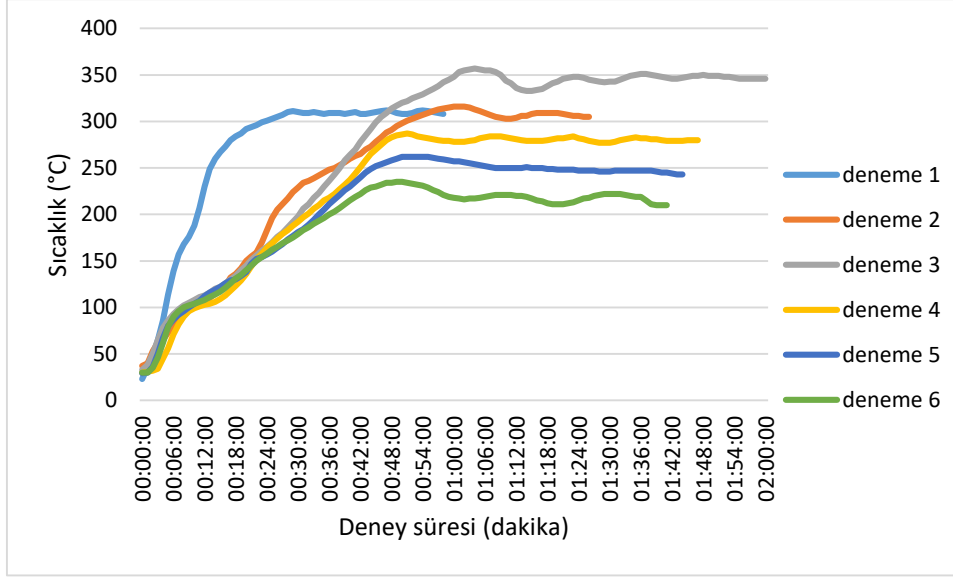
	Nem (%)	Kül (%)	Uçucu madde (%)	Sabit karbon (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
Arıtma çamuru	5,05	50,99	48,62	2,37	28,19	4,54	3,54	1,01	13,71
Çam cipsi	6,3	0,4	88,4	4,9	50,3	6,4	1,1	-	41,9

Çizelge 4.2 Ham madde yakıt özellikleri ve fiber analiz sonuçları

	Isıl değer(cal/g)	H/C	O/C	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Arıtma çamuru	2741,1	0,16	0,49	3,93	-	32,19
Çam cipsi	4378,0	0,12	0,83	45,5	11,3	31,7

4.2 Arıtma Çamuru Biyokömürleştirme Denemelerinin Sonuçları

Arıtma çamurunun biyokömürleştirilme deneyleri için sıcaklık önemli bir parametredir. Yapılan denemeler, 1 saat olarak seçilen sabit bekletme süresinde gerçekleştirilmiştir. İstenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 1 saat boyunca sıcaklık sabit tutulmuştur. Biyokömürleştirme deneylerinin zamana bağlı olarak sıcaklık değişimleri, Şekil 4.1’de verilmiştir.



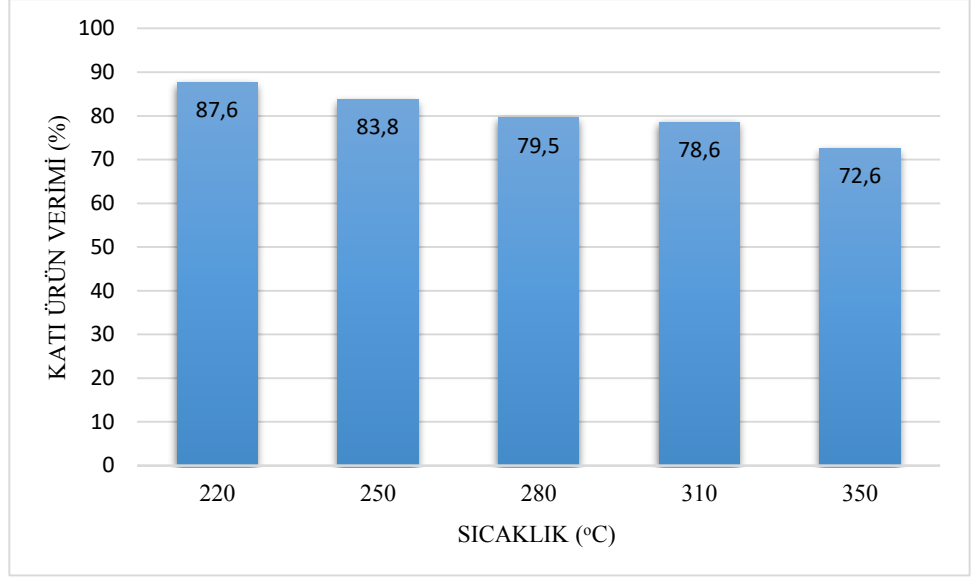
Şekil 4.1 Biyokömürleştirme deneylerinin zamana bağlı sıcaklık dağılımı eğrisi

Biyokömürleştirme prosesi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürün elde edilmektedir. Yapılan denemeler sonucunda, 1 saatlik bekletme süresinde sıcaklık artışıyla birlikte katı ürün veriminin azaldığı, gaz ve sıvı ürün veriminin ise arttığı belirlenmiştir. Çizelge 4.3 irdelendiğinde, sıcaklık 220 °C'den 350 °C'ye artırıldığında katı ürün veriminin %87,6'dan %72,6'ya düştüğü sıvı ürün veriminin %9,6'dan %20,3'e ve gaz ürün veriminin %2,8'den %7,2'ye yükseldiği verilmiştir.

Çizelge 4.3 Sıcaklığa bağlı olarak katı, sıvı ve gaz ürün verimi (bekletme süresi: 1 saat)

<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Katı ürün (%)</i>	<i>Sıvı ürün (%)</i>	<i>Gaz ürün (%)</i>
220	87,6	9,6	2,8
250	83,8	11,0	5,2
280	79,5	14,1	6,4
310	78,6	14,7	6,8
350	72,6	20,3	7,2

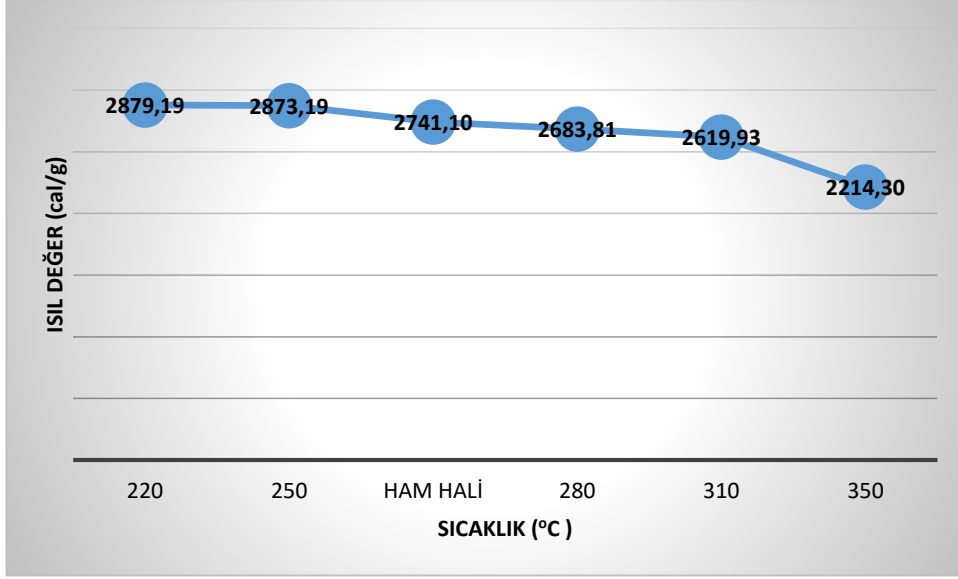
Şekil 4.2'de görüldüğü gibi yapılan denemeler sonucunda sıcaklık artışı ile katı ürün veriminin düştüğü belirlenmiştir.



Şekil 4.2 Sıcaklığa bağlı olarak katı ürün verimi değişimi

Poudel ve arkadaşları (2015) tarafından yapılan çalışmada, biyokömürleştirme derecesinin daha artmasının, ısı değeri azalmasına neden olduğu belirlenmiştir. Arıtma çamuru, termal olarak parçalanabilir organik bileşenleri içeren lignoselülozik yapıya sahip olmadığından, biyokömürleştirme sıcaklığındaki artış ile kolayca parçalanarak ısı değeri azaltılmaktadır. Arıtma çamurunun 350 °C'den daha yüksek sıcaklıkta biyokömürleştirilmesinin, ısı değerini olumsuz etkiler yarattığı belirlenmiştir.

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi arıtma çamurunun ısı değeri 2741,1 cal/g iken 220 °C'de 2879,19 cal/g'a yükselmekte ve sıcaklık artışına paralel olarak da düşmektedir. Nitekim 280 °C'de ısı değeri, 2683,81 cal/g'a düşmüştür. Bu da 280 °C üzerindeki sıcaklıkların ısı değeri üzerinde negatif etkiye sahip olduğu anlamına gelmektedir.

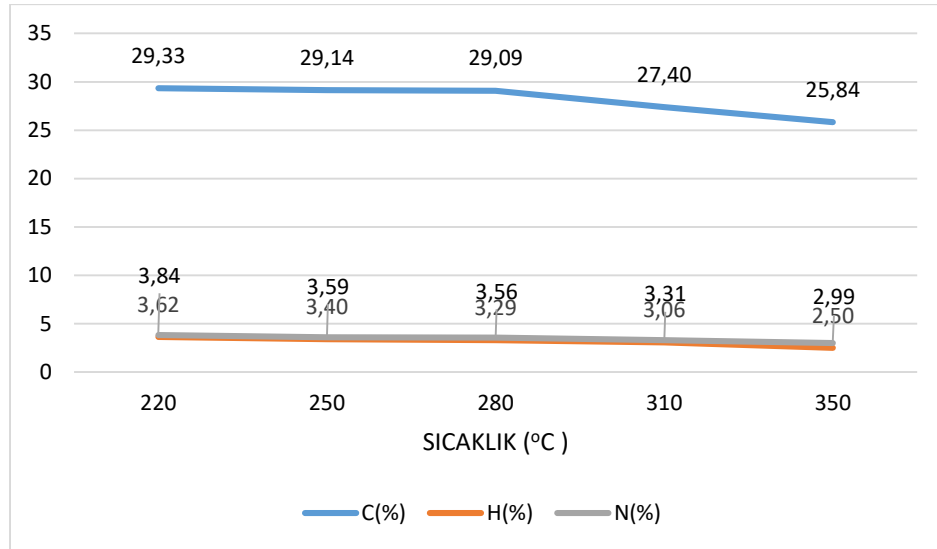


Şekil 4.3 Sıcaklığa bağlı olarak ısıl değerin değişimi

Atienza-Martínez ve arkadaşları (2013) tarafından arıtma çamurunun biyokömürleştirilmesi üzerine yapılan bir çalışmada da, akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirilen denemelerde sıcaklık ve bekletme süresinin elde edilen katı ürünün özelliklerine olan etkileri belirlenmiştir. Yapılan denemelerde, sıcaklığın 270 °C’den 320 °C’ye ve bekletme süresinin 6.1’den 20.2 dakikaya artırılması sonucunda kütle ve enerji verimi düşerken ısıl değerin arttığı saptanmıştır.

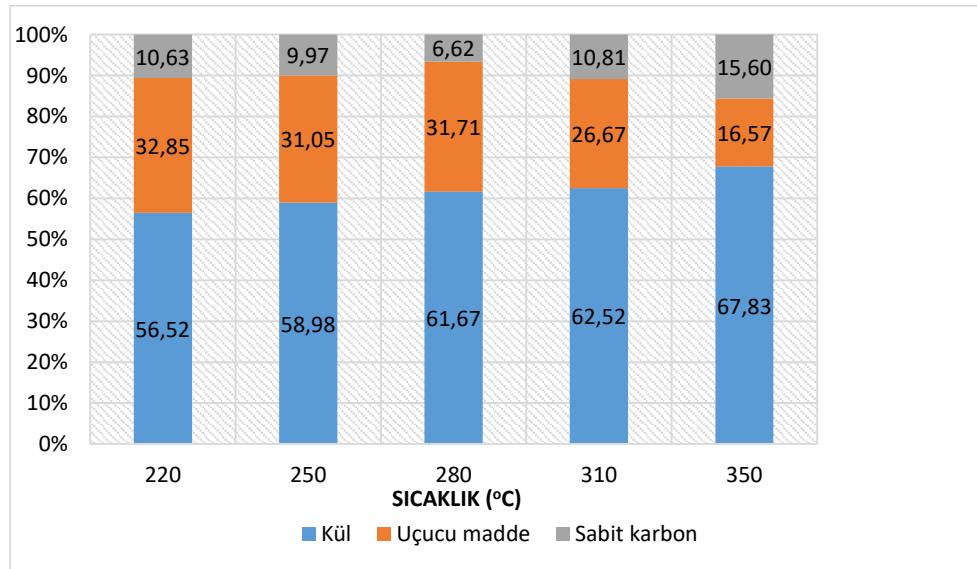
Poudel ve arkadaşları (2015) tarafından yapılan çalışmada, arıtma çamuru biyokömürünün elementel bileşimi, enerji verimi, kül içeriği ve uçucu madde miktarı açısından karakterize edilmiştir. Enerji ve kütle verimleri, biyokömürleştirme prosesi sıcaklığı arttıkça azalmaktadır. Sıcaklık artışı ile biyokömürün bileşiminde ağırlıkça karbon oranı artarken hidrojen ve oksijen oranı azalma eğilimi göstermektedir (Poudel et al., 2015).

Çizelge 4.1’de arıtma çamurunun karbon içeriğinin %28.19, hidrojen içeriğinin %4,54 ve azot içeriğinin ise %3.54 olduğu görülmektedir. Şekil 4.4’te görüldüğü gibi, biyokömürün karbon içeriği sıcaklık 220 °C’den 280 °C’ye yükselinceye kadar %29,09 oranına ulaşmıştır. 280 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda elde edilen biyokömürün karbon içeriğinin, ham arıtma çamurunun karbon içeriğinin altına düştüğü görülmektedir. Hidrojen ve azot içeriği ise artan sıcaklıkla birlikte düşme eğilimindedir.



Şekil 4.4 Sıcaklığa bağlı olarak C, H ve N içeriği değişimi

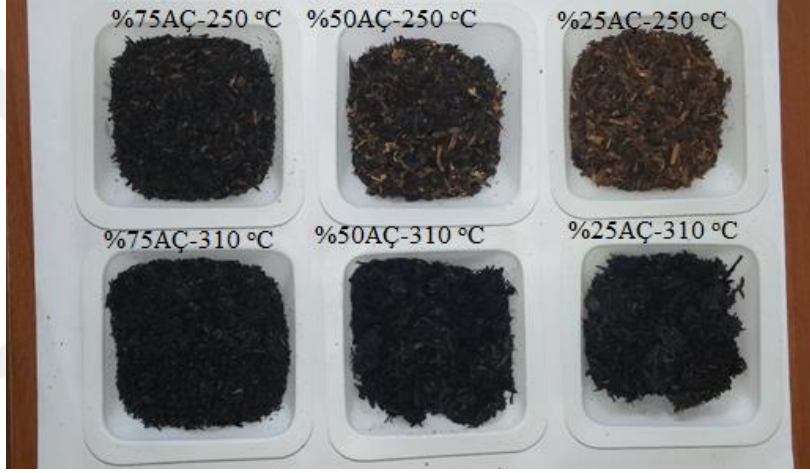
Biyokömürleştirme esnasında artan karbon oranı ile uçucu madde fraksiyonu azalmaktadır (Mock et al., 2017). Çizelge 4.1’de arıtma çamurunun kül içeriğinin %50,99 olduğu görülmektedir. Şekil 4.5’e dikkat edilecek olursa, sıcaklık 220 C’den 350 C’ye yükseldiği zaman biyokömürlerin kül içeriği de, %56,52’den %67,83’e yükselmektedir. Arıtma çamurunun uçucu madde içeriği %48,62 iken biyokömürleştirme prosesi ile elde edilen biyokömürlerin uçucu madde içeriği, 220 °C’de % 32,85 ve 350 °C’de 16,57’ye kadar düşmektedir.



Şekil 4.5 Sıcaklığa bağlı olarak kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarlarındaki değişim

4.3 Arıtma Çamuru ve Çam Cipsinin Birlikte Biyokömürleştirilme Denemelerinin Sonuçları

Şekil 4.6’da görüldüğü gibi, artan sıcaklık ve azalan arıtma çamuru karışım oranı, elde edilen biyokömürlerin daha koyu renkli olmasına neden olmaktadır. Bekletme süresinin artmasıyla, biyokütle polimerinin katı ürüne dönüşümü tamamlanarak daha koyu renge sahip biyokömür elde edilebilmektedir. Arıtma çamuru karıştırma oranının %25’ten %75’e, sıcaklığın ise 250 °C’den 310 °C’ye yükseltilmesi durumunda, elde edilen biyokömürlerin rengi daha koyu olmaktadır. Rengin daha koyu olması biyokömürleştirmenin başarılı olduğunu göstermektedir.

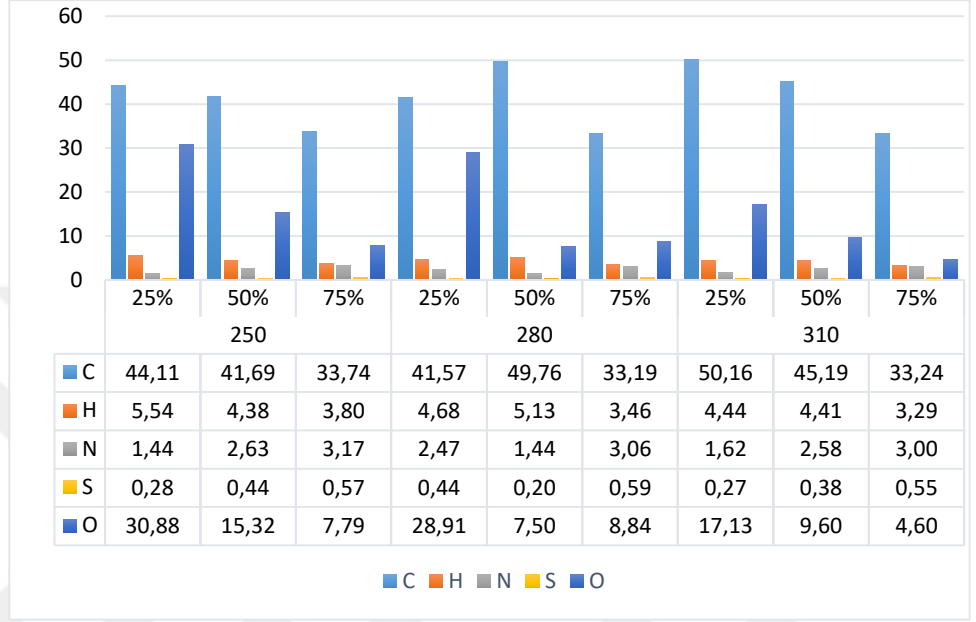


Şekil 4.6 Karışım oranı ve sıcaklığa bağlı olarak biyokömürdeki renk değişimi

4.3.1 Analiz sonuçları

Yapılan denemeler sonucunda elde edilen biyokömürlerin nihai bileşimleri Şekil 4.7’de gösterilmektedir. Yüksek sıcaklık ve düşük arıtma çamuru karışım oranında, elde edilen biyokömürlerin daha yüksek karbon içeriğine sahip iken hidrojen, oksijen ve azot miktarlarının daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, oksijen ve azot içeren hidrokarbonların daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında, daha fazla oranda uzaklaştırıldığını göstermektedir. En düşük arıtma çamuru karışım oranında (%25); 250 °C sıcaklıkta elde edilen biyokömürün karbon içeriği %44,11 iken 310 °C sıcaklıkta elde edilen biyokömürün karbon içeriği %50,16’dır. En yüksek arıtma çamuru karışım

oranında (%75); 250 °C sıcaklıkta elde edilen biyokömürün karbon içeriği %33,74 iken 310 °C sıcaklıkta elde edilen biyokömürün karbon içeriği ise %33,24'dür. En düşük arıtma çamuru karışım oranında sıcaklık artışıyla karbon içeriğinde önemli ölçüde değişim olmaktadır. Bunun sebebi ise; arıtma çamurunun (%28,19) çam cipsine (%50,3) göre çok düşük karbon içeriğine sahip olmasıdır.



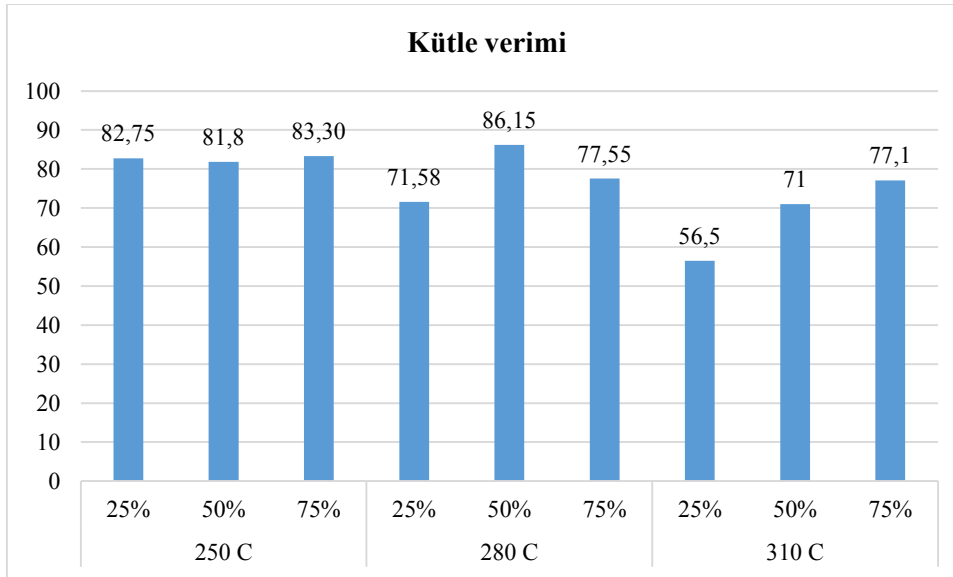
Şekil 4.7 Elementel analiz sonuçları

Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi, toplam ham maddenin %25'ini arıtma çamuru oluşturduğu zaman sıcaklığa bağlı olarak biyokömürlerin ısı değerinde önemli derecede değişim olmaktadır. Toplam ham maddenin %75'ini arıtma çamurunun oluşturması durumunda ise sıcaklık 250 °C'den 310 °C'ye artırılsa bile biyokömürlerin ısı değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Yapılan analizler sonucunda ısı değerinin 2741,1 cal/g olduğu belirlenmiştir. Toplam ham maddeye %25 çam cipsi karıştırılması, arıtma çamurunun ısı değerini 2741,1 cal/g'den 3146,33 cal/g'a yükseltmiştir. Bunun sonucunda; arıtma çamuru karışım oranı düştükçe sıcaklığın ısı değer üzerinde olan etkisinin arttığı görülmektedir.

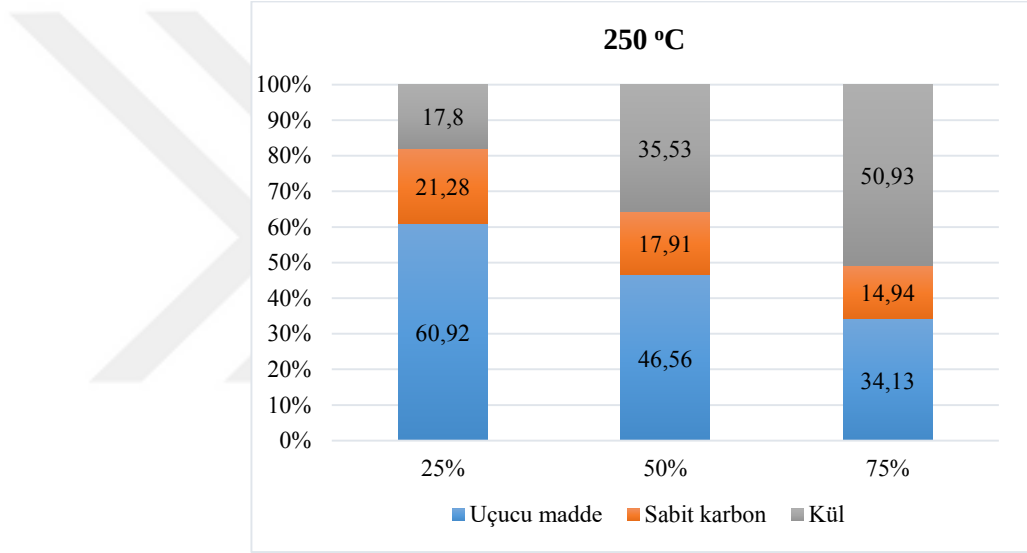
Çizelge 4.4 Arıtma çamuru karışım oranına göre biyokömürlerin ısı değerleri (cal/g)

<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Arıtma çamuru karışım oranı</i>		
	<i>%25</i>	<i>%50</i>	<i>%75</i>
250	4450,28	3941,52	3146,33
280	4878,99	4158,94	3142,01
310	5474,50	4169,08	3186,67

Şekil 4.8’de sıcaklığa ve karışım oranına bağlı olarak, elde edilen biyokömürlerin kütle verimi verilmektedir. 250 °C’de karışım oranının değişimi kütle verimini çok fazla etkilememiştir. En reaktif bileşik olan hemiselüloz 225-325 °C, selüloz 250-375 °C ve lignin 250-500 °C sıcaklık aralığında bozunmaktadır (Poudel et al., 2017). 310 C’de kütle veriminin daha az olması; sıcaklık arttıkça hemiselüloz ve selülozun daha fazla bozunması ve daha fazla kütle kaybına sebep olmalarından kaynaklanmaktadır. 310 C’de ham maddeye %25 arıtma çamuru karıştırıldığında kütle veriminin %75 arıtma çamuru karıştırılması durumuna göre daha düşük olmasının sebebi ise; çam cipsinin arıtma çamuruna göre daha fazla hemiselüloz ve selüloz içermesidir. Arıtma çamuru %3,9 selüloz içerirken, çam cipsi %45,5 selüloz ve %11,3 hemiselüloz içermektedir.

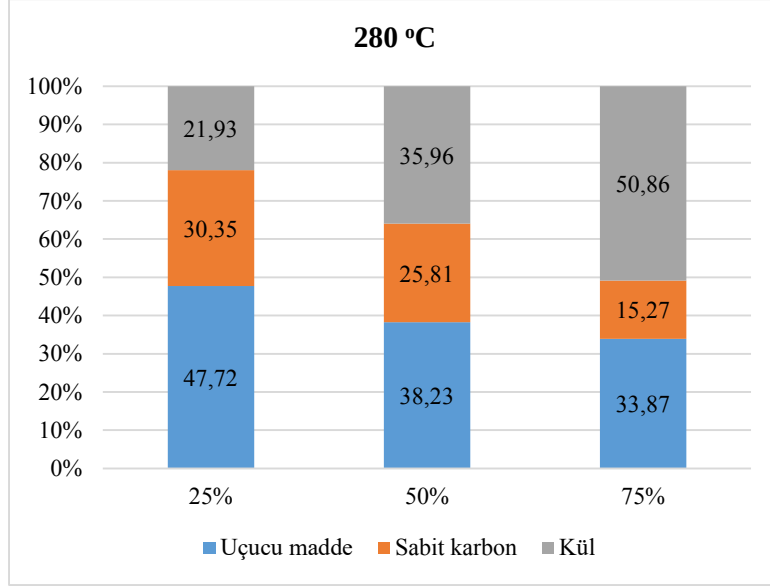
**Şekil 4.8** Sıcaklığa ve karışım oranına bağlı olarak kütle veriminin değişimi

Şekil 4.9’da 250 °C’de toplam ham maddedeki arıtma çamurunun karışım oranlarına göre elde edilen biyokömürlerin uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarları (%) verilmiştir. Arıtma çamuru karışım oranı arttıkça kül miktarının da arttığı görülmektedir. Bu durum arıtma çamurunun kül içeriğinin, % 50,99 olmasından kaynaklanmaktadır. Arıtma çamuru karışım oranı azaldıkça kül miktarının azalmasının sebebi ise, çam cipsinin kül içeriğinin %0,4 olmasıdır. Sıcaklık 250 °C’de sabit iken arıtma çamuru karışım oranı azaldıkça biyokömürlerin uçucu madde miktarının da arttığı görülmektedir. Bunun sebebi; çam cipsinin (%88,4), arıtma çamuruna (%48,62) göre yüksek uçucu madde içermesidir.



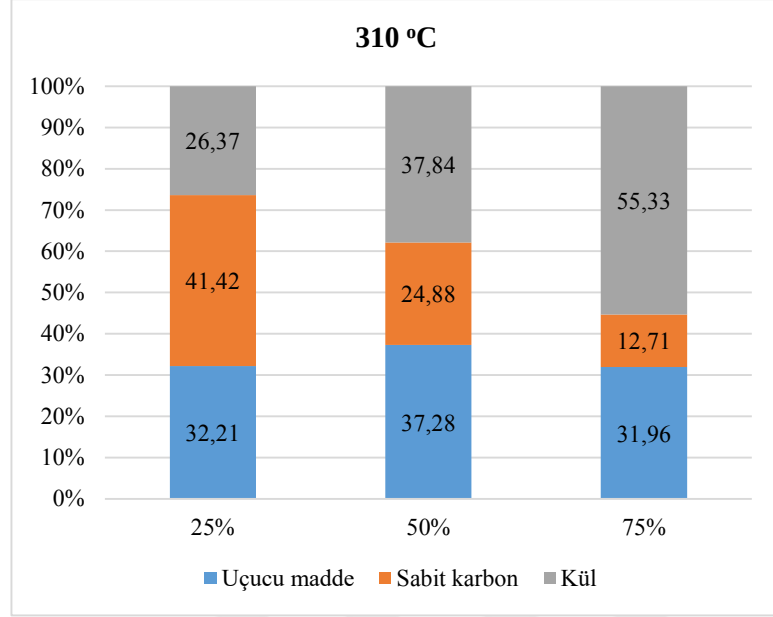
Şekil 4.9 250 °C’de karışım oranına bağlı olarak biyokömürlerin kısa analiz değerleri

Çizelge 4.10’da 280 °C’de elde edilen biyokömürlerin kısa analiz sonuçları verilmiştir. Dikkat edilecek olursa, sıcaklık artışı ile kül içeriğinin ve sabit karbon miktarının arttığı, uçucu maddenin ise azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.10 280 °C’de karışım oranına bağlı olarak biyokömürlerin kısa analiz değerleri

Şekil 4.11’de, sıcaklığın 310 °C’ye yükseltilmesiyle kül ve sabit karbon miktarında artış gözlenirken sıcaklığın etkisiyle uçucu madde gideriminin de arttığı gözlenmiştir. %25 arıtma çamuru karışım oranı için; 250 °C’de uçucu madde miktarı %60,92 iken sıcaklık 310 °C’ye yükseltildiğinde uçucu madde miktarı %32,21’e düşmektedir. Sıcaklık yükseldikçe uçucu madde içeriği azalmakta, sabit karbon içeriği ise artmaktadır (Bridgeman et.al., 2010). Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2011), ham talaş ile karşılaştırıldığında, çam cipsi biyokömürlerinin nem ve uçucu madde içeriği, artan sıcaklık ile önemli derecede azalırken kül ve sabit karbon miktarında büyük artışlar gözlemlenmiştir.



Şekil 4.11 280 °C’de karışım oranına bağlı olarak biyokömürlerin kısa analiz değerleri

4.3.2 Isıl değere, sıcaklık, bekletme süresi ve karışım oranının etkisi

Isıl değeri için varyans analiz sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir. Bu çalışmada; kalorik değer için 25.25 F-değeri ve probabilitate değeri düşük olduğundan (<0,0001) model anlamlıdır. "Prob> F" değerinin 0.0500’ten düşük olması, denemeler sonucu elde edilen sonuçların anlamlı olduğunu gösterir. Bu durumda, karışım oranı (C) ve sıcaklık*karışım oranı (AC) önemli model terimleridir. En önemli terimin karışım oranı olduğu görülmektedir. Bu durum olasılık değeri olan p-değeri 0.1000’den büyük model terimlerinin, önemli olmadığını göstermektedir. Çok anlamlı olmayan çok sayıda model terimi varsa, bu terimler formülde yazılmayarak model iyileştirebilmektedir. Isıl değer için, model denklemi eşitlik 10’daki gibi oluşturulmuştur. Bu denkleme göre; sıcaklık ve sıcaklık/bekletme süresi etkileşimi, kalorik değer üzerinde pozitif etkiye neden olurken bekletme süresi ve karışım oranı negatif bir etkiye neden olmaktadır.

$$HHV = + 4139.71 + 146.80*A - 11.93*B - 845.43*C + 86.33*AB - 245.97*AC - 75.58*B*C - 15.28*A^2 - 57.24*B^2 - 59.98*C^2 \quad (10)$$

Çizelge 4.5 Isıl değer için varyans analizi sonuçları

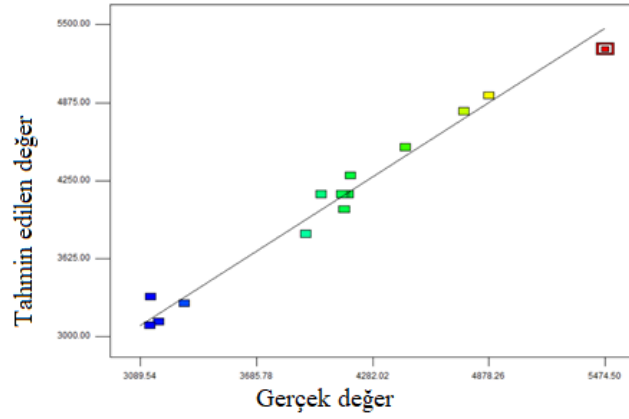
Kaynak	Kareler toplamı	df	Ortalamaların karesi	F-değeri	p-değeri
Model	6.210E+006	9	6.900E+005	25.25	0.0012
A-Sıcaklık	1.724E+005	1	1.724E+005	6.31	0.0537
B-Bekletme süresi	1139.55	1	1139.55	0.042	0.8462
C-Karışım oranı	5.718E+006	1	5.718E+006	209.26	<0.0001
AB	29811.48	1	29811.48	1.09	0.3441
AC	2.420E+005	1	2.420E+005	8.86	0.0309
BC	22849.35	1	22849.35	0.84	0.4024
A ²	862.54	1	862.54	0.032	0.8660
B ²	12099.30	1	12099.30	0.44	0.5352
C ²	13285.29	1	13285.29	0.49	0.5167
Artık	1.366E+005	5	27325.20		
Uyum eksikliği	1.360E+005	3	45336.85	147.3	0.0067
Hata	615.44	2	307.72		
Düzeltilmiş toplam	6.347E+006	14			

Çizelge 4.6’te ısı değer için özet istatistikleri verilmektedir. Çoklu belirleme katsayısı olan R^2 , bağımsız değişkenlerce bağımlı değişkendeki değişimin yüzde ne kadarının açıklandığını gösteren bir değerdir (Öney ve Samanlı, 2017). Isıl değer için çoklu belirleme katsayısı (R^2), 0.9785 olarak hesaplanmıştır. Bu da, 3 bağımsız değişkenin beraberce ısı değerindeki değişimin %97,85’ini açıkladığını göstermektedir.

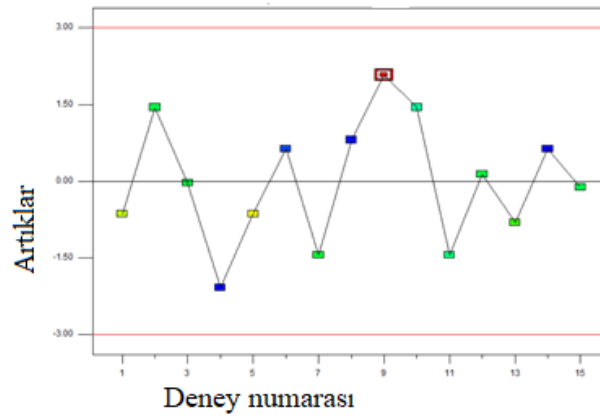
Çizelge 4.6 Üç öngörüye sahip ısıl değer tepki yüzey modelinin özet istatistikleri: karıştırma oranı, sıcaklık ve bekleme süresi

Standart sapma	165,30
R² (çoklu belirleme katsayısı)	0,9785
Ayarlamalı R²	0,9397
Tahmini R²	0,6569

Şekil 4.12’de tahmini sonuçların ve deney sonuçlarının birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 4.13’te ise en yüksek hata payı olan deneyler gösterilmektedir. Buna göre; Deneme 13 (%50 arıtma çamuru+%50 çam cipsi, 250°C ve 20 dakika), Deneme 12 (%75 arıtma çamuru +%25 çam cipsi, 250°C ve 40 dakika), Deneme 18 (%25 arıtma çamuru +%75 çam cipsi, 310°C ve 40 dakika) en yüksek hata payına sahip denemelerdir.

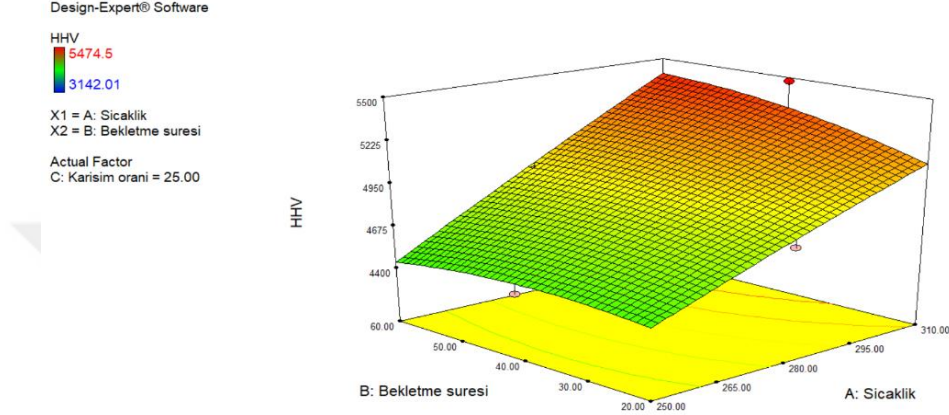


Şekil 4.12 Isıl değer için tahmin edilen ve hesaplanan değerler



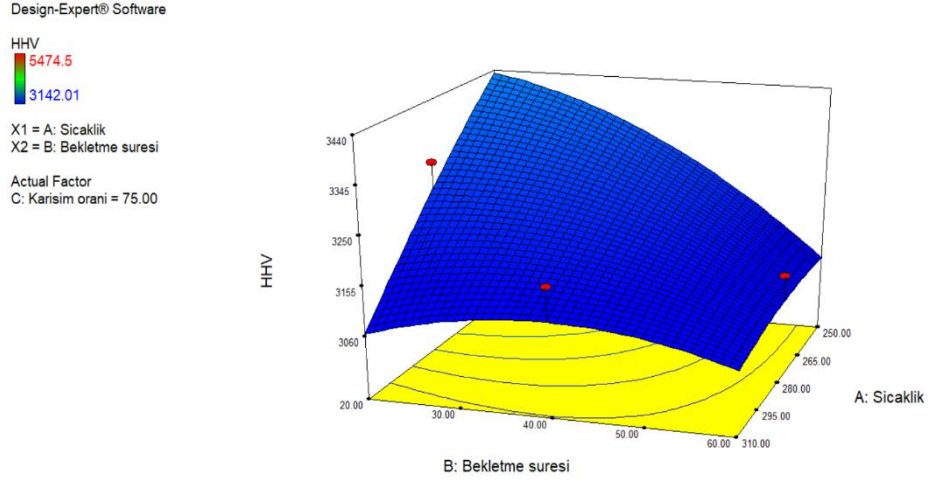
Şekil 4.13 Isıl değer için hata payları

Denemelerde toplam ham madde miktarı, karıştırılan arıtma çamuru oranı %25, %50 ve %75 olmak üzere 3 farklı karışım oranı denenmiştir. Şekil 4.14'te arıtma çamurunun en düşük karışım oranı olan %25'de sabit tutulduğu zaman sıcaklık ve bekletme süresinin ısı değeri üzerine etkileri görülmektedir. Karıştırma oranı %25'de ve bekletme süresi 40 dakikada sabit tutulduğu zaman 250 °C'de ısı değeri 4450,28 cal/g iken 310 °C'de 5474,5 cal/g'a yükseldiği görülmektedir.



Şekil 4.14 Arıtma çamuru+çam cipsi biyokömürü ısı değeri için sıcaklık ve bekletme süresine bağlı yüzey grafiği (karışım oranı: %25)

Şekil 4.15'de ise arıtma çamurunun en yüksek karışım oranı olan %75'de sabit tutulduğu zaman oluşan etkiler görülmektedir. Arıtma çamuru karışım oranı %75 olduğu zaman sıcaklık ve bekletme süresinde gerçekleşen artış ile birlikte ısı değeri düşmektedir. Bunun sebebi ise ham arıtma çamurunun % 50,99 kül içeriğine sahip olmasıdır. Arıtma çamurunun karbon içeriği %28,19 iken çam cipsinin %50,3'tür. Arıtma çamurunun organik içeriğinin düşük olmasından dolayı sıcaklık negatif etkiye sahiptir. Toplam karışımda arıtma çamurunun miktarı azaldıkça sıcaklık ve bekletme süresinin yükselmesine bağlı olarak ısı değerinin de yükseldiği görülmektedir.



Şekil 4.15 Arıtma çamuru+çam cipsi biyokömürü ısı değeri için sıcaklık ve bekletme süresine bağlı yüzey grafiği (karışım oranı: %75)

4.3.3 Kül içeriğine sıcaklık, bekletme süresi ve karışım oranının etkisi

Çizelge 4.7’de kül içeriği için varyans analizi verilmiştir. Kül içeriği için 57.44 F, değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. "Prob> F" değerinin 0.0500'ten düşük olması, denemeler sonucu elde edilen sonuçların anlamlı olduğunu gösterir. Bu durumda, sıcaklık (A), bekletme süresi (B) ve karışım oranı (C) önemli model terimleridir. Ancak en önemli parametre, karışım oranıdır. Bu durum olasılık değeri olan p - değeri 0.1000'den büyük model terimlerinin önemli olmadığını göstermektedir. Çok anlamlı olmayan çok sayıda model terimi varsa, bu terimler formülde yazılmayarak model iyileştirebilmektedir. Kül içeriği için, model denklemi eşitlik 11’deki gibi oluşturulmuştur. Bu denkleme göre; sıcaklık, bekletme süresi, karışım oranı ve sıcaklık/bekletme süresi etkileşimi, kül içeriği üzerinde pozitif etkiye neden olurken, sıcaklık/karışım oranı ile bekletme süresi/karışım oranının etkileşimi negatif bir etki ortaya çıkarmaktadır.

$$\begin{aligned} \text{Kül} = & +36.48 + 2.05*A + 1.86*B + 15.79*C + 0.31*A*B - 1.04*A*C - \\ & 1.60*B*C - 0.28*A^2 - 2.36*B^2 + 1.41*C^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Çizelge 4.7 Kül içeriği için varyans analiz sonuçları

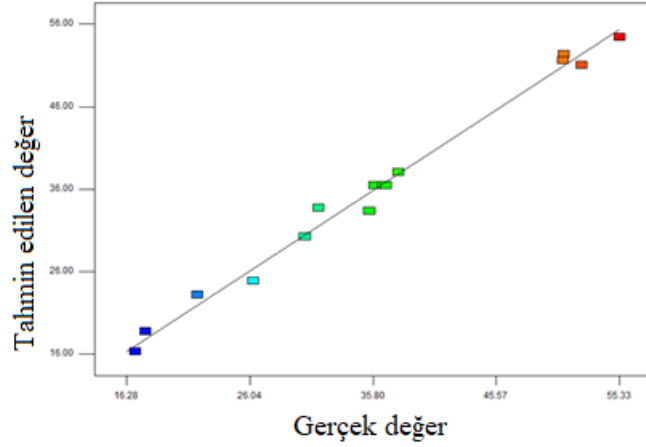
Kaynak	Kareler toplamı	df	Ortalamaların karesi	F-değeri	p-değeri
Model	2101.48	9	233.50	57.44	0.0002
A-Sıcaklık	33.50	1	33.50	8.24	0.0350
B-Bekletme süresi	27.64	1	27.64	6.80	0.0478
C-Karışım oranı	1995.22	1	1995.22	490.80	<0.0001
AB	0.37	1	0.37	0.092	0.7744
AC	4.35	1	4.35	1.07	0.3485
BC	10.21	1	10.21	2.51	0.1739
A ²	0.29	1	0.29	0.072	0.7985
B ²	20.61	1	20.61	5.07	0.0741
C ²	7.34	1	7.34	1.81	0.2368
Artık	20.33	5	4.07		
Uyum eksikliği	19.89	3	6.63	30,53	0,0319
Hata	0.43	2	0.22		
Düzeltilmiş toplam	2121.81	14			

Çizelge 4.8’de kül içeriği için özet istatistikleri verilmektedir. Kül içeriği için çoklu belirleme katsayısı (R^2), 0.9904 olarak hesaplanmıştır. Bu da 3 bağımsız değişkenin beraberce kül içeriğindeki değişimin %99,04’ünü açıkladığını göstermektedir.

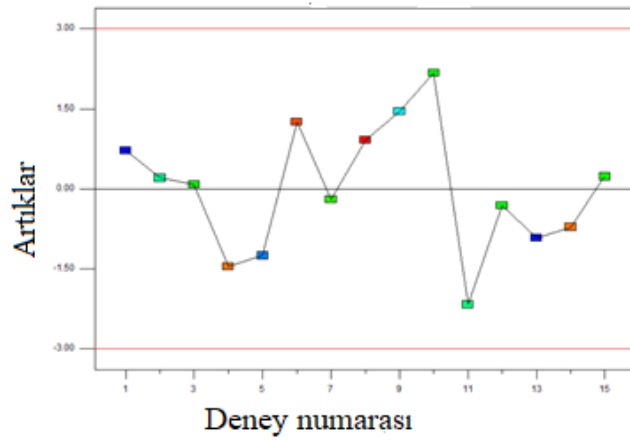
Çizelge 4.8 Üç öngörüye sahip kül içeriği tepki yüzey modelinin özet istatistikleri: karıştırma oranı, sıcaklık ve bekletme süresi

Standart sapma	2,02
R² (çoklu belirleme katsayısı)	0,9904
Ayarlamalı R²	0,9732
Tahmini R²	0,8495

Şekil 4.16’da tahmini sonuçların ve deney sonuçlarının birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 4.17’de ise en yüksek hata payı olan deneyler gösterilmektedir. Buna göre; Deneme 8 (%50 arıtma çamuru + %50 çam cipsi, 250°C, 60 dakika), Deneme 20 (%50 arıtma çamuru + %50 çam cipsi, 310°C, 20 dakika), Deneme 12 (%75 arıtma çamuru + %25 çam cipsi, 250°C, 40 dakika) ve Deneme 10 (%75 arıtma çamuru + %25 çam cipsi, 280 °C, 20 dakika) en yüksek hata payına sahiptir.



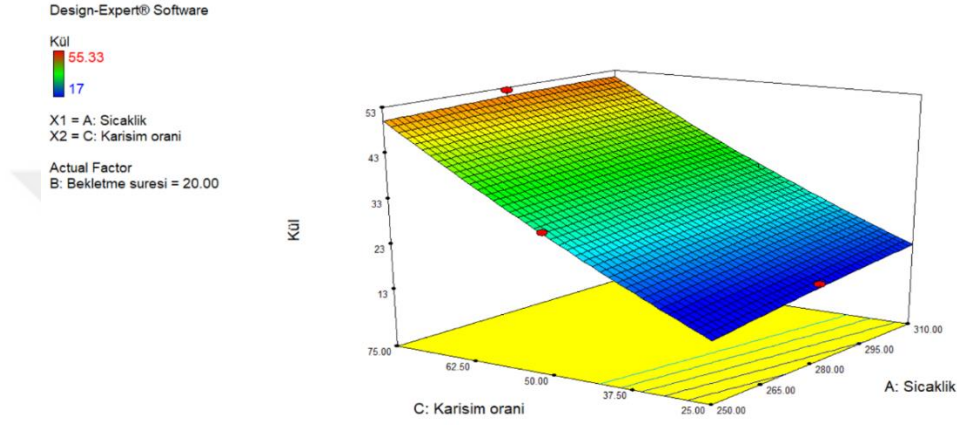
Şekil 4.16 Kül içeriği için tahmin edilen ve hesaplanan değerler



Şekil 4.17 Kül içeriği için hata payları

Şekil 4.18’de en düşük bekletme süresi olan 20 dakikada yapılan biyokömürleştirme denemeleri 280 °C’de ve arıtma çamuru karıştırma oranı %75 ile gerçekleştirildiği zaman kül içeriği %52,32 iken, aynı sıcaklıkta ve arıtma

çamuru karışım oranı %25'e düşürüldüğünde ise %17'ye düşmektedir. Arıtma çamuru karışım oranı %50'de sabit tutulduğunda kül içeriği 250 °C sıcaklıkta %30,44 iken, sıcaklık 310 °C'ye yükseltildiğinde %31,53 oranında yükselmektedir. Bu durum, sabit sıcaklık ve bekletme süresinde karışım oranının artmasıyla kül içeriğinin de arttığını göstermektedir. Karışım oranı sabit tutulup sıcaklık arttırılırsa kül içeriğinde az bir değişim olmaktadır. Böylece, karışım oranının en önemli parametre olduğunu görülmektedir.



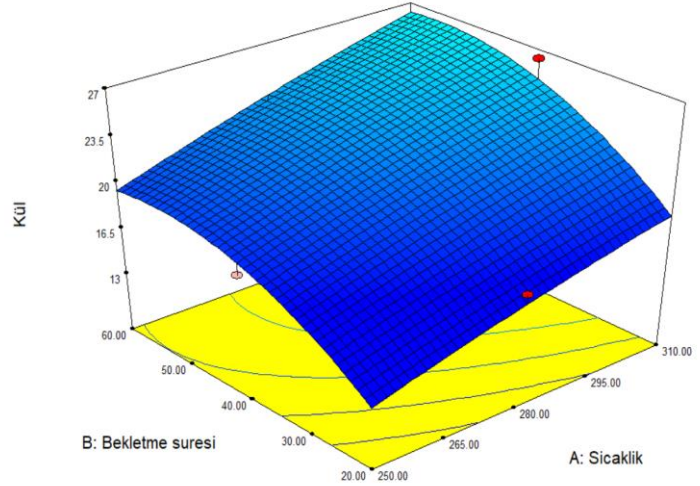
Şekil 4.18 Arıtma çamuru+çam cipsi biyokömürü kül içeriği için karışım oranı ve sıcaklığa bağlı yüzey grafiği

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi, arıtma çamuru karıştırma oranı %25'de sabit tutulduğu zaman en yüksek sıcaklıkta (310 °C) ve en yüksek bekletme süresinde (60 dakika) kül içeriği en yüksek değere sahiptir. Böylece, sıcaklık ve bekletme süresinin de karıştırma oranından sonra önemli parametreler olduğu görülmektedir.

Design-Expert® Software

Kül
55.33
17

X1 = A: Sıcaklık
X2 = B: Bekletme süresi
Actual Factor
C: Karışım oranı = 25.00



Şekil 4.19 Arıtma çamuru+çam cipsi biyokömürü kül içeriği için sıcaklık ve bekletme süresine bağlı yüzey grafiği

4.3.4 Kükürt içeriğine sıcaklık, bekletme süresi ve karışım oranının etkisi

Çizelge 4.9’da kükürt içeriği için varyans analizi verilmiştir. Kükürt içeriği için 5.61 F değeri, modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. "Prob> F" değerinin 0.0500'ten düşük olması, denemeler sonucu elde edilen sonuçların anlamlı olduğunu gösterir. Bu durumda, karışım oranı (C) ve karışım² (C²) önemli model terimleridir. Ancak en önemli parametre, karışım oranıdır. Bu durum olasılık değeri olan p - değeri 0.1000'den büyük model terimlerinin önemli olmadığını göstermektedir. Çok anlamlı olmayan çok sayıda model terimi varsa, bu terimler formülde yazılmayarak model iyileştirebilmektedir. Kükürt içeriği için, model denklemini eşitlik 12’deki gibi oluşturulmuştur. Bu denkleme göre; bekletme süresi ve karışım oranı kükürt içeriği üzerinde pozitif etkiye neden olurken sıcaklık, sıcaklık/ bekletme süresi, sıcaklık/karışım oranı ve bekletme süresi/karışım oranı etkileşimi negatif bir etkiye neden olmaktadır.

$$\begin{aligned} \text{Kükürt} = & +0.27 - 0.014*A + 0.032*B + 0.13*C - 1.000E-002*A*B - 2.500E \\ & - 003*A*C - 0.050*B*C + 0.047*A^2 + 0.085*B^2 + 0.097*C^2 \end{aligned} \quad (12)$$

izelge 4.9 Kükürt içeriği için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	df	Ortalamaların karesi	F-değeri	p-değeri
Model	0.22	9	0.025	5.61	0.0360
A-Sıcaklık	1.513E-003	1	1.513E-003	0.34	0.5851
B-Bekletme süresi	8.450E-003	1	8.450E-003	1.90	0.2266
C-Karışım oranı	0.14	1	0.14	32.17	0.0024
AB	4.000E-004	1	4.000E-004	0.090	0.7763
AC	2.500E-005	1	2.500E-005	5.620E-003	0.9431
BC	0.010	1	0.010	2.25	0.1941
A ²	8.185E-003	1	8.185E-003	1.84	0.2330
B ²	0.026	1	0.026	5.94	0.0589
C ²	0.035	1	0.035	7.82	0.0381
Artık	0.022	5	4.448E-003		
Uyum eksikliği	6.975E-003	3	2.325E-003	0,30	0,8244
Hata	0.015	2	7.633E-003		
Düzeltilmiş toplam	0.25	14			

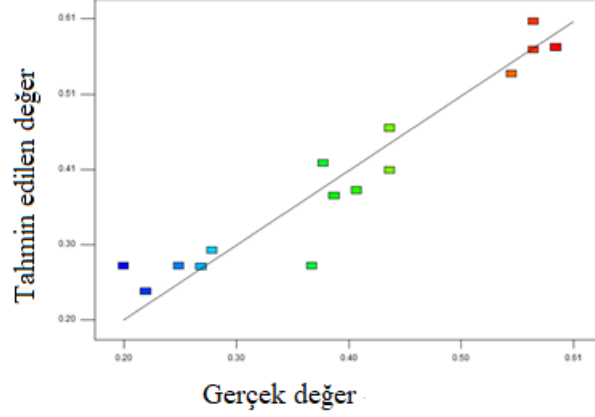
Çizelge 4.10'da kükürt içeriği için için özet istatistikleri verilmektedir. Kükürt içeriği için çoklu belirleme katsayısı (R^2) 0,9099 olarak hesaplanmıştır. Bu da 3 bağımsız değişkenin beraberce kükürt içeriğindeki değişimin %90,99'unu açıkladığını göstermektedir.

Çizelge 4.10 Üç öngörüye sahip kükürt içeriği tepki yüzey modelinin özet istatistikleri: karıştırma oranı, sıcaklık ve bekletme süresi

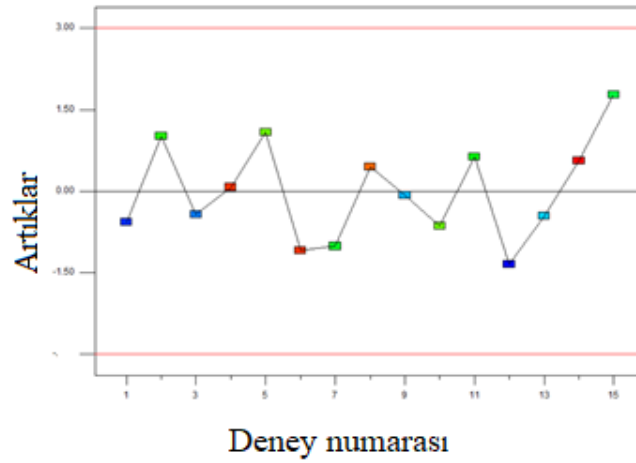
Standart sapma	0,067
R^2 (çoklu belirleme katsayısı)	0,9099
Ayarlamalı R^2	0,7478
Tahmini R^2	0,4090

Şekil 4.20'de tahmini sonuçların ve deney sonuçlarının birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 4.21'de ise en yüksek hata payı olan deneyler

gösterilmektedir. Buna göre; Deneme 19 (%50 arıtma çamuru + %50 çam cipsi, 280°C, 40 dakika), Deneme 15 (%50 arıtma çamuru + %50 çam cipsi, 280°C, 40 dakika), Deneme 14 (%25 arıtma çamuru + %75 çam cipsi, 280°C, 60 dakika) ve Deneme 10 (%75 arıtma çamuru + %25 çam cipsi, 280 °C, 20 dakika) en yüksek hata payına sahiptir.



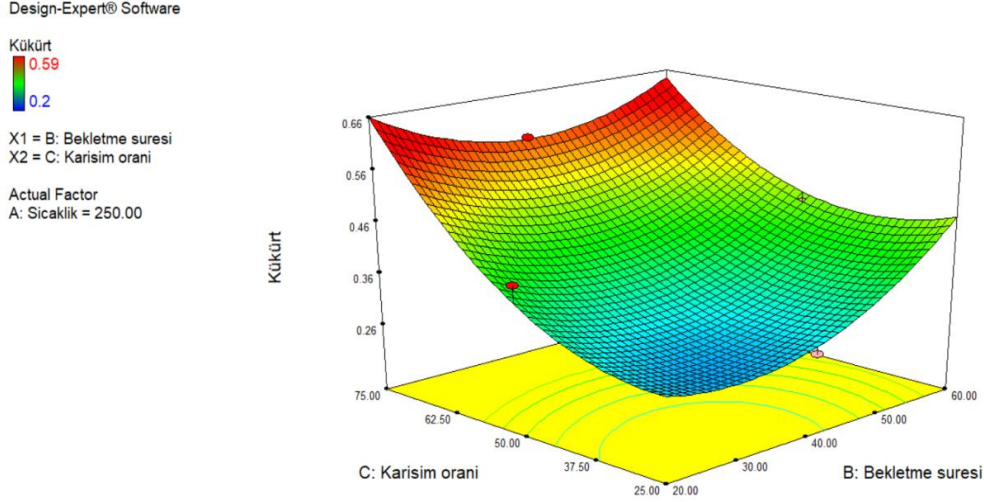
Şekil 4.20 Kükürt içeriği için tahmin edilen ve hesaplanan değerler



Şekil 4.21 Kükürt içeriği için hata payları

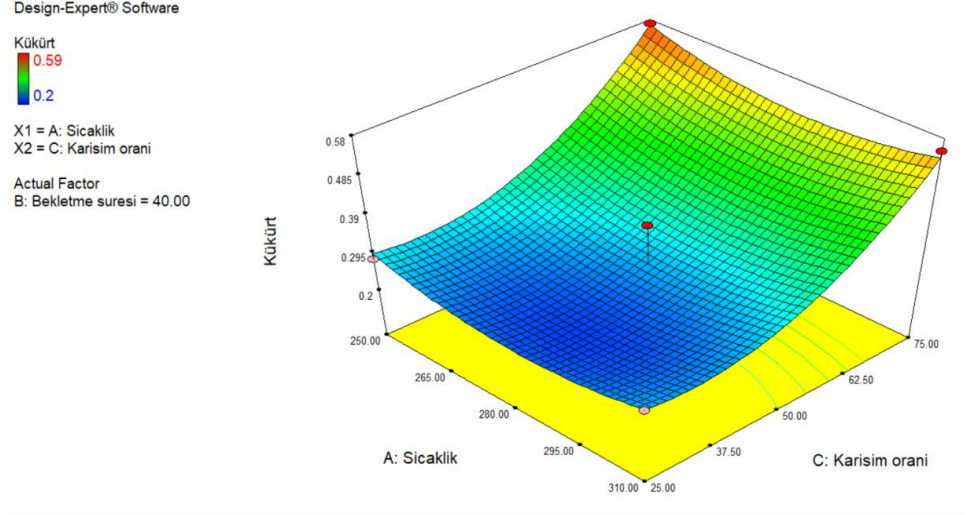
Şekil 4.22’de, sıcaklığın 250 °C’de ve bekletme süresinin 40 dakikada sabit tutularak yapıldığı biyokömürleştirme denemelerinde, kükürt içeriğinin arıtma çamuru karıştırma oranının %25 olması durumunda %0,28 iken, arıtma çamuru karıştırma oranının %75 olması durumunda ise %0,57’ye yükseldiği görülmektedir. Böylece arıtma çamuru karıştırma oranı azaldıkça, kükürt içeriği de düşmektedir. Bunun sebebi ise; çam cipsi ile karşılaştırıldığında arıtma

çamurunun %1,01 gibi yüksek kükürt içeriğine sahip olmasıdır. Karıştırma oranı %50’de ve sıcaklık 250 °C’de sabit tutulduğu zaman ise, bekletme süresinin 20 dakikadan 40 dakikaya yükselmesi kükürt içeriğinin %0,41’den %0,44’e artmasına neden olmaktadır. Böylece bekletme süresinin, tek başına kükürt içeriği üzerinde çok önemli bir etki yaratmadığı görülmektedir.



Şekil 4.22 Arıtma çamuru+çam cipsi biyokömürü kükürt içeriği için karışım oranı ve bekletme süresine bağlı yüzey grafiği

Şekil 4.23’de, bekletme süresinin 40 dakikada ve karıştırma oranının %75 oranında sabit tutulduğu biyokömürleştirme denemeleri sonucunda, sıcaklık 250°C’den 310 °C’ye yükseltildiğinde kükürt içeriğinin %0,57’den %0,55’e düştüğü görülmektedir. Bekletme süresinin 40 dakikada ve karıştırma oranı %25’de sabit tutulduğu biyokömürleştirme denemeleri sonucunda ise, sıcaklığın 250 °C’den 310 °C’ye yükseltilmesi durumunda kükürt içeriğinin %0,28’den %0,27’ye düştüğü gözlenmiştir. Böylece karıştırma oranı değişse bile sıcaklık, kükürt içeriği üzerinde çok fazla etkisi olmayan bir parametredir.



Şekil 4.23 Arıtma çamuru+çam cipsi biyokömürü kükürt içeriği için sıcaklık ve karışım oranına bağlı yüzey grafiği

4.3.5 Optimum deney koşullarının belirlenmesi

Arıtma çamuru ve çam cipsinin birlikte biyokömürleştirilmesi ile elde edilen biyokömürün optimum proses koşulları için bağımsız değişkenler, sıcaklık, bekletme süresi ve karıştırma oranı olarak belirlenmiştir. Bağımlı değişkenler ise HHV, kül miktarı ve kükürt içeriği olarak seçilmiştir. “Design Expert” programı kullanılarak, kükürt ve kül içeriği düşük, ısıl değeri yüksek, arıtma çamuru karışım oranı yüksek biyokömür üretimi için 5 farklı optimizasyon çözümü oluşturulmuştur. Bu optimizasyon çözümleri Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Arıtma çamuru ve talaş karışımı biyokömürü için optimizasyon değişkenleri

<i>Değişkenler</i>	<i>Amaç</i>	<i>Alt sınır</i>	<i>Üst sınır</i>
<i>Sıcaklık</i>	<i>sınır aralığında</i>	250	310
<i>Bekletme süresi</i>	<i>sınır aralığında</i>	20	60
<i>Karışım oranı</i>	%30	25	75
<i>Isıl değer</i>	5000 cal/g	3142,01	5474,5
<i>Kül içeriği</i>	%25	17	55,33
<i>Kükürt içeriği</i>	minimum	0,2	0,59

Çizelge 4.12 Arıtma çamuru ve talaş karışımı biyokömürü için optimizasyon çözümleri

<i>No</i>	<i>Sıcaklık</i>	<i>Bekletme süresi</i>	<i>Karışım oranı</i>	<i>Isıl değer</i>	<i>Kül içeriği</i>	<i>Kükürt içeriği</i>	<i>İstenebilirlik</i>
1	298,50	33,15	30	4942,1	25	0,23	0,975
2	298,28	33,22	30	4940,8	25	0,23	0,975
3	298,86	33,03	30	4944,84	25	0,23	0,975
4	297,94	33,34	30	4937,98	25	0,22	0,975
5	299,28	32,89	30	4947,98	25	0,23	0,975

Optimizasyon çözümleri sonucunda, 298,5 °C/ 33,15 dakika/ %30 karışım oranı optimum nokta olarak seçilmiştir. Biyokömürleştirme prosesinin bu koşullar altında gerçekleşmesi durumunda; Çizelge 4.12’de görüldüğü gibi elde edilecek biyokömürlerin ısı değeri 4942,1 cal/g, kül içeriği %25 ve kükürt içeriği ise %0,23 olarak belirlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyokömürleştirme denemeleri ilk önce ham madde olarak sadece arıtma çamuru kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda arıtma çamurunun %50,99 kül içeriğine, %28,19 karbon içeriğine, %1,01 kükürt içeriğine ve 2741,1 cal/g ısı değere sahip olduğu belirlenmiştir. Anaerobik arıtmadan sonra kurutulan arıtma çamuru çimento fabrikasında ek yakıt olarak kullanılmaktadır. Lignoselülozik biyokütlelere göre daha yüksek kül ve kükürt içeriğine sahip olmasının yanı sıra düşük karbon içeriğine ve ısı değere sahip olması ek yakıt olarak kullanımında bazı sıkıntılara yol açmaktadır. Bu yüzden biyokömürleştirme prosesi ile yakıt özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. Ancak yapılan denemeler sonucunda arıtma çamurunun selüloz (%3,9), hemiselüloz ve lignin (%32,19) içeriğinin lignoselülozik biyokütleyle göre daha düşük olmasından dolayı yakıt özellikleri iyileştirilememiştir. Hatta arıtma çamurunun ısı değeri 2741,1 cal/g iken, 220 °C’de elde edilen biyokömürlerin ısı değeri 2879,19 cal/g’a yükselirken daha yüksek sıcaklıkta elde edilen biyokömürlerin ısı değeri ise düşmektedir. 280 °C’de ısı değeri 2683,81 cal/g’a düşmüştür. Böylece; 280 °C üzerindeki sıcaklıkların ısı değeri üzerinde negatif etkiye sahip olduğu görülmüştür. Sıcaklık 220 °C’den 350 °C’ye artırıldığında katı ürün veriminin %87,6’dan %72,6’ya düştüğü, sıvı ürün veriminin %9,6’dan %20,3’e ve gaz ürün veriminin ise %2,8’den %7,2’ye yükseldiği belirlenmiştir. Sıcaklık 220 °C’den 350 °C’ye yükseldiği zaman biyokömürlerin kül içeriğinin %56,52’den %67,83’e yükseldiği görülmektedir. Böylece arıtma çamurunun tek başına biyokömürleştirilmesi yakıt özelliklerini daha da kötüleştirmektedir.

Çam cipsi, % 0,4 kül içeriğine, % 50,3 karbon içeriğine, 4378,0 cal/g ısı değere sahip olmasının yanı sıra yüksek selüloz (%45,5), hemiselüloz (%11,3) ve lignin (%31,7) içeriğine sahiptir. Çam cipsi, arıtma çamuru ile karşılaştırıldığı zaman daha iyi özelliklere sahip olduğu için birlikte biyokömürleştirilmelerine karar verilmiştir. Arıtma çamuru ve çam cipsinin birlikte biyokömürleştirilmesi sonucu elde edilen biyokömürlerin ısı değerleri yüksek, kül ve kükürt içerikleri düşüktür. Yapılan denemeler sonucunda; arıtma çamurunun organik içeriğinin düşük olmasından dolayı sıcaklık negatif etkiye sahiptir. Toplam karışımda arıtma çamuru miktarının azalmasıyla, sıcaklık ve bekletme süresinin yükselmesine bağlı

olarak ısı değeri de yükseldiği görülmektedir. Sabit sıcaklık ve bekletme süresinde karışım oranının artmasıyla kül içeriğinin de arttığı görülmüştür. Karışım oranı sabit tutulup sıcaklık arttırılırsa, kül içeriğinde az bir değişim olmaktadır. Böylece, karıştırma oranının en önemli parametre olduğu görülmektedir.

Sıcaklık 250 °C’de ve bekletme süresi 40 dakikada sabit tutularak yapılan biyokömürleştirme denemelerinde, arıtma çamuru karıştırma oranı %25 iken kükürt içeriğinin %0,28 olduğu ve arıtma çamuru karıştırma oranı %75 iken kükürt içeriğinin %0,57’ye yükseldiği görülmektedir. Böylece arıtma çamuru karıştırma oranı azaldıkça kükürt içeriği düşmektedir. Bunun sebebi ise; çam cipsi ile karşılaştırıldığında arıtma çamurunun %1,01 gibi yüksek kükürt içeriğine sahip olmasıdır. Karıştırma oranı %50’de ve sıcaklık 250 °C’de sabit tutulduğu zaman ise, bekletme süresinin 20 dakikadan 40 dakikaya yükselmesi kükürt içeriğinin %0,41’den %0,44’e artmasına neden olmaktadır. Böylece bekletme süresinin tek başına kükürt içeriği üzerinde çok önemli bir etki yaratmadığı görülmektedir.

Bekletme süresi 40 dakikada ve karıştırma oranı %75’de sabit tutularak gerçekleştirilen biyokömürleştirme denemeleri sonucunda, sıcaklık 250 °C’den 310 °C’ye yükseltildiğinde kükürt içeriğinin %0,57’den %0,55’e düştüğü görülmektedir. Bekletme süresi 40 dakikada ve karıştırma oranı %25’de sabit tutularak gerçekleştirilen biyokömürleştirme denemeleri sonucunda ise, sıcaklık 250 °C’den 310 °C’ye yükseltildiğinde kükürt içeriğinin %0,28’den %0,27’ye düştüğü görülmektedir. Böylece karıştırma oranı değişse bile sıcaklık, kükürt içeriği üzerinde çok fazla etkisi olmayan bir parametredir.

Arıtma çamuru ve çam cipsinin birlikte biyokömürleştirilmesi denemelerinde; sıcaklığın, bekletme süresinin ve karıştırma oranının, ısı değeri, kül ve kükürt içeriğine olan etkileri Box-Behnken deneysel tasarımı ile araştırılmıştır. Varyans analizinde ikinci derece regresyon denklemi çoklu belirtme katsayısı (R^2), ısı değeri için 0,9785, kül içeriği için 0,9904 ve kükürt içeriği için 0,9099 olarak hesaplanmıştır. Bu durum, modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Optimizasyon sonucuna göre; 298,5 °C/ 33,15 dakika/ %30 karışım oranı optimum nokta olarak seçilmiştir. Biyokömürleştirme prosesinin bu

koşullar altında gerçekleşmesi durumunda; elde edilecek biyokömürlerin ısı değeri 4942,1 cal/g, kül içeriği %25 ve kükürt içeriği %0,23 olarak belirlenmiştir.

Poudel ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada, arıtma çamuru ve kentsel katı atıkları belirli oranlarda karıştırarak birlikte biyokömürleştirmiştir. Kentsel katı atıkların ısı değerinin, arıtma çamuru ısı değerine göre daha yüksek olması sebebiyle kentsel katı atıklar seçilmiştir. Huang ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada ise, arıtma çamuru ve kurşun ağacı mikrodalga fırın kullanılarak birlikte biyokömürleştirmiştir. Arıtma çamuru karışım oranı ağırlıkça % 25-50 ve mikrodalga güç seviyesi 100 W olduğunda, kütle ve enerji verimi ile ürün özelliklerini etkileyen sinerjik bir etki bulunmuştur. Bu yöntemin teknik ve ekonomik olarak uygulanabilir olduğunu belirlenmiştir. Literatürde bulunan bu çalışmalar, arıtma çamurunun farklı biyokütlelerle birlikte ve farklı yöntemlerle biyokömürleştirildiğini göstermektedir. Arıtma çamuru, çam cipsi gibi düşük kül ve kükürt içeriğine sahip kurşun ağacı veya yüksek ısı değere sahip kentsel katı atıklarla belirli oranda karıştırılarak kömüre benzer özelliklere sahip biyokömürler elde edilmesi amacıyla kullanılabilir. Bu çalışmada, arıtma çamuru ve kentsel katı atıkların belirli oranlarda karıştırılarak biyokömürleştirilmesi amaçlanmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ábrego, J., Sánchez, J.L., Arauzo, J., Fonts, I., Gil-Lalaguna, N., Atienza-Martínez, M.**, 2013, Technical and Energetic Assessment of a Three-Stage Thermochemical Treatment for Sewage Sludge, *Energy Fuels*, 27, 1026-1034 p.
- Acharya, B.**, 2013, Torrefaction and Pelletization of Different Forms of Biomass of Ontario, Master Thesis, The University of Guelph, 153p.
- Adar, E., Karatop, B., İnce, M., Bilgili, M.S.**, 2016, Comparison of methods for sustainable energy management with sewage sludge in Turkey based on SWOT-FAHP analysis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 429-440p.
- Atienza-Martínez, M., Fonts, I., Ábrego, J., Ceamanos, J., Gea, G.**, 2013, Sewage sludge torrefaction in a fluidized bed reactor, *Chemical Engineering Journal*, 222, 534-545p.
- Basu P.**, 2010, Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory, Published by Elsevier Inc. Burlington, USA, 540p.
- Batidzirai, B., Mignot, A.P.R., Schakel, W.B., Junginger, H.M., Faaij, A.P.C.**, 2013, Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects, *Energy*, 62, 196-214p.
- Baykan, A.**, 2011, Düşey Boru Fırında Biyokütlenin Termal Davranımlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 135s.
- Bergman, P. C. A., Boersma, A. R., Zwart, R. W. R., Kiel, J. H. A.**, 2005, Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations biocoal, Report ECN-C-05-013. Petten, The Netherlands: ECN.
- BP**, 2016, BP Statistical Review of World Energy June 2016- Full Report, <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>, Erişim tarihi: 1.07.2017

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Bridgeman, T.G., Jones, J.M., Williams, A., Waldron, D.J.,** 2010, An investigation of the grindability of two torrefied energy crops, *Fuel*, 89, 3911-3918p.
- Bruckman, V.J., Apaydın Varol, E., Uzun, B.B., Liu, J.,** 2016, *BIOCHAR :A Regional Supply Chain Approach in View of Climate Change Mitigation*, Cambridge University Press, 434p.
- Cao, Y., Pawłowski, A.,** 2012, Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 1657–1665p.
- Chen, D., Zheng, Z., Fu, K., Zeng, Z., Wang, J., Lu, M.,** 2015, Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products, *Fuel*, 159, 27–32p.
- Chen, Q., Zhou, J.S., Liu, B.J., Mei, Q.F., Luo, Z.Y.,** 2011, Influence of torrefaction pretreatment on biomass gasification technology, *Bioenergy Energy Science & Technology*, 56, 1449–1456p.
- Chen, W., Peng, J., Bi, X.T.,** 2015, A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 847-866 p.
- Chen, Y.C., Chen, W.H., Lin, B.J., Chang, J.S., Ong, H.C.,** 2017, Fuel Property Variation of Biomass Undergoing Torrefaction, *Energy Procedia*, 105, 108-112p.
- Cheremisinoff, N.P.,** 2002, *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*, Chapter 1-An Overview of Water and Waste- Water Treatment, Elsevier Inc, 1-61p.
- Ciolkosz, D., Wallace, R.,** 2011, A review of torrefaction for bioenergy feedstock production, *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 5, 317–329p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Collard, F. X., Blin, J.,** 2014, A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594-608 p.
- Dahlquist, E.,** 2013, Technologies For Converting Biomass To Useful Energy Combustion, Gasification, Pyrolysis, Torrefaction And Fermentation, Taylor & Francis Group, U.S., 497p.
- Davis, M.L.,** 2010, Water and Wastewater Engineering, Design Principles and Practice, The McGraw-Hill Companies, Inc., United States, 1300p.
- Dhungana, A., Basu, P., Dutta, A.,** 2012, Effects of Reactor Design on the Torrefaction of Biomass, *J. Energy Resour. Technol* 134(4), 041801, 11p., doi:10.1115/1.4007484.
- Dhungana, A., Dutta, A., Basu, P.,** 2012, Torrefaction of non-lignocellulose biomass waste, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90, 186-195p.
- Dubois, E., Mercier, A.,** 2009, Energy Recovery, Nova Science Publishers, Inc., New York, 329p.
- Enerji Ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı,** “Enerji Ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı İle Bağlı, İlgili Ve İlişkili Kuruluşlarının Amaç Ve Faaliyetleri”, http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1%2FDocuments%2FMavi%20Kitap%2FMavi_Kitap_2011.pdf (Erişim tarihi : 2 Mayıs 2017)
- Eseyin, A.E., Steele, P.H., Pittman Jr., C.U.,** 2016, Current Trends in the Production and Applications of Torrefied Wood/Biomass - A Review, *BioResources*, 10(4), 8812-8858p.
- Fang, P., Tang, Z.J., Huang, J.H., Cen, C.P., Tang, Z.X., Chen, X.B.,** 2015, Using sewage sludge as a denitration agent and secondary fuel in a cement plant: A case study, *Fuel Processing Technology*, 137, 1–7p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Filibeli, A.**, 2013, Arıtma Çamurlarının İşlenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No:225, 289p.
- Fisher, E.M., Dupont C., Darvell, L.I., Commandré, J.M., Saddawi, A., Jones, J.M., Grateau, M., Nocquet, T., Salvador, S.**, 2012, Combustion and gasification characteristics of chars from raw and torrefied biomass, *Bioresour Technology*, 119, 157-65p.
- Fytili, D., Zabaniotou, A.**, 2008, Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 116-140p.
- Gil, M.V., García, R., Pevida, C., Rubiera, F.**, 2015, Grindability and combustion behavior of coal and torrefied biomass blends, *Bioresource Technology*, 191, 205-212p.
- Hernández, A.B., Okonta, F., Freeman, N.**, 2017, Thermal decomposition of sewage sludge under N₂, CO₂ and air: Gas characterization and kinetic analysis, *Journal of Environmental Management*, 196, 560-568.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Chan, K.Y., Ziolkowski, A., Nelson, P.F.**, 2011, Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar, *Journal of Environmental Management*, 92, 223-228p.
- Huang, H., Yang, T., Lai, F., Wu, G.**, 2017, Co-pyrolysis of sewage sludge and sawdust/rice straw for the production of biochar, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 125, 61-68p.
- International Energy Agency**, 2016, World Energy Outlook Executive Summary,
<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WorldEnergyOutlook2016ExecutiveSummaryEnglish.pdf>

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Jin, J., Li, Y., Zhang, J., Wu, S., Cao, Y., Liang, P., Zhang, J., Wong, M.H., Wang, M., Shan, S., Christie, P.,** 2016, Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 320, 417–426p.
- Jin, J., Wang, M., Cao, Y., Wu, S., Liang, P., Li, Y., Zhang, J., Zhang, J., Wong, M.H., Shan, S., Christie, P.,** 2017, Cumulative effects of bamboo sawdust addition on pyrolysis of sewage sludge: Biochar properties and environmental risk from metals, *Bioresource Technology*, 228, 218-226p.
- Kaantee, U., Zevenhoven, R., Backman, R., Hupa, M.,** 2004, Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modelling, *Fuel Processing Technology*, 85, 293-301p.
- Kacprzak, M., Neczaj, E., Fijałkowski, K., Grobelak, A., Grosser, A., Worwag, M., Rorat, A., Brattebo, H., Almås, A., Singh, B.R.,** 2017, Sewage sludge disposal strategies for sustainable development, *Environmental Research*, 156, 39-46p.
- Kleczkowska, A.K., S'roda, K., Golachowska, M.K., Musiał, T., Wolski, K.,** 2016, Combustion of pelleted sewage sludge with reference to coal and biomass, *Fuel*, 170, 141-160p.
- Koç, E., Kaya, K.,** 2015, Enerji Kaynakları–Yenilenebilir Enerji Durumu, *Mühendis ve Makina*, 56:36-47 s.
- Koçar, G., Eryaşar, A., Ersöz, Ö., Arıcı, Ş., Durmuş, A.,** 2010, *Biyogaz Teknolojileri*, Ege Üniversitesi Basımevi, ISBN 978-605-61108-0-1, İzmir, 251s.
- Koppejan, J., Sokhansanj, S., Melin, S., Madrali, S.,** 2012, Status overview of torrefaction Technologies, IEA Bioenergy: Task 32: FINAL REPORT.
- Ku, X., Jin, H., Lin, J.,** 2017, Comparison of gasification performances between raw and torrefied biomasses in an air-blown fluidized-bed gasifier, *Chemical Engineering Science*, 168, 235-249p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Lan, W., Chen, G., Zhu, X., Wang, X., Xu, B.,** 2015, Progress in techniques of biomass conversion into syngas, *Journal of the Energy Institute*, 88, 151-156p.
- Lasek, J.A., Kopczyński, M., Janusz, M., Iluk, A., Zuwała, J.,** 2017, Combustion properties of torrefied biomass obtained from flue gas-enhanced reactor, *Energy*, 119, 362-368p.
- Lehmann, J., Joseph, S.,** 2009, *Biochar for Environmental Management Science and Technology*, First published by Earthscan in the UK and USA, 416p.
- Liu, D.H.F., Lipták, B.G.,** 1997, *Environmental Engineers Handbook*, Second Edition, Chapter 7: Wastewater Treatment, CRC Press, 419p.
- Lua, H., Zhang, W., Wang, S., Zhuang, L., Yang, Y., Qiu, R.,** 2013, Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 137–143p.
- Lv, D., Zhu, T., Liu, R., Lv, Q., Sun, Y., Wang, H., Liu, Y., Zhang, F.,** 2016, Effects of co-processing sewage sludge in cement kiln on NO_x, NH₃ and PAHs emissions, *Chemosphere*, 159, 595-601p.
- Manara, P., Zabaniotou, A.,** 2012, Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion-A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2566-2582p.
- Mara, D.,** 2004, *Domestic Wastewater Treatment in Developing Countries*, First published by Earthscan in the UK and USA, 293p.
- McKendry, P.,** 2002, Energy production from biomass (part 2): conversion Technologies, *Bioresource Technology*, 83, 47-54p.
- Medic, D.,** 2012, Investigation of torrefaction process parameters and characterization of torrefed biomass, *Doctoral Thesis*, Iowa State University, 128p.
- Medic, D., Darr, M., Shah, A., Potter, B., Zimmerman, J.,** 2012, Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading, *Fuel*, 91, 147-154p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Mock, C., Lee, H., Choi, S., Manovic, V.,** 2017, Flame structures and ignition characteristics of torrefied and raw sewage sludge particles at rapid heating rates, *Fuel*, 200, 467-480p.
- Nhuchhen, D.R.,** 2016, Studies On Advanced Means Of Biomass Torrefaction, Doctoral Thesis, Dalhousie University, 292p.
- Nhuchhen, D.R., Basu, P., Acharya B.,** 2014, A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 506-376p.
- Obernberger, I., Thek, G.,** 2010, The Pellet Handbook The Production and Thermal Utilisation of Pellets, First published by Earthscan, USA, 549p.
- Öney, Ö., Samanlı, S.,** 2017, Kütahya/Altıntaş Grafitlerinin Kaba Flotasyon Parametrelerinin Box-Behnken Deney Tasarımı Kullanılarak Optimizasyonu ve Modellenmesi, *Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt 19, Sayı 56.
- Peduzzi, E., Boissonnet, G., Haarlemmer, G., Dupont, C., Maréchal, F.,** 2014, Torrefaction modelling for lignocellulosic biomass conversion processes, *Energy*, 70, 58-67p.
- Phanphanich, M., Mani, S.,** 2011, Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass, *Bioresource Technology*, 102, 1246-1253p.
- Poudel, J., Karki, S., Gu, J.H., Lim, Y.T., Oh, S.C.,** 2017, Effect of Co-Torrefaction on the Properties of Sewage Sludge and Waste Wood to Enhance Solid Fuel Qualities, *Journal of Residuals Science & Technology*, 14, No. 3.
- Poudel, J., Ohm, T., Lee, S.H., Oh, S.C.,** 2015, A study on torrefaction of sewage sludge to enhance solid fuel qualities, *Waste Management*, 40, 112-118p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Prins, M.J., Ptasiński, K. J., Janssen, F.J.J.G.,** 2006, Torrefaction of wood: Part 2. Analysis of products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77, 35-40p.
- Prins, M.J., Ptasiński, K. J., Janssen, F.J.J.G.,** 2006, Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77, 28-34p.
- Ptasiński, K.J., Prins, M.J., Pierik, A.,** 2007, Exergetic evaluation of biomass gasification, *Energy*, 32, 568-574p.
- Pulka, J., Wiśniewski, D., Gołaszewski, J., Białowiec, A.,** 2016, Is the biochar produced from sewage sludge a good quality solid fuel?, *The Journal of Institute of Environmental Engineering and Committee of Environmental Engineering of Polish Academy of Sciences*.
- Rajnaia, E.B., Wang, L., Sebestyén, Z., Bartad, Zs., Khalil, R., Skreiberg, Ø., Grønli, M., Jakab, E., Czégény, Z.,** 2017, Effect of Temperature and Duration of Torrefaction on the Thermal Behavior of Stem Wood, Bark, and Stump of Spruce, *Energy Procedia*, 105, 551-556p.
- Recari, J., Berrueco, C., Puy, N., Alier, S., Bartroli, J., Farriol, X.,** 2017, Torrefaction of a solid recovered fuel (SRF) to improve the fuel properties for gasification processes, *Applied Energy*, 203, 177-188p.
- Ren, J., Liang, H., Chan, F.T.S.,** 2017, Urban sewage sludge, sustainability, and transition for Eco-City: Multi-criteria sustainability assessment of technologies based on best-worst method, *Technological Forecasting & Social Change*, 116, 29-39p.
- Ren, X., Sun, R., Meng, X., Vorobiev, N., Schiemann, M., Levendis, Y.A.,** 2017, Carbon, sulfur and nitrogen oxide emissions from combustion of pulverized raw and torrefied biomass, *Fuel*, 188, 310-323p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- REN21**, 2016, Renewables 2016 Global Status Report, http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR_2016_Full_Report.pdf, Erişim tarihi: 1.07.2017
- Rosillo-Calle, F., de Groot, P., Hemstock, S.L., Woods, J.**, 2007, The Biomass Assessment Handbook, Bioenergy for a Sustainable Environment, First published by Earthscan in the UK and USA, 269p.
- Strandberg, M.**, 2015, From torrefaction to gasification : Pilot scale studies for upgrading of biomass, Doctoral Thesis, Department of Applied Physics and Electronics, Umeå University, 58p.
- Strezov, V., Nelson, P.F.**, 2009, Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 442-446p.
- Susastriawana, A.A.P., Saptoadi, H., Purnomo**, 2017, Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 989-1003p.
- Syed-Hassana, S.S.A., Wang, Y., Hua, S., Sua, S., Xiang, J.**, 2017, Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 888–913p.
- Toklu, E.**, 2017, Biomass energy potential and utilization in Turkey, *Renewable Energy*, 107(10), 235-244 pp.
- Tripathi, M., Sahu, J.N., Ganesan, P.**, 2016, Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467-481 p.
- Tumuluru, J.S., Sokhansanj, S., Hess, J.R., Wright, C.T., Boardman, R.D.**, 2011, A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications, *Industrial Biotechnology*, 7, 384-401 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- van der Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. A., Ptasiński, K. J., 2011,** Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review, *Biomass & Bioenergy*, 35, 3748-3762.
- Wang, N.Y., Shih, C.H., Chiueh, P.T., Huang, Y.F., 2013,** Environmental Effects of Sewage Sludge Carbonization and Other Treatment Alternatives, *Energies*, 6, 871-883p.
- Wang, Z., Lim, C.J., Grace, J.R., Li, H., Parise, M.R., 2017,** Effects of temperature and particle size on biomass torrefaction in a slot-rectangular spouted bed reactor, *Bioresource Technology* (yayınlanmamış).
- Wanga, L., Rajnai, E.B., Skreiberg, Q., Khalil, R., Czégény, Z., Jakab, E., Barta, Z., Grønli, M., 2017,** Impact of Torrefaction on Woody Biomass Properties, *Energy Procedia*, 105, 1149-1154p.
- Wannapeera, J., Fungtammasan, B., Worasuwannarak, N., 2011,** Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 99-105p.
- Wilk, M., Magdziarz, A., Kalembe, I., 2015,** Characterisation of renewable fuels' torrefaction process with different instrumental techniques, *Energy*, 87, 259-269p.
- Yılmaz, Ş., Selim, H., 2013,** A review on the methods for biomass to energy conversion systems design, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 420-430p.
- Youcai, Z., Guangyin, Z., 2016,** Pollution Control and Resource Recovery for Sewage Sludge, 1st Edition, 934p.
- Yu, J., Paterson, N., Blamey, J., Millan, M., 2017,** Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Fuel*, 191, 140-149p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Zhang, G.**, 2016, Environmental and Social-economic Impacts of Sewage Sludge Treatment, Springer Singapore Heidelberg New York Dordrecht London, 90p.
- Zielinska, A., Oleszczuka, P., Charmas, B., Skubiszewska-Zieba, J., Pasieczna-Patkowskac, S.**, 2015, Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 112, 201–213p.



ÖZGEÇMİŞ

Ad ve Soyad : Elif GÖDEKMERDAN

Doğum yeri ve tarihi : İzmir-20/04/1991

Telefon : 0536 972 15 37

Adres :7048 sok. no:55 Kemalpaşa mah. Pınarbaşı/Bornova/İZMİR

E-mail : elifgodekmerdan@hotmail.com

Eğitim Bilgileri

2015-2017: Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü Tezli Yüksek Lisans Programı

2009-2014: Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği, Buca, İzmir.