



T.C.  
EGE ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü



# TAVUK ATIKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE FOSFORLU BİLEŞİKLERİN GERİ KAZANILMASI

Yüksek Lisans Tezi

Nurdan Sevde TOPÇU

Kimya Anabilim Dalı

Şubat, 2022



T.C.

EGE ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

**TAVUK ATIKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE  
FOSFORLU BİLEŞİKLERİN GERİ KAZANILMASI**

Nurdan Sevde TOPÇU

Danışman: Prof. Dr. Jale YANIK  
İkinci Danışman: Prof. Dr. Hayati OLGUN

Kimya Anabilim Dalı  
Organik Kimya Yüksek Lisans Programı

İzmir

2022





**EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ ETİK  
KURALLARA UYGUNLUK BEYANI**

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Tavuk Atıklarının Değerlendirilmesi ve Fosforlu Bileşiklerin Geri Kazanılması” 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.

14/ 02 / 2022

İmzası

Nurdan Sevde TOPÇU



## ÖZET

### Tavuk Atıklarının Değerlendirilmesi ve Fosforlu Bileşikleri Geri Kazanılması

Nurdan Sevde TOPÇU

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Jale YANIK

İkinci Danışman: Prof.Dr. Hayati OLGUN

Şubat 2022, 45 sayfa

Bu çalışma, Güres Enerjiden temin edilen yumurtalık tavuk gübresi (TG), ve Güres Enerji akışkan yataklı elektrik tesisindeki yumurtalık tavuk gübresi külünün (TGK) üzerinedir. Çalışma 3 grup denemelerden oluşmaktadır. Birinci grup denemelerde; TG'nin enerji hammaddesi olarak değerlendirilmesinde yakma yöntemi, hidrotermal karbonizasyon ve piroliz çalışıldı. Yumurtalık tavuk gübresinden bu termokimyasal yöntemlerden hidrotermal karbonizasyon (HTK) metoduyla hidroçar ve piroliz metoduyla biyoçar üretimi incelendi. "HTK" işlemi belirlenen sıcaklıklar arasında (200-240°C) ve belirlenen bekleme zamanlarında (0-1 sa); piroliz işlemi de yine belirlenen sıcaklıklar arasında (300-500°C) ve belirlenen alıkonma zamanlarında (0-1 saat) yapıldı, proses tipi ve koşullarının elde edilen biyoçar/hidroçar özelliklerine etkisi incelendi. İkinci grup denemelerde; Tavuk gübresi külünden (TGK) ve karbonizasyon yöntemiyle elde edilen "çar"lardan asit ekstraksiyonu ve bunu takiben alkali çöktürme yöntemiyle fosfor geri kazanılmaya çalışıldı. En yüksek verimle fosfor geri kazanımı için asit ekstraksiyon ve alkali çöktürme koşullarının (asit konsantrasyonu, ekstraksiyon süresi gibi) optimizasyonu yapıldı. Ayrıca "çar"ların üretim koşullarının "çar"lardaki toplam fosfor ve biyolojik olarak kullanılabilir fosfor içeriğine etkisi incelendi. Üçüncü grup denemelerde ise; gerek karbonizasyon ile elde edilen "çar"lardan gerekse fosforu ekstrakte edilmiş çarlardan aktif karbon eldesi çalışıldı.

Çalışma çıktıları, ülkemizde sürdürülebilir fosfor gübresi üretimine bir katkıda bulunacak ve aynı zamanda kanatlı hayvan endüstrisi için büyük sorun oluşturan atık bertarafı için bir çözüm olacaktır.

**Anahtar sözcükler:** Yumurtalık Tavuk Gübresi, Piroliz, Biyoçar, Hidrotermal Karbonizasyon, Hidroçar, Fosfor Geri Kazanımı, Fosfatlı Gübre, Biyolojik olarak kullanılabilir Fosfor, Çökelek, Asit Liçing, Aktif Karbon



## ABSTRACT

### Evaluation of Chicken Litter and Recovery of Phosphorus Compounds

TOPÇU, Nurdan Sevde  
MSc in Chemistry Department  
Supervisor: Prof. Dr. Jale YANIK  
Co-supervisor: Prof. Dr. Hayati OLGUN  
February 2022, 45 pages

This study is on Laying Hens Litter (TG) supplied from Güres Enerji and on laying hens litter ash (TGK) from Güres Enerji fluidized bed power plant. The study consists of 3 groups of trials. In the first group trials; Combustion method, hydrothermal carbonization and pyrolysis were studied in the evaluation of TG as an energy raw material. The production of hydrochar from laying hens litter by hydrothermal carbonization (HTK) method and biochar production by pyrolysis method, which is one of these thermochemical methods, was investigated. "HTK" process was carried out between determined temperatures (200-240°C) and determined duration times (0 - 60 minutes); pyrolysis process was performed between determined temperatures (300-500°C) and determined duration times (0-1 hour), The effects of process type and conditions on the obtained biochar/hydrochar properties were investigated. In the second group trials; Phosphorus was tried to be recovered by acid extraction from laying hens litter ash (TGK) and "char" obtained by carbonization method, followed by alkali precipitation method. Acid extraction and alkali precipitation conditions (such as acid concentration, extraction time) were optimized for phosphorus recovery with the highest efficiency. In addition, the effect of the production conditions of the "char" on the total phosphorus and bioavailable phosphorus content of the "char" was investigated. In the third group trials; It has been studied to obtain activated carbon from both "chars" obtained by carbonization and phosphorus extracted chars.

The outputs of the study will contribute to the sustainable production of phosphorus fertilizer in our country and will also be a solution for waste disposal, which is a big problem for the poultry industry.

**Keywords:** Laying Hens Litter, Pyrolysis, Biochar, Hydrothermal Carbonization, Hydrochar, Phosphorus Recovery, Phosphatic Fertilizer, Bio-available Phosphorus, Precipitate, Acid Leaching, Activated Carbon



## ÖNSÖZ

Günümüzde, yoğun kümes hayvanı yetiştiriciliği nedeniyle, kümes hayvanlarının altlığının taşınması ve imhası ile ilgili ciddi sorunlar vardır. Geleneksel olarak, gübre olarak kullanılmasına rağmen, gübre olarak aşırı kullanıldığında patojenlerin yayılması ve sera gazı ve koku veren bileşiklerin yayılması gibi potansiyel çevresel sorunlar ortaya çıkmaktadır. Yanma ve oksijensiz bozunma gibi mevcut teknolojiler, kanatlı altlığının uygun şekilde yönetilmesi için diğer alternatif yöntemlerdir. Öte yandan, bu atıkların fosfor kaynağı olarak kullanılması, Avrupa Birliği Mevzuatına gereği yeni politikalar “sıfır atık”, “Döngüsel Ekonomi Paketi”, organik ve atık bazlı gübrelere ilişkin yeni kurallar, tarımsal ekosistemlerde hem ekonomik hem de çevresel eser element riskleri için önemlidir. Özetle, doğal rezervlerin mevcudiyeti ve maden faaliyetlerinin çevresel etkileri dikkate alındığında fosforun atıklardan geri kazanımına ilgi artmaktadır. Bu tez çalışmasında fosforun, biyokütle olarak adlandırılan organik atıklardan ve biyokütle küllerinden geri kazanımı çeşitli yöntem, metot ve analizler yapılarak, sonuçlar incelenmiştir.

İZMİR

14/02/2022

Nurdan Sevde TOPÇU



# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	vi
ÖNSÖZ .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ŞİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiv
1.GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Biyokütle .....	5
2.2 Hidrotermal Karbonizasyon .....	5
2.3. Piroliz.....	6
2.3.1. Hızlı piroliz .....	6
2.3.2. Yavaş Piroliz .....	7
3.MATERYAL VE YÖNTEM .....	9
3.1 Materyal.....	9

3.2. Yöntem.....	9
3.2.1 Piroliz.....	9
3.2.2 Hidrotermal Karbonizasyon .....	10
3.2.3 Asit Liçing ve Alkali Çöktürme .....	11
3.2.4 Çar Aktivasyonu.....	12
3.2.5 Analizler .....	12
<u>4. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</u>	<u>15</u>
4.1 Enerji Kaynağı Olarak Tavuk Gübresi .....	15
4.2 Fosfor kaynağı olarak yumurtalık tavuk gübresi.....	19
4.3 Asit Liçing ve Çöktürme ile Fosfor Geri Kazanımı.....	21
4.4 Aktif karbon hammaddesi olarak yumurtalık tavuk gübresi .....	28
<u>5. GENEL DEĞERLENDİRME .....</u>	<u>31</u>
<u>6. REFERANSLAR.....</u>	<u>32</u>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Piroliz Sistemi.....	10
Şekil 3.2 Hidrotermal Karbonizasyon Otoklavı.....	11
Şekil 4.1 Yumurtalık tavuk gübresi biyoçar ve hidroçarlarının ağırlıkça kütle verimleri, % .....	16
Şekil 4.2 Yumurtalık tavuk gübresinin XRD spektrumu .....	24
Şekil 4.3 HTK-220-1 hidroçarının XRD spektrumu.....	25
Şekil 4.4 PYR-300 biyoçarının XRD spektrumu.....	25
Şekil 4.5 Tavuk gübresi külünün XRD spektrumu .....	26
Şekil 4.6 PYR-300 biyoçarının H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile ekstraksiyonu sonrasında elde edilen katının XRD spekturumu.....	27
Şekil 4.7 HTK-220-1 hidroçarının H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile ekstraksiyonu sonrasında elde edilen katının XRD spekturumu.....	27
Şekil 4.8 HTK-220-1, PYR-300 ve Tavuk gübre külünün alkali çöktürme sonucun elde edilen katıların XRD spektrumu. ....	28

**TABLolar DİZİNİ**

<b>Tablo 4.1</b> Tavuk gübresi, biyoçar ve hidroçarların kısa analizi, % ağr. ....	17
<b>Tablo 4.2</b> Tavuk gübresi, biyoçar ve hidroçarların bazı özellikleri .....	18
<b>Tablo 4.3</b> Deneylerde kullanılan katıların mineral analizi, g/kg .....	20
<b>Tablo 4.4</b> Hidroarlarda P geri kazanımı, % .....	20
<b>Tablo 4.5</b> Yumurtalık tavuk gübresinin, külünün ve arlarının biyolojik olarak kullanılabilen P içeriği, mg/g .....	21
<b>Tablo 4.6</b> Ekstraksiyon koşullarının P zerindeki etkisi.....	23
<b>Tablo 4.7</b> Tavuk gübresi külünün ve arların çöktürme verimleri, % .....	24
<b>Tablo 4.8</b> Aktif karbon verimleri, % .....	29
<b>Tablo 4.9</b> ZnCl <sub>2</sub> ile yapılan kimyasal aktivasyon ile elde edilen Aktif Karbonların Kl İçeriği ve Yüzey zellikleri .....	30

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
TG	Tavuk gübresi
TGK	Tavuk gübresi külü
HTK	Hidrotermal karbonizasyon
PYR	Piroliz
EY	Enerji Yoğunluğu
ÜİD	Üst Isıl Değeri
HHV	Yüksek Isıtma Değeri
XRD	X-Işını Kırınım yöntemi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi
EDXRF	Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi
C	Karbon
H	Hidrojen
N	Azot
S	Kükürt
O	Oksijen
Na	Sodyum
Mg	Magnezyum
Al	Alüminyum
Si	Silisyum
P	Fosfor
K	Potasyum
Ca	Kalsiyum

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
Mn	Mangan
Fe	Demir
Zn	Çinko
Cl	Klor
O/C	Oksijen/Karbon
H/C	Hidrojen/Karbon
MJ/kg	Megajul/kilogram
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
S/K	Sıvı/Katı
g	Gram
mg	Miligram
sa	Saat
g/kg	Gram/kilogram
m <sup>2</sup> /g	Metrekare/gram
L	Litre
mL/dak	Mililitre/dakika
°C/dak	Santigrat/dakika
mL/g	Mililitre/gram
daf	Kuru bazda (dry ash free)
OC	Organik Karbon
N <sub>2</sub>	Azot gazı
ppt	Çökelek (precipitate)
cm <sup>3</sup> /g	Santimetreküp/gram
M	Molarite



## 1.GİRİŞ

İnsan nüfusunun hızlı bir şekilde artması ile birlikte Dünyanın şimdi ve gelecekte karşı karşıya kalacağı birçok problemlere eşlik eden ve en önemli sorunlardan biri, fosfor bulunabilirliğidir. Fosfor (P), tüm organizmalar için temel bir elementtir ve tarımsal üretimde kullanılan gübrelere esastır (Atienza-Marti'nez et al., 2014). Günümüzde, madencilikle çıkarılan fosforun yaklaşık %90'ı küresel gıda tedarik zincirinde, özellikle de gübre üretimi için kullanılmaktadır. Gübreler, bir veya daha fazla bitki besin maddesi içeren herhangi bir katı, sıvı veya gaz halindeki maddeler olup, mahsullere verimliliklerini artırmak için tedarik edilen kimyasal maddelerdir. Gübreler, azot, potasyum ve fosfor dâhil tüm bitkiler tarafından ihtiyaç duyulan temel besinleri içerir. Gübredeki fosfor, Güneş enerjisini yakalama ve onu faydalı bitki bileşiklerine dönüştürmedeki etkisiyle bilinmektedir. Fosfor, kök gelişimini ve erken fide büyümesini destekler ve fosfor eksikliğinde renk değişikliği gözlemlenebilmektedir. Fosforun elde edildiği fosfat kayaçları yenilenebilir bir kaynak değildir ve gübre üretimi için kullanılan P miktarı, dünya nüfusu arttıkça ve gelişmekte olan ülkelerdeki yaşam kalitesi iyileştikçe artmaktadır. P için tek kaynak olan fosfat kayaçları çoğunlukla politik olarak istikrarsız bölgelerde bulunan birkaç ülkede bulunmaktadır. Yenilenemez bir kaynak olmasından dolayı da fosfor Avrupa Komisyonu'nun kritik malzeme listesine eklenmiştir (Blengini et al., 2020). Avrupa Birliği'nde (AB), sürdürülebilir kalkınma ilkeleri kapsamında kritik hammaddelere özel bir önem verilmektedir. Ulusal ekonomide P güvenliğini sağlamak için gelişmiş AB ülkelerinde P kaynaklarının doğru yönetimini teşvik etmeye yönelik eylemler başlatılmıştır (Smoll, 2019). Bu nedenle fosfor için uygun geri kazanım süreçlerinin geliştirilmesi önemlidir (Franz M, 2007).

Dolaylı olarak P geri kazanımı için fosforca zengin maddeler gereklidir. Örneğin, arıtma çamuru enerji kazanımı amacıyla yakıldığında termokimyasal işleme tabi tutulduğunda fosfor, arıtma çamurunun külünde kalmaktadır (Adam et al., 2009) veya arıtma çamurunun kendisinden suların magnezyum fosfat, fosfat bileşiği (strüvit) formunda elde edilebilir (Le Corre et al., 2009). Her iki madde de toprağa geçtiğinde P kaynağı olarak işlev gösterebilir. Fosforu geri kazanımı için arıtma çamurları dışında yollarından biri yüksek miktarda fosfor içeren zeytin,

çamur, et ve kemik unu ve tavuk atıkları vb. gibi bazı biyokütlelerden de geri kazanılabilir (Tan and Lagerkvist, 2011). Termokimyasal yöntemlerden olan piroliz ve hidrotermal karbonizasyon işlemleri ile kömür eşdeğeri yakıt elde edilebilir. Termokimyasal işlemlerin avantajı patojenlerin uzaklaştırılması, kirleticilerin azaltılması, atık hacimlerinin azaltılması ve bunlara ek olarak bitümlü kömüre benzer kalitede bir enerji kaynağının üretilmesidir (Mau et al, 2018; Cantrell et al., 2012). Tavuk atığının gazlaştırma ve yanma sonrasında oluşan kül yapısında önemli miktarda fosfor kalmaktadır.

Ayrıca, et ve yumurtaya yönelik büyük talep dünya çapında daha büyük miktarlarda kanatlı gübre oluşumuna yol açtığından, bunların bertarafı ve/veya güvenli ve verimli kullanımı konusunda artan bir endişe söz konusudur. Geleneksel bertaraf yöntemi, gübre ve toprak düzenleyici olarak doğrudan arazi uygulamasıdır. Ancak bunlar artık baskı altındadır ve artık sürdürülebilir bir çözüm değildir. TG yönetimi için en yaygın uygulamalar kompostlaştırma, biyogaza dönüştürme ve ön arıtmalı/ön arıtmasız yakmadır. Drozd et al. (2020), kanatlı gübre yönetimi için umut verici çözümler hakkında genel bilgi sağlar. Günümüzde endüstriyel ölçekte uygulanan yönetim prosedürü şunlardır; 1) ısı ve elektrik üretmek için termik santrallerde kanatlı gübresinin yakılması; 2) anaerobik çürütme yoluyla biyogaz üretimidir. Ancak, kanatlı hayvan gübresinin yönetimi için laboratuvar veya pilot ölçekte geliştirilmekte olan başka umut verici çözümler de vardır. Bunlar, sorbent (Qi et al., 2017; Thang et al. 2019) toprak iyileştirme (Duman vd., 2018; Zolfi et al., 2019; Song et al., 2012) kompostlama değişikliği (Khan et al., 2016), katalizördür (Jung et al., 2017). Öte yandan, kanatlı gübresi, yüksek fosfor içeriği nedeniyle potansiyel bir yenilenebilir fosfor kaynağıdır. Arıtma çamurundan fosfor geri kazanımı hakkında rapor veren makalelerin sayısı giderek artarken, tavuk gübresinden fosfor geri kazanımı ile ilgili çalışmalar hala sınırlıdır (Sugiyama et al., 2019; Kaikake et al., 2009). Bu çalışmalarda, kanalizasyon çamuru külü veya biyokütle külünden P geri kazanım işlemine benzer asit ekstraksiyon (liçing) -alkali çöktürme işlemiyle tavuk gübre külünden fosfor geri kazanıldı. Öte yandan Sun et al. (2018), fosforun geri kazanılması ve yeniden kullanılması için biyoçar üretiminin atık yönetim sistemleriyle entegrasyonunu önerdi. Bu nedenle, biyoçardaki P, doğrudan toprak düzenleyici olarak kullanılarak veya P'nin kimyasal

olarak geri kazanılmasıyla P ile zenginleştirilmiş biyoçardan yeniden kullanılabilir. Örneğin, yaklaşık fosfat geri kazanım oranı gübrelere (sığır, domuz ve kümes hayvanları) elde edilen hidroçarların sonraki asit liçing ile %80-90'a ulaşılırken (Heilman et al., 2014), toplam ürünün fosfatın %94,3'üne kadarı, gübrenin hidroçarlarından asit liçi ile geri kazanıldı (Zhao et al., 2018). Önceki çalışmaların tümü, altlık malzemelerinin (örneğin, odun talaşı, talaş ve pirinç kabuğu), gübre, tüy, yem döküntüleri vb. karışımı olan etlik tavuk gübresi ile yapıldı. Gübrelere oluşmakta olup, bu çalışmada hammadde olarak bir miktar kırık tüy, dökülen yem veya kırık yumurta kabuğu seçildi.

Bu çalışmanın ana hedefleri şunlardır: (1) tavuk gübresini enerji yoğun katı yakıtı dönüştürmek için farklı proses koşullarında biyoçar ve hidroçar üretimi; (2) asit liçi ile fosfor geri kazanımı - gübre külü, biyoçar ve hidroçardan alkali çöktürme; (3) asit ekstrakte hidroçar ve asit ekstrakte biyoçardan aktif karbon üretimidir.

20 yılı aşkın bir süredir birçok araştırma biyoçarların modifikasyonu/aktivasyonuna odaklanmış olsa da (Masoumi and Dalai, 2020; Akhil et al., 2020), asit ekstrakte çarlardan aktif karbonun hazırlanması hakkında herhangi bir rapor bulunmamaktadır. Mevcut çalışmanın yeniliği, yumurta tavuğu gübresinin fosfor geri kazanımı ve aktif karbon üretimi ile birlikte değerlendirilmesidir.

Biyoçar ve P kaynaklarının mahsul ve toprak kalitesi özelliklerini önemli ölçüde ve olumlu yönde değiştirdiğini ortaya koyuldu (Arif et al., 2017 ). Bununla birlikte, çok sınırlı sayıda çalışma, organik ve inorganik P gübrelere P kullanımını artırmak için biyoçar kullanımına odaklandı. Örneğin Arif et al. (2017), çiftlik gübresinde, tavuk gübresinde ve biyoçarındaki toplam fosforu incelediklerinde sırasıyla fosforu 10,89 - 34,32 ve 54,81 g/kg olarak buldular.

Biyokütle pirolizi havasız yani oksijensiz ortamda katı atıkların yüksek sıcaklıklara ısı bozundurulması ile biyokütlerdeki organik bileşenlerin katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşmesi şeklinde ifade edilir. Piroliz çıktıları olarak katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilir. Bu ürünlerin verimleri uygulanan piroliz yöntemine ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Piroliz işlemi, yavaş ve hızlı piroliz olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir. Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıklarda ve kısa sürede gerçekleşen ısı bozundurma olarak tanımlanırken, bu çalışmada ele alınan yavaş piroliz işlemi ise biyokütlenin enerji içeriği yüksek ürünlere dönüşümünü sağlamak

amacıyla oksijensiz ortamda uzun sürede gerçekleştirilen ısı bozundurma süreci olarak tanımlanır. Piroliz işlemi katı ürünü biyoçar olarak adlandırılır.

Biyoçar ve biyoyakıtlar için piroliz yoluyla TG'nin termokimyasal dönüşümü, organik atıkları yeniden kullanmak için katma değerli bir yaklaşım olabilir. Özellikle biyoçar için, materyal, uzun süredir işleyen bir toprak ıslahı olarak ekim tarımında tercih edildi. Araştırmalar, biyoçarın toprağa uygulanmasının toprak OC içeriğinde, toprak kalitesinde ve mahsul üretiminde uzun vadeli artışlarla sonuçlanabileceğini gösterdi.

Novak et al. ağırlıkça %2,0 biyoçar değişikliğinin toprak asitliğini azaltarak ve toprak OC, P, Ca, K ve Mn içeriğini arttırarak kumlu bir toprağın verimliliğini önemli ölçüde iyileştirdiğini bildirdi.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Biyokütle

Biyokütle, yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış canlılardan elde edilen fosilleşmemiş tüm biyolojik malzemeler olarak adlandırılır. Biyokütle, bir enerji kaynağıdır ve endüstriyel anlamda biyokütle, bu biyolojik maddelerden yakıt elde edilmesi ya da diğer endüstriyel amaçlarla kullanılması ile ilgilidir. Biyokütle, bilenen en eski enerji kaynağı olup, tarımsal, kentsel, orman, endüstriyel ve hayvan atıkları gibi doğada bulunan tüm organik atıklar olup biyokütle enerjisi teknolojisi için kullanılmaktadır. Biyokütle çeşitli işlemler sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülerek ham halleri ile karşılaştırıldığında ısı değeri yüksek, taşınabilmesi ve depolanması kolay yakıtlara dönüştürülebilirler. Günümüzde tavuk atıklarının bertarafında fabrikaların doğrudan yakma sonucu oluşan emisyonlara neden olmaktadır. Aynı zamanda tavuk atıklarının doğrudan bilinçsizce toprağa gübre olarak verilmesi ve bunun aşırısı hava ve toprak kirliliklerini meydana getirmesiyle ciddi sorunlar teşkil etmektedir. Tavuk atıklarının biyoçar/hidroçara dönüştürülmesi, bunların bertaraf edilmesi ve uygun enerji hammadde elde edilmesi için uygun bir yaklaşım olabilir.

### 2.2 Hidrotermal Karbonizasyon

Hidrotermal proseste, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç koşulları altında patojenik bakteri ve mikroorganizmalar öldürülür (Wua et al., 2017). HTK, organik madde bağlarını kırmak ve bu ara maddeleri yakıtlara dönüştüren biyokütlenin termokimyasal dönüşümüdür (Mckendry, 2002 and Gao et al., 2016). HTK işleminde suyun özelliklerinin kritik altı koşullarda çarpıcı biçimde değiştiği bilinmektedir. 374 ° C'nin altındaki sıcaklık artışları dielektrik sabitini azaltır, suyun hidrojen bağlarını zayıflatır ve suyun asidik hidronyum iyonlarına ( $H_3O^+$ ) ve bazik hidroksit iyonlarına ( $OH^-$ ) dönüştürür. Ayrıca, kritik altı koşullarda suyun kendisi, asit eklenmeden organik bileşiklerin asit katalizörlü 4 reaksiyonu için

mükemmel bir ortam olan sıvı suyla karıştırıldığında yeterince yüksek bir H<sup>+</sup> konsantrasyonuna sahip olabilir. Farklı sıcaklıklar altında, su özellikle çarpıcı bir şekilde değişir ve hidrotermal işlemler için uygulama alanı, HTK sırasında gösterilir. Biyoküttele bulunan veya işleme tedarik edilen su mükemmel bir çözücü ve reaksiyon ortamıdır. HTK’de koşullar, nispeten düşük sıcaklıklarda (180-250°C belirtilen bir süre boyunca kontrol edilir. Son araştırmalarda, HTK için, model maddelerden selüloz, glikoz, tarımsal kalıntı, hayvan atıkları gıda atıkları dâhil olmak üzere hammaddeye kadar çeşitli besleme stokları seçildi. HTK işleminin geleneksel lignoselülozik biyokütle ile sınırlı olmadığı açıktır; hammaddeleler daha karmaşık olabilir ve bu yenilenebilir hammaddeler, çevre kirliliğini sınırlandırmak için uygun işlem gerektiren büyük miktarlarda organik maddeyi temsil eder. Biyokütlenin HTK’sından elde edilen ürünler, az miktarda gaz (esas olarak CO<sub>2</sub>), suda çözünür organik maddeler ve yaygın olarak hidroçar olarak bilinen karbonca zengin bir katı üründür (Sevilla et al., 2009). Ayrıca, hidrotermal parametreleri, hidroçarların fizikokimyasal özelliklerinde büyük çeşitlilik üretebilir.

## 2.3. Piroliz

Piroliz işlemi, işlem parametrelerine ve koşullarına göre iki çeşit tipte sınıflandırılabilir.

### 2.3.1. Hızlı piroliz

Hızlı piroliz terimi, biyokütle ortamının 800 ile 1300 ° C aralığındaki bir sıcaklıkta ısıtılmasını ve nispeten kısa bir süre boyunca 1 ile 10 saniye arasında 10 ile 200 ° C aralığındaki bir ısıtma hızıyla ısıtılmasını içerir (Tripathi et al., 2016). Hızlı piroliz, temel olarak biyo-yağ elde etmek için kullanılır, çünkü yağ ürün verimi, çar ve ürün verimine kıyasla baskındır. Hızlı pirolizde ürün verim dağılımı tipik olarak % 60-75 biyoyakıt sıvı ürünleri, % 10–20 yoğunlaşmayan gaz halinde ürünler ve % 15–20 katı biyoçardır (Bridgwater et al., 2003). Hızlı piroliz işleminin temel amacı,

biyokütle besleme stoğunu, ısıl bozunma elde etmek için yeterince yüksek bir sıcaklığa maruz bırakırken, çarın oluşumunu destekleyen maruz kalma süresini en aza indirmektir (Mohan et al., 2006).

### 2.3.2. Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz, geleneksel piroliz türüdür ve tipik olarak düşük ısıtma oranlarını ve uzun kalma süresini içerir (Tripathi et al., 2016). Biyokütle yaklaşık 400–500 ° C'lik bir sıcaklığa pirolize edilir. Yavaş piroliz işlemi katı karbonlu çarın üretimine yardımcı olur, ancak sıvı yakıt ve gaz ürünleri de nispeten küçük miktarlarda üretilir (Demirbaş vd., 2002). Elde edilen katı ürün biyoçar olarak adlandırılır. Piroliz ve gazlaştırma, biyoçarların üretimi için iki seçenektir, bununla birlikte, daha yüksek biyoçar verimleri, SO<sub>x</sub> ve NO<sub>x</sub> gibi zararlı gaz emisyonlarının daha düşük olmasına ek olarak, piroliz işlemiyle ilişkilendirilir, bu da gazlaşmadan daha üstün olmasını sağlar (Tripathi et al., 2016). Biyoçar teknolojisinin prensibi, biyokütlerdeki organik maddeleri ve mineralleri piroliz yoluyla parçalamak ve yeniden düzenlemektir (Lehmann and Joseph, 2015).

Kömür benzeri bir malzeme olan biyoçar, oksijen kaynağı olmadan biyokütlenin pirolizinden üretilir ve yüksek yüzey alanına ve oldukça gözenekli yapıya sahiptir. Biyoçarın kullanımı, toprakta besin tutma, su tutma kapasitesi ve karbonu (C) büyük ölçüde inatçı formda tutma potansiyelini geliştirme potansiyeli nedeniyle önemli küresel ilgi kazanmaktadır. Biyoçarın yüksek gözenekliliği genellikle topraklarda artan su tutma ile bağlantılıdır. Biyoçar bir toprak düzenleyici görevi görür, besin maddelerini verimli bir şekilde sağlayarak bitki büyümesini artırır ve mahsul verimini artırır.

C, N, S, O, H ve Cl gibi önemli elementler piroliz sırasında dağılabilirken (Mohan et al., 2006), P yeniden kullanım için potansiyel bir fırsat sağlanarak biyoçarın yapısında kalır. (Uchimiya and Hiradate, 2014).

Benzer şekilde, yüksek P ile zenginleştirilmiş biyoçar, toprağa direkt olarak uygulandığında fosforun yerini doldurabilir veya daha fazla işlem ile fosforlu metal kompleksler açığa çıkararak fosfor ihtiyacı karşılanmış olabilir.

Pirolizin bir başka avantajı, farklı hammadde türlerinin ve farklı çalışma koşullarının ele alınmasındaki esnekliktir ve bu, nihai ürünlerin istenen özelliklerinin üretilmesini sağlar.



### 3.MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

Bu çalışmada, hammadde olarak kullanılan yumurtalık tavuk gübresi (TG) ve gübre külü Güres Enerji Santralinden (Manisa, İzmir) temin edildi. Kül numunesi enerji santralinin akışkan yataklı yakma sisteminin siklonlarında toplanan uçucu küldür. Laboratuvara gelen %25 nem içerikli TG numunesi 105 ° C etüvde kurutulduktan sonra kapalı kaplarda saklandı.

#### 3.2. Yöntem

##### 3.2.1 Piroliz

Piroliz deneyleri dikey olarak konumlandırılmış, sabit yataklı, paslanmaz çelik, 6 cm çapında ve 21 cm yüksekliğinde dıştan elektrikle ısıtılmalı bir reaktörde (300-400-500°C) gerçekleştirildi (Şekil 3.1). Tipik bir çalışmada; reaktöre yaklaşık 105°C de kurutularak saklanan yumurtalık tavuk gübresinden 100 g yerleştirildi. Sistem 5°C/dk ısıtma hızıyla N<sub>2</sub> gazı (25 mL/dak.) istenen sıcaklığa ısıtıldı ve atmosferik basınç altında bu sıcaklıkta 1 saat tutuldu. Piroliz sırasında oluşan uçucu ürünler, reaktörden N<sub>2</sub> gazı ile süpürülerek buz-su ile soğutulmuş cam tuzaklardan geçirildi. Yoğunlaşabilir uçucular (sıvı ürünler) tuzaklarda toplanırken, yoğunlaşmayan uçucular (gaz ürünleri) kontrollü bir şekilde atmosfere verildi. Piroliz bittiğinde ısıtma kapatıldı ve reaktör N<sub>2</sub> atmosferi altında oda sıcaklığına soğutuldu. Reaktördeki katı bakiye (biyoçar) tartıldı. Biyoçar verimi aşağıdaki şekilde hesaplandı. PYR-300, PYR-400 ve PYR-500 olarak isimlendirildi.

$$\text{Verim \%} = (\text{biyoçar ağırlığı, g/ beslenen TG ağırlığı, g}) \times 100$$



**Şekil 3.1** Piroliz Sistemi

### 3.2.2 Hidrotermal Karbonizasyon

105°C de kurularak saklanan yumurtalık tavuk gübresi, %20 katı oranı olacak şekilde su ile karıştırılarak 0,5 L lik paslanmaz çelik otoklava konuldu. Otoklavın kapağı kapatıldıktan sonra, içinde kalan hava N<sub>2</sub> gazı basılarak uzaklaştırıldıktan sonra, sistem kendiliğinden basınçla, 5°C/dak ısıtma hızında istenilen sıcaklığa getirilip (200, 220 ve 240°C), bu sıcaklıklarda istenilen sürede bekletildi (0 ve 1 sa.). İşlem sonunda reaktör içeriği oda sıcaklığına soğutulup ventill açılarak gaz ürün dışarıya alındı. Reaktör içeriği vakumlu süzme yardımıyla filtre kâğıdından süzülerek katı ürün (hidroçar) ayrılarak 105 °C de kurutulup tartılarak hidroçar verimi hesaplandı, süzüntü (proses sıvısı) ise tartılarak kapalı şişelere alındı.

$$\text{Verim \%} = (\text{hidroçar ağırlığı, g/ beslenen TG ağırlığı, g}) \times 100$$

Hidroçarların isimlendirilmesi HTK-200-0, HTK-200-1, HTK-220-0, HTK-220-1, HTK-240-0, HTK-240-1 şeklindedir.



**Şekil 3.2** Hidrotermal Karbonizasyon Otoklavı

### 3.2.3 Asit Liçing ve Alkali Çöktürme

Uçucu külden ve çarlardan (biyoçar/hidroçar) fosfatı geri kazanmak için asit liç yöntemi kullanıldı (Kaikake et al., 2008; Kalmykova et al., 2013; Lim et al., 2017). Liç deneyleri, iki farklı sıvı/katı oranında (50 ve 100 ml asit/g katı) farklı konsantrasyonlarda  $H_2SO_4$  (0,1, 0,3 ve 0,5 M) kullanılarak gerçekleştirildi. Tipik bir çalışmada, kül ve biyoçar/hidroçar numuneleri iki farklı ekstraksiyon süresinde (2 ve 4 saat)  $H_2SO_4$  ile manyetik karıştırıcıda kuvvetlice karıştırıldı. Ekstraksiyon sonunda sıvı faz (süzüntü) filtre kâğıdı ile süzülerek ayrıldı. Süzüntüdeki fosfor konsantrasyonu Vanadomolibdofosforik asit sarı renk metodu ile ölçüldü. Ekstraksiyon verimliliği aşağıdaki şekilde hesaplandı:

$$\text{Ekstraksiyon verimliliği (\%)} = \frac{(\text{süzüntüdeki } P, \text{ mg } (PO_4^{3-}-P) / \text{numunedeki } P, \text{ mg}) * 100}{}$$

Çöktürme adımı; asit liçinden elde edilen asidik süzüntüye, beyaz bir

çökeleğinin oluştuğu pH 8'e kadar yavaş karıştırılarak damla damla 1 M NaOH ilave edildi. Daha sonra karışım çöktürme reaksiyonlarının ve çökmenin tamamlanması için 4 saat bekletildi. Daha sonra çökelekler santrifüj ile ayrılarak 100°C'de kurutuldu. Gerek çökelekteki gerekse kalan çözeltideki fosfor miktarları ICP-MS ile belirlendi.

### 3.2.4 Çar Aktivasyonu

Gerek çarlar (biyoçar/hidroçar) gerekse çarların asit liçinden kalan katı bakiyeler (asit ekstrakte çar) kimyasal aktivasyona tabi tutuldu. Aktif karbon eldesinde HTK-200-1 ve PYR-300 çarları ve aynı çarların asit liçinden kalan bakiyeleri (asit ekstrakte çar) ZnCl<sub>2</sub> ve KOH çözeltileri empregne edildi (1;1 oranında, kimyasal aktifleştirici, g/çar oranı, g). ZnCl<sub>2</sub> ve KOH çözeltileri emdirilmiş numuneler, sırasıyla, 500°C ve 700°C'de 1 saat pirolizlendi. Aktifleştirilmiş çarlar, potasyum ve çinko bileşiklerini uzaklaştırmak için önce %10 HCl çözeltisi ile kaynatıldı, vakumda süzme işleminden sonra sıcak daha sonra soğuk su ile yıkandı ve 105°C'de kurutuldu.

### 3.2.5 Analizler

Gübre ve çarların elementel analizi LECO CHNS 932 cihazı ile yapıldı. Kül ve uçucu madde analizi sırasıyla NREL/TP-510-42622 ve ASTM D3175-89a standard analiz metodlarına göre yapıldı.

Hidroçar/biyoçarların üst ısıl değeri (ÜİD) aşağıdaki formüle göre hesaplandı (Schröder, 2004);

$$\text{ÜİD} = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0151N - 0.0221A.$$

Katı numunelerdeki inorganik elementlerin miktarı, mikrodalga destekli asit çözündürme (0,5 g numune + 3 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 5 ml HNO<sub>3</sub>) sonrası ICP-MS (Agilent

7900) ile tayin edildi.

Gübre ve çarlarının biyolojik olarak kullanılabilen P miktarları Olsen Metodu (Rehman et al., 2018; Li et al., 2018; Wang et al., 2012) ile tayin edildi. Gübre ve çarlardan 1 g alındı ve pH'ı 8,5 ayarlanmış 0,5 M Sodyum bikarbonat ile 24 saat boyunca ekstrate edildi ve süzöldü. Süzöntüdeki (suya geöen) ortofosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) Vanadomolibdofosforik asit yöntemi (4500-P PHOSPHORUS) ile tayin edildi.

Asit ekstraksiyonu ile elde edilen sıvılardaki P içeriği de Vanadomolibdofosforik asit kolorimetrik methoduyla tayin edildi. Bu metodun prensibi, seyreltik bir ortofosfat özüeltisinde, amonyum molibdat asit koşulları altında reaksiyona girerek bir heteropoli asit, molibdofosforik asit oluşturmaktır. Vanadyum varlığında sarı vanadomolibdofosforik asit oluşumudur. Sarı rengin yoğunluğu fosfat konsantrasyonu ile orantılıdır. Bu metod için kullanılan kobine reaktifi, iki özüeltinin birleştirilmesiyle elde edildi. Bu özüeltilerden birincisi Amonyum molibtat  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 'tan 25 gram alınarak 300 mL saf suda ısı yardımıyla özüendürölerek elde edilen birinci özüeltidir. İkinci özüelti 1,25 g amonyum metavanadat ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )'tan alındı 300 mL saf su eklenerek kaynama noktasına kadar özüendüröldü. Oda sıcaklığına soğutuldu ve üzerine derişik HCl asitten 330 mL eklenerek ikinci özüelti elde edildi. Bu iki özüelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra birinci özüelti ikinci özüeltiye eklendi ve 1 L ye tamamlanarak kobine reaktif özüeltisi elde edildi. Standart fosfat özüeltisi 219,5 mg susuz  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  distile suda özüendüröldü ve 1000 mL'ye tamamlanarak hazırlandı (1,00 mL 50,0 g  $\text{PO}_4^{3-}\text{P}$ ).

Numunlerde renk oluşumu için, numunlerden 35 mL alınarak 50 mL'lik balon jöjelere koyuldu. 10 mL vanadat-molibdat reaktifi eklendi ve saf suyla hacim çizgisine kadar tamamlandı. Renk oluşumu geröekleştikten sonra Varian Cary 100 Bio UV-Vis spektrometresinde 420 nanometre dalga boyunda kör bir numuneye karşı numunenin absorbansını öölöldü. Renk günlerce stabildir ve yoğunluğu oda sıcaklığındaki değişiklikten etkilenmez.

Gerek çarlar ve küldeki gerekse asit liçi – alkali ööktürme işlemleri ile elde edilen fosfat öökeleğindeki ana kristal fazların incelenmesi X-ışını toz kırınımı (XRD) cihazı ile yapıldı.

Aktif karbonların yüzey alanı, BET (Brunauer–Emmett–Teller), Micrometrics FlowSorb II-2300 yüzey alanı analizörü kullanılarak 77 K'da nitrojen adsorpsiyon izotermelerinden elde edildi.

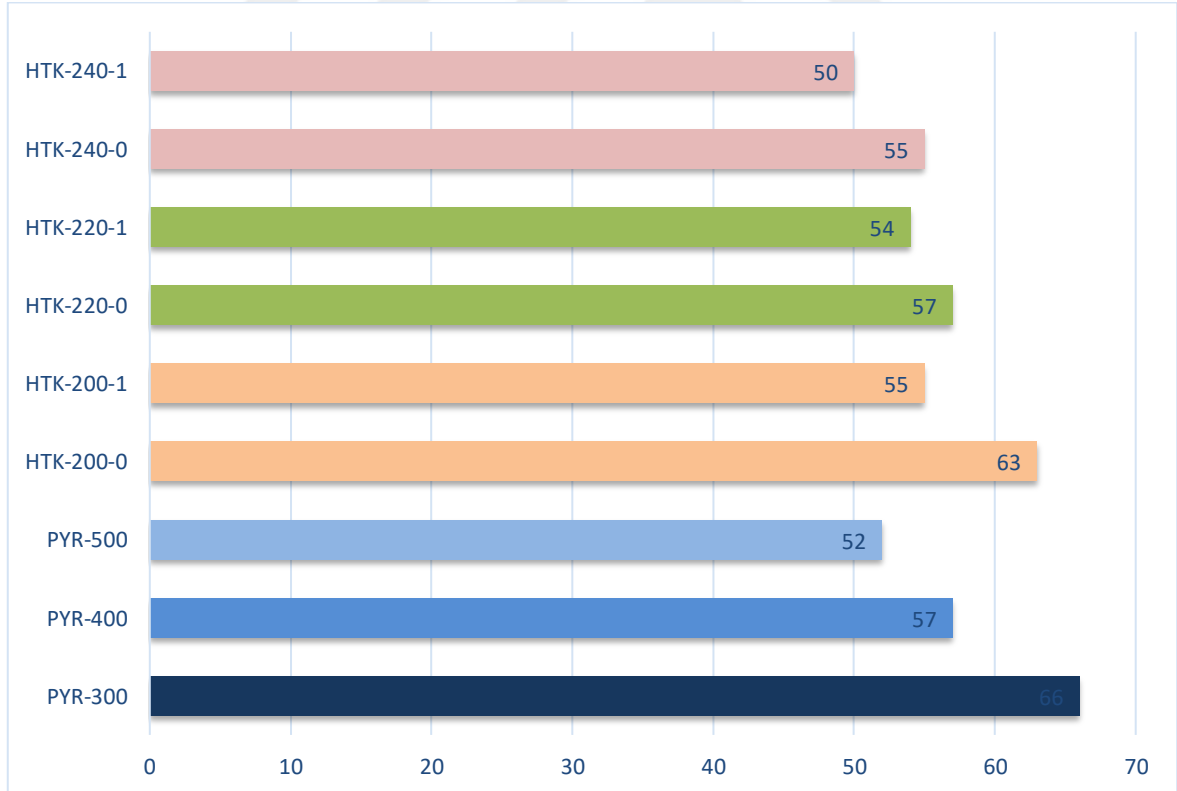


## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 4.1 Enerji Kaynağı Olarak Tavuk Gübresi

Yumurtalık tavuk gübresinin biyoçar/hidroçara dönüştürülmesi, bunların bertaraf edilmesi ve uygun enerji stoklarının elde edilmesi için uygun bir yaklaşım olabilir. HTK deneyleri, TG'den elde edilen hidroçarların, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığının, kütle verimi ve yakıt özellikleri üzerindeki etkilerini belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Farklı koşullarda elde edilen çarların kütleli verimleri Şekil 4.1'de görülmektedir. Biyoçarlar "PYR- Proses Sıcaklığı" şeklinde adlandırılmıştır. Hidroçarlar "HTK-Proses Sıcaklığı-süresi" şeklinde adlandırılmıştır. Piroliz deneylerinde, reaksiyon sıcaklığının TG'den türetilen biyoçarların kütle verimi ve özelliklerine etkisi araştırıldı. Hidrotermal karbonizasyonda, reaksiyon süresinin hidroçar verimi üzerindeki etkisi sıcaklığa göre değişmiştir. 220°C'de hidroçarın kütle verimi, sürenin 0'dan 1 saate çıkarılması ile önemli ölçüde değişmezken, 200°C ve 240°C sıcaklıklarda sürenin artması ile kütle verimi azalmıştır. Hem artan sıcaklık hem de süre olarak kütle verimindeki azalma, TG'nin gelişmiş bozunmasından dolayı oluşan ikincil çarın bozunmasından kaynaklanabilir. Daha önceki çalışmalarda yer alan bilgiler doğrultusunda, HTK sürecine sürenin etkisi konusunda ortak bir fikir birliği olmadığı fark edilebilir. Bu çalışmada elde edilen hidroçar verimleri, mandıra gübresi (Wua et al., 2017), kümes hayvanı gübresi, domuz gübresi, inek gübresi (Marin-Batista et al., 2020), kanatlı kümes hayvanı altlığı gibi hayvan atıkları ile yapılan önceki çalışmalarla karşılaştırılabilir. (Aslı vd., 2016). Piroliz deneylerinde, beklendiği gibi biyoçar verimleri, sıcaklığın 300°C'den 500°C'ye artmasıyla kademeli olarak %66'dan %52'ye düştü (Şekil 4.1). Piroliz sıcaklığı HTK'ninkinden çok daha yüksek olmasına rağmen, biyoçar verimleri hidroçar verimlerinden çok farklı olamadığı görülmektedir. Bu aynı zamanda Liu ve arkadaşlarının bulgularıyla da uyumluluk göstermektedir. Liu et al. (2017), domuz gübresinden elde edilen biyoçar veriminin 300–500°C sıcaklık aralığında ağırlıkça %57,8 ile %42,9 arasında değiştiğini ve hidroçar veriminin 180–300°C sıcaklık aralığında 56,7 – 43,7 arasında değiştiğini bildiren çalışmalar yapmışlardır. Buna karşılık, Eucommia (Wang et al., 2019), zeytin ağacı ve bağ budaması (Duman vd., 2020), üzüm posası (Pala vd., 2014),

miscanthus (Kambo and Dutta, 2015) gibi lignoselülozik biyoküteller için, biyoçar verimlerinin hidroçar verimlerinden daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Biyokütle polimerlerinin (hemiselüloz, selüloz ve lignin) bozunma derecesinin önemli ölçüde reaksiyon ortamına bağlı olduğu ve biyokütle bileşenlerinin hidrotermal koşullar altında daha az kararlı olduğu varsayılmıştır. HTK'deki biyokütlenin bozunması hidroliz ile başlatıldığından, aktivasyon enerjisi pirolitik bozunma reaksiyonlarının çoğundan daha düşüktür. Ancak bu çalışmada kullanılan altlık (yumurta tavuğundan) lignoselülozik yatak malzemesine sahip değildir. Ayrıca, yüksek kül içeriğine sahip olmasından dolayı, çar (biyoçar/hidroçar) verimlerinin, çeşitli tipteki biyokütellerden bildirilen çar verimlerinin çoğundan daha yüksek görüldüğü de belirtilmektedir. HTK işleminin, inorganiklerin biyokütle içinde çözünmesi nedeniyle çarının kül içeriğini azalttığı iyi bilinmektedir. Ancak bu çalışmada, TG'deki külün %70-80'i hidroçarlarda tutuldu (nedeni aşağıdaki bölümlerde tartışılacaktır).



**Şekil 4.1** Yumurtalık tavuk gübresi biyoçar ve hidroçarlarının ağırlıkça kütle verimleri, %

Tablo 4.1'de hammadde ve çarlarının kısa analizi verilmektedir. Elde edilen çarların hammaddeye göre kül içeriklerinin arttığı gözlemlendi. Artan sıcaklık ve kül içeriği ile birlikte uçucu karbon miktarları azalırken artan ısı işlem parametresi ile sabit karbon miktarlarının arttığı gözlemlendi.

**Tablo 4.1** Tavuk gübresi, biyoçar ve hidroçarların kısa analizi, % ağırlık.

	TG	PYR -300	PYR -400	PYR -500	HTK -200-0	HTK -200-1	HTK -220-0	HTK -220-1	HTK -240-0	HTK -240-1
Kül	25,4	39,5	43,8	49,7	33,5	32,7	34,7	36,9	35,7	40,2
Uçucu Madde	62,0	42,3	34,6	28,8	58,3	54,1	53,8	49,9	52,6	46,4
Sabit Karbon	12,6	18,2	21,6	21,5	8,2	13,2	11,5	13,2	11,7	13,4

Farklı proses koşullarında üretilen biyoçarların/hidroçarların temel yakıt özelliklerindeki farklılıklar Tablo 4.2'de verildi. Beklenmedik bir şekilde, hammaddenin yüksek kül içeriğinden dolayı piroliz sıcaklıklarının artmasıyla biyoçardaki karbon fraksiyonu azaltdı. Ancak, orijinal hammaddeden (%46,5, daf) daha yüksek olan 500°C'de kül içermeyen (daf) bir bazda C içeriğini ele alırsak, biyoçardaki C içeriğinin artan piroliz sıcaklığı ile hafifçe arttığı ve 300°C'de %58,5'ten (daf) %61,6'ya (daf) geçtiği görüldü. HTK sırasında, hidroçarlardaki karbon içeriği de prosesin şiddetine göre arttı (%46,6'dan 57,5'e, daf). Bununla birlikte, pirolize kıyasla daha az etkilidir. Hem biyoçarlar hem de hidroçarlar (HTK-200 hariç), TG'den daha düşük H/C–O/C oranları sergiler. TG'nin elementel bileşimini ve çarın elementel bileşimini ve kütle verimini (külsüz bazda) bilerek, karbon ve azotun durumu kütle denklikleri ile hesaplanabilir. Biyoçardaki C geri kazanımı, sıcaklık arttıkça %68'den 47'ye düştü, TG'nin artan bozunmasında ve/veya çarın ikincil ayrışmasına atfedilebilir. Bununla birlikte, hidroçarlarda (ağırlıkça %50 – 56) C geri kazanımı, incelenen proses koşullarında önemli ölçüde değişmedi. TG'de azot dağılımı, azotun ağırlıkça %75 ila 34'ü biyoçarda tutuldu, TG'den N kaybı, yüksek piroliz sıcaklığında daha fazlaydı, organik N'nin

parçalanmasıyla NH<sub>3</sub> oluşumunda artış olabilir. Öte yandan, hidroçarda tutulan (ağırlıkça %36-48) N yüzdesi, düşük sıcaklıklarda üretilen biyoçarlara kıyasla daha düşük bulundu. Bu farklılık, protein ve azotlu bileşiklerin hidrotermal koşullar altında hidrolizinden de kaynaklanabilir. Piroliz ve HTK, biyokütlenin enerji yoğunlaştırılmasında yaygın olarak uygulanmasına rağmen, bu çalışmada, çarının ÜİD'si ham gübrenin ÜİD'sinden daha düşük olmasından dolayı enerji yoğunlaştırma oranı 1'den küçüktür (Tablo 4.2). Ayrıca Tablo 4.2'de görüldüğü gibi HTK-220-1'in HTK-220-0'dan daha yüksek olması Şekil 4.1'deki HTK-220°C'de sürenin etkisinin olmaması, biyokütlenin bozunmasının yanı sıra ikincil çarın oluşması fikrini desteklemektedir. Yumurta tavuk gübresinden, biyoçar ve hidroçar üretiminin, enerji yoğun katı yakıtı dönüştürmek için umut verici yöntemler olmadığı açıktır.

**Tablo 4.2** Tavuk gübresi, biyoçar ve hidroçarların bazı özellikleri

	Elementel Analiz					Atomik oran		Kül,%ağ	ÜİD** MJ/kg	EY***
	C	H	N	S	O*	O/C	H/C			
<b>TG</b>	34,4	4,6	2,9	0,1	31,3	0,70	1,60	25,4	16,6	
<b>PYR-300</b>	35,4	2,8	3,3	-	18,9	0,40	0,95	39,5	14,5	0,87
<b>PYR-400</b>	34,0	2,0	2,6	-	17,6	0,39	0,71	43,8	13,0	0,77
<b>PYR-500</b>	31,0	0,7	1,9	-	16,6	0,40	0,27	49,7	10,4	0,63
<b>HTK-200-0</b>	31,0	3,8	2,2	-	29,2	0,71	1,47	33,5	14,4	0,87
<b>HTK-200-1</b>	31,0	3,8	2,0	-	30,2	0,73	1,47	32,7	14,4	0,87
<b>HTK-220-0</b>	32,2	3,6	1,9	-	27,7	0,64	1,34	34,7	14,6	0,88
<b>HTK-220-1</b>	34,7	3,6	2,1	-	22,7	0,49	1,24	36,9	15,4	0,92
<b>HTK-240-0</b>	34,2	3,6	1,9	-	24,6	0,54	1,26	35,7	15,2	0,92
<b>HTK-240-1</b>	34,4	4,6	2,9	0,1	31,3	0,70	1,60	40,2	14,9	0,89

\*O, % = 100 - (C+H+N+S+Kül)

\*\*ÜİD (Üst Isıl Değeri) = 100 - (0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0151N - 0.0221Kül)

\*\*\*EY (enerji yoğunluğu) = ÜİD<sub>çar</sub> / ÜİD<sub>TG</sub>

Buna karşılık, enerji kaynağı olarak etlik tavuk gübresinden biyoçar ve hidroçar üretimini çar kalitesi, enerji ve gaz emüsyonları açısından karşılaştıran Mau and Gross (2018), biyoçar ve hidroçar üretiminin kanatlı gübresi olarak kullanılması için en uygun yol olduğunu öne sürmüşlerdir (Mau and Gross, 2018). Gübre tipindeki farklılık bu ters sonucu açıklayabilir.

#### **4.2 Fosfor kaynağı olarak yumurtalık tavuk gübresi**

Yumurtalık tavuk gübresinin, külünün ve çarlarının ana bileşenleri fosfor, kalsiyum, potasyum, magnezyum ve sodyumdur (Tablo 4.3). Yakma ve piroliz çoğu elementi bir araya toplar, gübrenin kütle kaybına bağlı olarak piroliz ile P konsantrasyonu 1,2 – 1,9 kat artar. Elde edilen hidroçarın fosfor içeriği, HTK koşullarına bağlı olarak biraz değiştiği gözlemlendi. Kullanılmış kahve telvesi (Crossley et al., 2020), kümes hayvanı atığı (Mau et al., 2016), kanalizasyon çamuru (Huang and Tang., 2021) ve mikroalg (Aida et al., 2017) HTK ile ilgili önceki çalışmaların aksine, bu çalışmada gübredeki fosforun çoğu katı hidroçarlarda kaldı. Bu, yapıdaki fosfor ile kalsiyumun oluşturdığı çözünmeyen fosfat bileşiklerinden kaynaklanıyor olabilir. Heilmann et al. (2014), alüminyum, kalsiyum, magnezyum ve demir gibi yüksek konsantrasyonda çok değerlikli metal katyonlarının varlığının, büyüyen hidroçarlar üzerinde veya içinde tutulan çözünmeyen fosfatlar oluşturabileceğini öne sürdü. Ayrıca artıma çamurundan elde edilen hidroçardaki Yu et al., (2019) P minerallerinin Al, Ca ve Fe'nin ile yüksek oranda ilişkili olduğunu rapor etti. Kalsiyum fosfat, magnezyum fosfat ve magnezyum amonyum fosfat (struvit) gibi hidroçarda fosfor tuzlarının çöktürülmesinin hidroçarda P'nin sabitlenmesine yol açtığı bildirildi (Ekpo et al., 2016). Hidroçarda fosforlu tuzların çökmesi, hammaddenin inorganik içeriğine ve HTK çözeltisinin pH'ına bağlıdır. Genel bir prensip olarak, büyük miktarda polivalent katyonların, fosfatlarının (Zhao et al., 2018) düşük çözünürlüğünden dolayı hidroçar üzerinde daha etkili bir P immobilizasyonuna yol açtığı öne sürüldü.

Çalışmamızda yumurtalık tavuk gübresinde yüksek kalsiyum iyonu varlığından dolayı ağırlıklı olarak Ca-P (Sun et al., 2018) oluştuğunu

söyleyebiliriz. Ancak, daha uzun reaksiyon süresi için, yüksek sıcaklıkta (240°C) çözünmeyen çok değerlikli metal fosfatların oluşumu arttı.

**Tablo 4.3** Deneyleerde kullanılan katıların mineral analizi, g/kg

	<b>TG</b>	<b>TGK</b>	<b>PYR-300</b>	<b>PYR-400</b>	<b>PYR-500</b>	<b>HTK-200-0</b>	<b>HTK-220-0</b>	<b>HTK-220-1</b>	<b>HTK-240-0</b>	<b>HTK-240-1</b>
<b>Na</b>	4,68	23,45	6,67	8,70	9,13	1,52	0,69	0,59	0,56	0,48
<b>Mg</b>	9,09	40,95	12,68	15,75	17,76	6,93	5,26	7,64	5,96	7,08
<b>Al</b>	0,59	2,85	0,75	0,99	0,98	0,56	0,63	0,79	0,63	0,75
<b>Si</b>	0,70	0,00	0,83	0,75	0,71	0,89	0,96	0,71	1,25	0,78
<b>P</b>	21,70	92,14	29,48	37,55	40,24	26,26	29,44	35,69	31,46	31,73
<b>K</b>	23,39	53,73	35,58	43,57	46,15	7,00	1,95	0,94	1,22	0,56
<b>Ca</b>	106,76	294,32	169,01	189,80	199,33	147,58	157,98	195,69	161,67	161,85
<b>Mn</b>	0,44	1,86	0,60	0,71	0,75	0,48	0,46	0,55	0,46	0,49
<b>Fe</b>	0,95	4,63	2,72	2,86	1,96	0,99	1,00	1,31	1,17	1,31
<b>Zn</b>	0,51	1,55	1,02	1,44	1,03	0,59	0,58	0,77	0,64	0,68

Yumurtalık tavuk gübresinde bulunan toplam fosforun yaklaşık %95-99'u biyoçarlarda kalırken, mevcut fosforun yaklaşık %90- %99'u hidroçarlarda kaldı (Tablo 4.4).

**Tablo 4.4** Hidroçarlarda P geri kazanımı, %

<b>HTK-200-0</b>	<b>HTK-220-0</b>	<b>HTK-220-1</b>	<b>HTK-240-0</b>	<b>HTK-240-1</b>
93	94	99	97	89

Isıl işlem sonucu elde edilen çar ve küldeki fosfor konsantrasyonunun artmasına rağmen, önceki çalışmalara benzer şekilde fosforun tamamı biyolojik olarak kullanılabilir değildir (Huang and Tang, 2015; Leng et al., 2019). Olsen yöntemiyle ekstrakte edilen P türleri ortofosfatlardır. Biyoçarlar için suda çözünür P ekstraksiyon verimliliği, artan piroliz sıcaklığı ile azaldı (Tablo 4.5). Bu azalma, piroliz sıcaklığının artması ile karbon içeriğinin artması ve daha rijit yapıya sahip olması sonucunda fiziksel olarak ortofosfatların ekstrakte edilmesinin (Huang and Tang, 2015) engellemesi veya ortofosfatları suda çözünmeyen P türlerine dönüşmesinden kaynaklanabilmektedir. Biyoçarlarla karşılaştırıldığında, hidroçarlar, halihazırda suda çözünür fosfor türleri, HTK sırasında proses suyuna aktarıldığından, biyolojik olarak kullanılabilir P'yi daha az miktarda içerir.

**Tablo 4.5** Yumurtalık tavuk gübresinin, külünün ve çarlarının biyolojik olarak kullanılabilen P içeriği, mg/g

TGK	PYR-300	PYR-400	PYR-500	HTK-200-0	HTK-200-1	HTK-220-0	HTK-220-1	HTK-240-0
0,02	7,76	7,02	5,25	6,21	4,47	5,18	2,61	4,60

### 4.3 Asit Liçing ve Çöktürme ile Fosfor Geri Kazanımı

Bilindiği gibi gübre, potansiyel P kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir. P, ısıl işlemde sonra kül ve çar yapısında kalmaktadır. Ancak çar ve küldeki biyolojik olarak kullanılan fosforun toplam fosforun küçük bir bölümünü oluşturduğundan dolayı bunların doğrudan P etkin değildir. Bu sebeple tavuk gübresinden elde edilen çar ve küller zenginleştirilmiş fosfor kaynağı olarak kullanılabilir. Fosfor geri kazanımı genellikle iki adımı içerir; P'yi katılardan sıvıya ekstrakte etme ve çöktürme yoluyla P gübresi üretmektir. Asidik ekstraksiyon, yüksek ekstraksiyon verimliliği nedeniyle P geri kazanımı için yaygın olarak kullanılmaktadır. Asit konsantrasyonu, asitin katıya oranı (S/K) ve liç süresi gibi birçok pişlem parametresi, P'nin ekstraksiyonu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Kül ve çarlardan P'nin ekstraksiyonundaki optimum koşulları belirlemek için deneyler yapıldı.

Tablo 4.6, çeşitli ekstraksiyon koşulları altında kilogram numune başına ekstrakte edilen OLSEN -P gramını göstermektedir. 50 mL/g S/K oranında külün liçi dışında, ekstraksiyon verimliliği %88-99 arasında değiştiği gözlemlendi. Külde, 50 mL/g S/K oranı P ekstraksiyonu için etkili olmadı. Bunun nedeni, fosfor geri kazanımının ekstraksiyon çözeltilerinin (Liu et al., 2021) son pH'ına bağlı olmasıdır. Tablo 4.6'de görüldüğü gibi, 50 mL/g S/K oranında külün asit liçinde 4 saat sonra çözünen maddenin pH'ı 7,2'ye ulaştı. Bu da asit miktarının fosforun ekstraksiyonu için yeterli olmadığını ve ortamdaki asidin sadece alkali oksitlerin nötralizasyonunda tüketildiğini göstermektedir. TGK liçi için optimum koşullar olarak 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100 mL/g S/K oranı ve 4 saat seçildi. Biyoçar/hidroçarlar için, ekstraksiyon koşullarına bağlı olarak fosfor geri kazanımında büyük farklılıklar gözlemlenmedi. Asit tüketim maliyetleri göz önüne alındığında, biyoçar/hidroçarlar için optimum koşullar olarak 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 mL/g S/K oranı ve 2 saat seçildi. Biyoçarlarla karşılaştırıldığında, hidroçarlardan daha yüksek ekstraksiyon verimleri elde edildi. Bunun nedeni, çardaki P türünün karbonizasyon tekniğine (piroliz veya HTK) bağlı olmasıdır. Katı yüzeyde, asit ile katı arasındaki daha fazla teması kısıtlayabilen alçı oluşumu olabilir.

Biyoçarlarla karşılaştırıldığında, hidroçarlardan daha yüksek ekstraksiyon verimleri elde edildi. Nedeni, karbonizasyon tipine (piroliz veya HTK) bağlı olarak çar cinsinden P türü ile ilgiliydi. Piroliz ve hidrotermal karbonizasyonun aktif çamurdaki P türlerinin dönüşümü üzerindeki etkisini inceleyen Huang and Tang (2015), biyoçardaki P türlerinin kısa zincirli polifosfatların baskın olduğunu, hidroçarda ise sadece inorganik ortofosfatın bulunduğunu bildirdiler. Karakterlerdeki P türlerinin sistematik karakterizasyonu bu çalışmanın kapsamı dışında olduğundan, P türleri ayrıntılı olarak çalışılmadı.

**Tablo 4.6** Ekstraksiyon koşullarının P üzerindeki etkisi

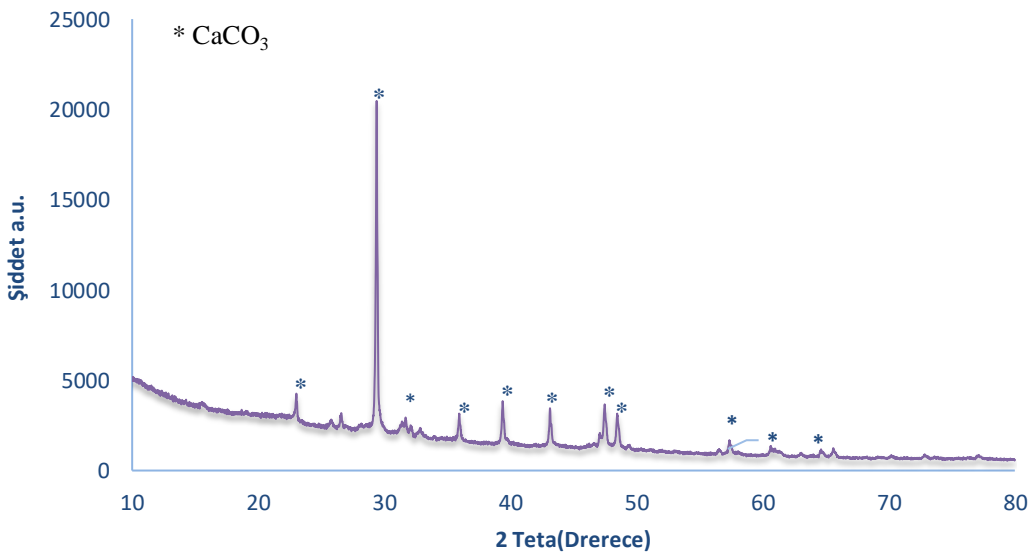
	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu, M</b>	<b>S/K, mL/g</b>	<b>Liçing süresi, sa</b>	<b>Süzüntüdeki OLSEN-P (g/kg örnek)</b>	<b>pH</b>
<b>TGK</b>	0,1	100;1	4	88,1	1,9
	0,3	100;1	4	88,4	0,8
	0,5	100;1	4	87,0	0,5
	0,1	50;1	4	0,59	7,2
	0,1	150;1	4	88,9	1,6
	0,1	100;1	2	81,3	2,5
<b>HTK-220-1</b>	0,1	100;1	4	35,6	1,6
	0,3	100;1	4	36,0	0,7
	0,5	100;1	4	37,5	0,5
	0,1	50;1	4	35,0	1,7
	0,1	150;1	4	35,3	1,3
	0,1	100;1	2	35,3	1,3
<b>PYR-300</b>	0,1	50;1	2	36,5	1,6
	0,1	100;1	4	22,9	1,3
	0,3	100;1	4	23,2	0,6
	0,5	100;1	4	24,1	0,4
	0,1	50;1	4	22,5	1,8
	0,1	150;1	4	26,0	1,3
	0,1	100;1	2	24,4	1,3
	0,1	50;1	2	24,4	1,8

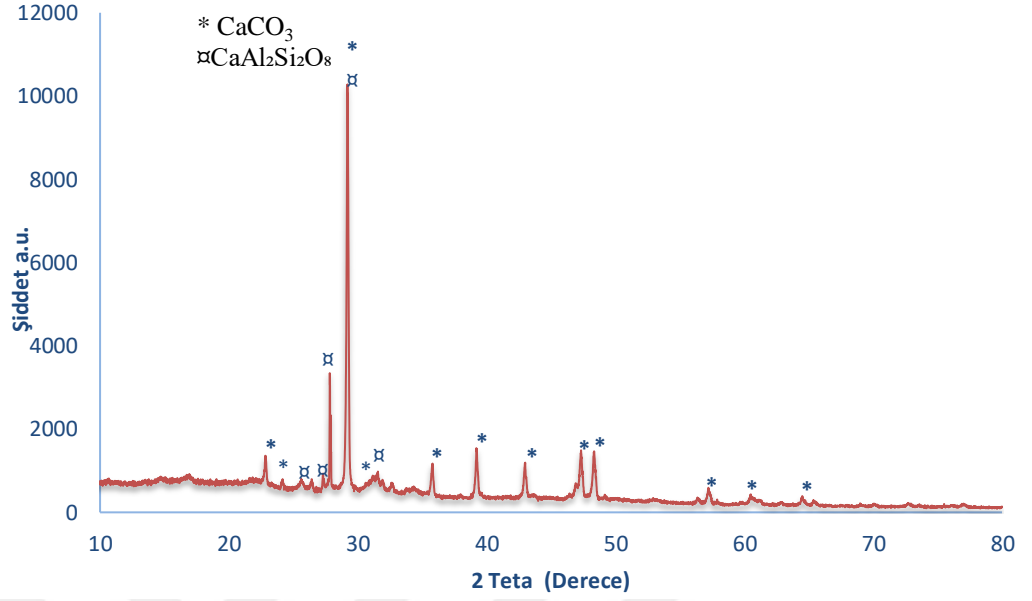
Başlangıç hammadesine (asit ekstrakte öncesi) dayalı olarak çökelek verimleri ve P geri kazanımı Tablo 4.7'da verildi. Asit ekstraksiyon verimleri de aynı tabloda verildi. Asit ekstraksiyon verimleri %90'dan yüksek olmasına rağmen, kül/çardan nihai P geri kazanımı, ilk hammadedeki fosforun yaklaşık yarısı kadardır. Fosforun katı bir çökelek olarak düşük geri kazanımı, alkali çöktürme sırasında çözünür fosfor tuzlarının oluşumundan kaynaklanıyor olabilir (Lee et al., 2017). Bilindiği gibi, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) gibi bazı hidrojen fosfatlar, sodyum, potasyum ve amonyumun fosfat tuzlarının yanı sıra çözünürdür.

**Tablo 4.7** Tavuk gübresi külünün ve çarların çöktürme verimleri, %

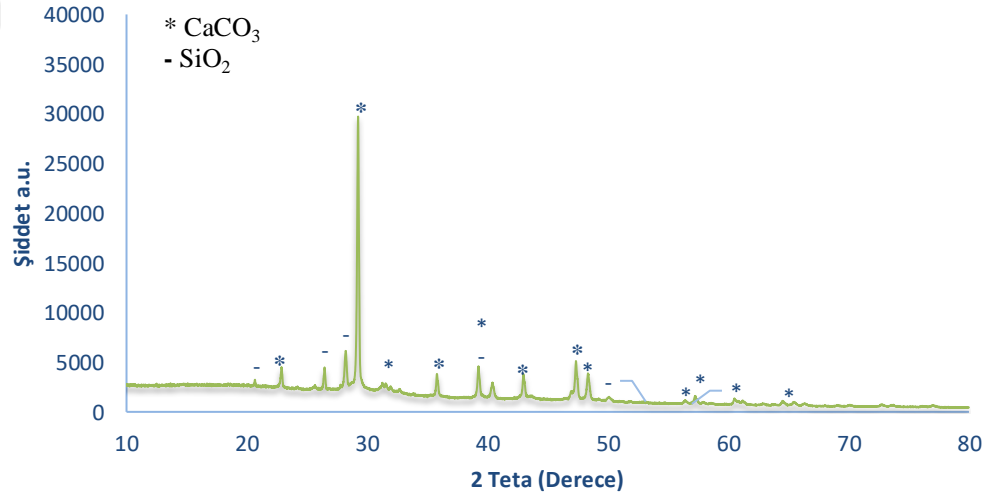
	Ekstraksiyon verimi, %	Çökelek verimi, ağırlık %	Çökelekte P mg/g	P geri kazanımı, %
TGK	94,5	27,5	192.2	57,3
PYR-300	91,0	11,4	113.9	48,5
HTK-220-1	98,0	10,4	179.2	52,2

Gübre, kül ve çardaki kristalin P türleri hakkında fikir edinmek için XRD uygulandı. Şekil 4.2’de TG’nin XRD spektrogramunda ana kristal yapısını kalsiyum karbonat( $\text{CaCO}_3$ )oluşturmaktadır. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te sırasıyla HTK-220-1 ve PYR-300 biyoçarının XRD spektrogramlarında ana kristal fazının yanında  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}$  ve  $\text{SiO}_2$  bulunmaktadır. Şekil 4.5’de görüldüğü gibi, hammaddenin ana kristal fazı  $\text{CaCO}_3$  iken, külün ana bileşeni olan CaO, serbest kalsiyum oksit (CaO) olarak 4 ana faz şeklinde veya silikat ( $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ ), kalsiyum fosfat ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ) şeklinde bulunabilir. Fosfat ve silikatın kompleks fazı kalsiyum fosfat silikattır ( $\text{Ca}_{15}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_6$ ).

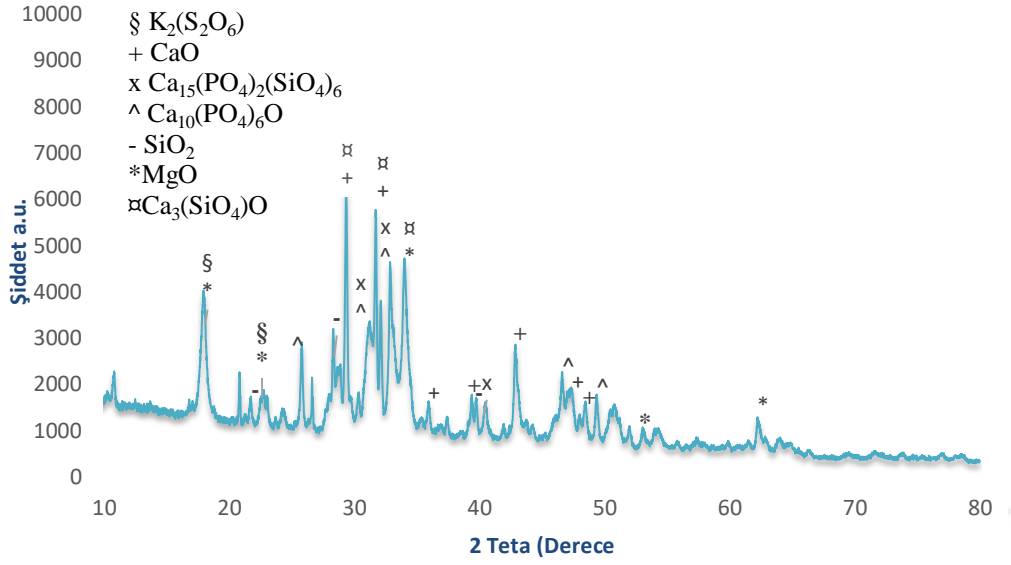
**Şekil 4.2** Yumurtalık tavuk gübresinin XRD spektrogramu



Şekil 4.3 HTK-220-1 hidroçarının XRD spektrumu

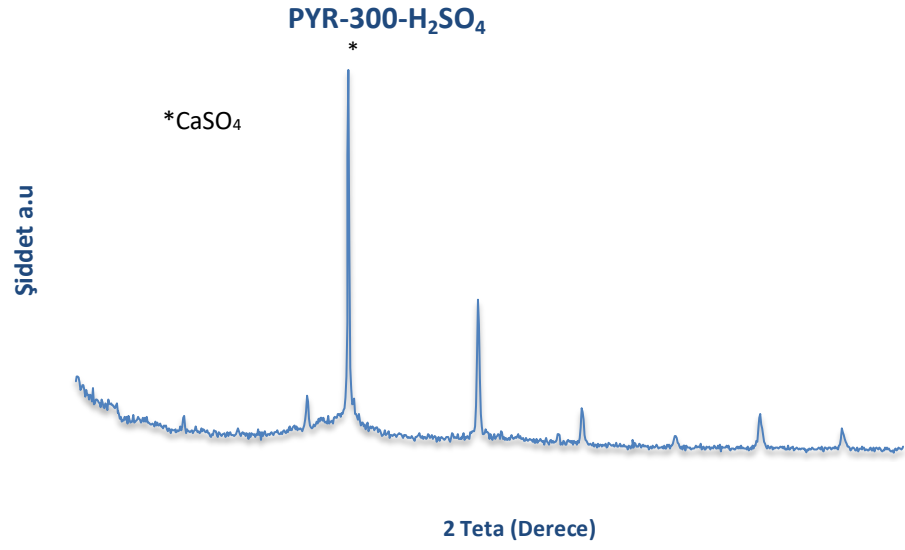


Şekil 4.4 PYR-300 biyoçarının XRD spektrumu

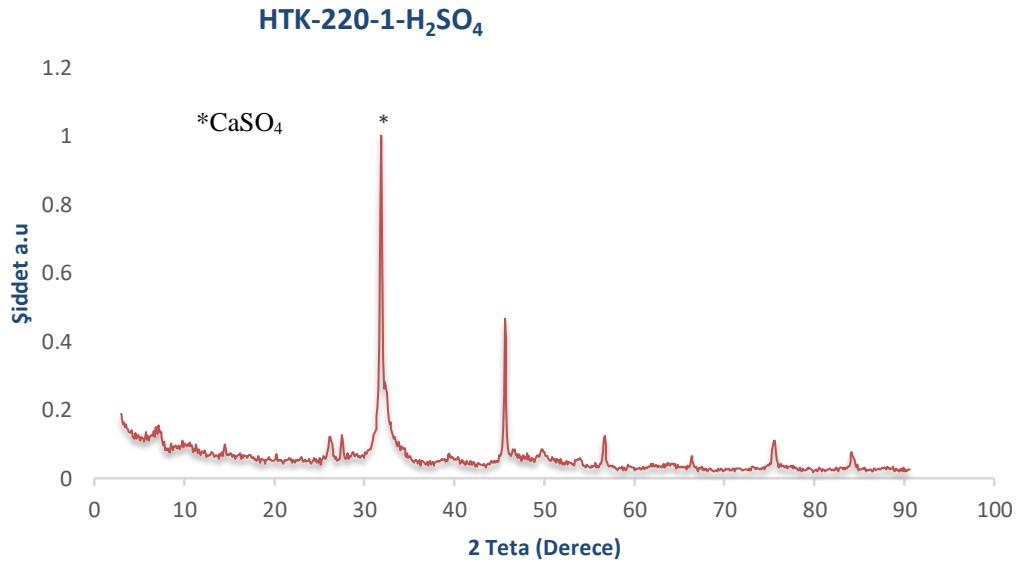


**Şekil 4.5** Tavuk gübresi külünün XRD spektrumu

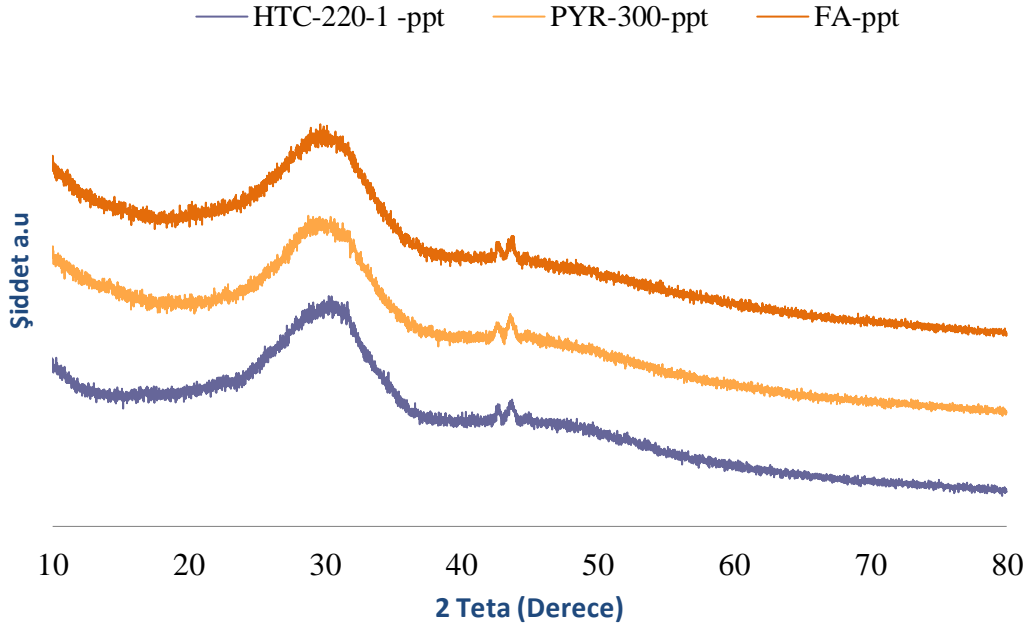
Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 de görüldüğü gibi çarların sülfürik asit ile ekstraksiyonu sonrasında elde edilen çarların yapısında beklenildiği gibi  $\text{CaSO}_4$  görülmektedir. Aynı zamanda Asitle ekstrakte edilmiş biyoçar/hidroçarın XRD desenleri ayrıca alçıtaşının varlığını da destekledi.



Şekil 4.6 PYR-300 biyoçarının H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ekstraksiyonu sonrasında elde edilen katının XRD spekturumu



Şekil 4.7 HTK-220-1 hidroçarının H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ekstraksiyonu sonrasında elde edilen katının XRD spekturumu



**Şekil 4.8** HTK-220-1, PYR-300 ve Tavuk gübre külünün alkali çöktürme sonucun elde edilen katıların XRD spektrumu.

Şekil 4.8 yaklaşık 30°deki XRD'nin geniş ve yaygın modelleri, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçing-alkali çöktürme ile işleminden bir amorf kalsiyum fosfat (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) çökeleği verdiğini gösterdi.

#### 4.4 Aktif karbon hammaddesi olarak yumurtalık tavuk gübresi

Yüksek asit içeriği nedeniyle biyoçar/hidroçar, fosfor geri kazanımından sonra yakıt olarak kullanılamaz. Daha iyi seçenek, aktif karbon üretiminde hammaddede olarak kullanılabilir. Aist ekstratesinden sonra, asit ekstrakte çarlar önceden su ile yıkanmadan doğrudan kimyasal aktivasyona tabi tutuldu. Karşılaştırma amacıyla, optimize edilmiş koşullarda elde edilen asit ekstrakte çarlar da kimyasal aktivasyona tabi tutuldu.

Çarların KOH veya ZnCl<sub>2</sub> ile aktivasyonunda şu işlemler gerçekleşir: suda çözünüdürülen aktivasyon kimyasalı çara emdirilir ve daha sonra çar aktivasyonu ve oluşan katranın uzaklaştırılması için piroliz işlemi yapılır. KOH, çarlardan

yüksek yüzey alanına (Lee et al., 2017) sahip aktif karbon elde etmek için aktivasyon ajanı olarak yaygın olarak kullanılır. Önceki çalışmaların (Ahmed et al., 2019) aksine hem asit ekstrakte edilmemiş çarladın hem de asit ekstrakte çarların KOH aktivasyonu, ağırlıkça %1,2 ila 5,7'si arasında değişen kütle verimleriyle sonuçlandı (Tablo 4.8). Bunun nedeni, çarlardaki inorganiklerin yoğun gazlaştırmanın katalitik etkisinden kaynaklanabilmektedir. Çünkü bilindiği gibi KOH aktivasyonu kendiliğinden gerçekleşen bir gazlaştırma reaksiyonu ile ilişkilidir ( $\text{KOH} + \text{C} \rightarrow \text{K} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2$ ). Aksine,  $\text{ZnCl}_2$  ile aktivasyonda, bazı aromatik kondenzasyon reaksiyonlarından dolayı yüksek verimde aktif karbon elde edildi.

**Tablo 4.8** Aktif karbon verimleri, %

	Aktivasyon kimyasalı	Sıcaklık, °C	Süre	Verim
<b>PYR-300</b>	$\text{ZnCl}_2$	700	1	39,2
<b>PYR-300</b>	KOH	700	2	15,7
<b>PYR-300</b>	KOH	800	2	10,1
<b>E-PYR-300</b>	$\text{ZnCl}_2$	700	1	45,7
<b>HTK-220-1</b>	$\text{ZnCl}_2$	700	1	39,1
<b>HTK-220-1</b>	KOH	700	2	12,5
<b>HTK-220-1</b>	KOH	800	2	7,9
<b>E-HTK-220-1</b>	$\text{ZnCl}_2$	700	1	51,6
<b>E-HTK-220-1</b>	KOH	800	2	-
<b>E-HTK-220-1</b>	KOH	800	1	1,2

*E-PYR-300 ve E-HTK-220-1 numune adları, sırasıyla asitle ekstrakte edilmiş biyoçar ve hidroçarı ifade etmektedir.*

Tablo 4.9, elde edilen aktif karbonların kül içeriğini ve yüzey alan özelliklerini göstermektedir. Aktif karbonların kül içeriği, asit ve su ile yıkama nedeniyle elde edildiği hammaddesinden daha düşük bulundu. Yumurta tavuk gübresinden elde edilen asit ekstrakte çar kalıntılarında elde edilen aktif karbonların yüzey alanları, fındık kabuğu

(1369 m<sup>2</sup>/g) (Karaçetin vd., 2014), tütün sapı (Karaçetin vd., 2014), (977,2 m<sup>2</sup>/g) (Chen et al., 2017), kuş iğdesi tohumları (1109 m<sup>2</sup>/g) (Lee et al., 2017), çay atıkları gibi biyokütlelerden ZnCl<sub>2</sub> kullanılarak elde edilen aktif karbonlarla karşılaştırılabilir. Ticari sınıf karbonlar için, yüzey alanlarının değerleri tipik olarak 400 ve 1500 m<sup>2</sup>/g arasında veya hatta 3000 m<sup>2</sup>/g kadar yüksek bir aralıkta değişmektedir (Saleem et al., 2019; Qui and Guo, 2010; Guo et al., 2010; Omri et al., 2015 )

**Tablo 4.9** ZnCl<sub>2</sub> ile yapılan kimyasal aktivasyon ile elde edilen Aktif Karbonların Kül İçeriği ve Yüzey Özellikleri

	Kül ağırlık, %	BET yüzey alanı, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Mikropor alanı, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Mikropor hacmi, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	SBET'te Smicro'nun yüzdesi, %
<b>PYR-300</b>	23,5	1059	791	0,350	74,6
<b>E-PYR-300</b>	26,5	605	393	0,182	64,9
<b>HTK-220-1</b>	5,7	1142	421	0,203	36,9
<b>E-HTK-220-1</b>	16,2	1224	391	0,188	31,9

*E-PYR-300 ve E-HTK-220-1 numune adları, sırasıyla asitle ekstrakte edilmiş biyoçar ve hidroçarı ifade etmektedir.*

ZnCl<sub>2</sub>, yumurtalık tavuk gübresinden elde edilen asit ekstrakte çarılardan aktif karbonun eldesinde iyi bir aktivasyon performansı göstermesine rağmen, ZnCl<sub>2</sub> kullanımının çevresel kontaminasyon endişelerinin hala fark edilmesi gerekmektedir ve aktive edici ajanın geri kazanılması ve yeniden kullanılması için daha ileri çalışmalara ihtiyaç vardır.

## 5. GENEL DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, biyoçar ve hidroçar üretiminin, yumurta tavuğu gübresinin (yatak malzemesi olmadan) enerji yoğun bir katı yakıtı dönüştürülmesi için umut verici yöntemler olmadığını gösterdi. Bununla birlikte, P konsantrasyonu piroliz ile 1,2 – 1,9 kat artarken, HTK gübreden gelen hidroçarda fosforun çoğunu (% 90- % 99) tutuldu. Isıl işlem, çar ve külde fosforu yoğunlaştırmasına rağmen, daha az miktarda fosfor biyolojik olarak kullanılabilir.

$H_2SO_4$  ile ekstrakte edilerek, asit çözeltisinde %90'dan fazla çar/kül fosforu geri kazanıldı. Ancak, müteakip alkali çöktürme ile alkali çöktürme sırasında çözünür fosfor tuzlarının oluşumu nedeniyle kül/çardan nihai P geri kazanımı düşüktü. Çar ve külde bulunan toplam-P'nin %57,3- %48,5'i amorf kalsiyum fosfat ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) olarak geri kazanıldı. Ek olarak, aktif karbonlar, biyokütleden türetilen aktif karbonlarla karşılaştırılabilir yüzey alanlarına sahip asit ekstrakte biyoçar ve hidroçardan üretilir.

## 6. KAYNAKÇA

**Aida, M., T., Maruta, R., Tanabe, Y., Oshima, M., Nonaka, T., Kujiraoka, H., Kumagai, Y., Ota, M., Suzuki, I., Watanabe, M., M., Inomata, H., Smith Jr., R., L., 2017.** Nutrient recycle from defatted microalgae (*Aurantiochytrium*) with hydrothermal treatment for microalgae cultivation. *Bioresource Technology* 228, 186–192.

**Akhil, D., Lakshmi, D., Kartik, A., Vp, D., N., Arun, J., Gopinath, K., P., 2020.** Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 19, 2261–2297. [Doi.org/10.1007/s10311-020-01167-7](https://doi.org/10.1007/s10311-020-01167-7).

**Arif, M., Ilyasa, M., Riazb, M., Ali, K., Shahd, K., Ul Haqd, I., Fahade, S., 2017.** Biochar improves phosphorus use efficiency of organic-inorganic fertilizers, maize-wheat productivity and soil quality in a low fertility alkaline soil. *Field Crops Research*. 214, 25-37.

**Atienza-Marti'nez, M., Gea, G., Arauzo, J., Sacha, R.A., Kersten, A., Kootstra, J., 2014** Phosphorus recovery from sewage sludge char ash.

**Ahmed, M., B., Johir, M., A., H., Zhou, J., L., Ngo, H., H., Nghiem, L., D., Richardson, C., Moni, M., A., Bryant, M., R., 2019.** Activated carbon

preparation from biomass feedstock: Clean production and carbon dioxide adsorption. *Journal of Cleaner Production* 225, 405-413.

**Blengini, G.A., EL Latunussa, C., Eynard, U., Torres de Matos, C., Wittmer, D., Georgitzikis, K., Pavel, C., Carrara S., Mancini, L., Unguru, M., Blagoeva, D., Mathieux, F., Pennington, D., 2020-3,** Study on the EU's list of Critical Raw Materials. Brussels.

**Bridgwater, A. V., 2003.** Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*. 91 (2-3) : 87-102.

**Cantrell, K., B., Hunt, P., G., Uchimiya, M., Novak, J., M., Ro, K., S., 2012.** Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*. 107, 419-428.

**Chen, R., Li, L., Liu, Z., Lu, M., Wang, C., Li, H., Ma, W., Wang, S., 2017.** Preparation and characterization of activated carbons from tobacco stem by chemical activation. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 67: 6, 713-724. DOI:10.1080/10962247.2017.1280560.

**Crossley, O., P., Thorpe, R., B., Peus, D., Lee, J., 2020.** Phosphorus recovery from process waste water made by the hydrothermal carbonisation of spent coffee grounds. *Bioresource Technology* 301, 122664.

**Demirbaş, A., Gönenç A., 2002.** An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources* 24(5): 471–82.

**Duman, G., Tag, A.T., Ucar, S., Yanik, J., 2018.** Comparative evaluation of dry and wet carbonization of agro industrial wastes for the production of soil improver. *Journal Environmental Chem. Eng.* 6, 3366–3375.

**Duman, G., Balmuk, G., Cay, H., Kantarli, I.C., Yanik, J., 2020.** Comparative Evaluation of Torrefaction and Hydrothermal Carbonization: Effect on Fuel Properties and Combustion Behavior of Agricultural Wastes. *Energy and Fuels* 34, 11175–11185.

**Ekpo, U., Ross, A., B., Camargo-Valero, M., A., Fletcher, L., A., 2016.** Influence of pH on hydrothermal treatment of swine manure: Impact on extraction of nitrogen and phosphorus in process water. *Bioresource Technology* 214. 637–644.

**Franz, M., 2007** Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Management* 28, 1809–1818.

**Ischia, G., Fiori, L., 2020.** Hydrothermal Carbonization of Organic Waste and Biomass: A Review on Process, Reactor, and Plant Modeling. DOI 10.1007/s12649-020-01255-3.

**Jung, J., M., Lee, S., R., Lee, J., Lee, T., Tsang, D., C., W., Kwona, E., E., 2017.** Biodiesel synthesis using chicken manure biochar and waste cooking oil.

Bioresource Technology. 244, 810-815.

**Kaikake, K., Sekito, T., Dote, Y., 2009.** Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash. Waste Management 29, 1084–1088.

**Kalmykova, Y., Fedje, K., K., 2013.** Phosphorus recovery from municipal solid waste incineration fly ash. Waste Management 33, 1403–1410.

**Guo, M., Qiu, G., Song, W., 2010.** Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water. Waste Management. 30, 308–315

**Heilmann, S., M., Molde, J., S., Timler, J., G., Wood, B., M., Mikula, A., L., Vozhdayev, G., V., Colosky, E., C., Spokas, K., A., Valentas, K., J., 2014.** Phosphorus Reclamation through Hydrothermal Carbonization of Animal Manures. Environ. Sci. Technol., 48, 10323–10329.

**Huang, R., Tang, Y., 2021.** Speciation Dynamics of Phosphorus during (Hydro)Thermal Treatments of Sewage Sludge. DOI: 10.1021/acs.est.5b04140.

**Huang, R., Tang, Y., 2015.** Speciation Dynamics of Phosphorus during (Hydro)Thermal Treatments of Sewage Sludge Environ. Sci. Technol. 49, 14466–14474. DOI: 10.1021/acs.est.5b04140.

**Kambo, H., S., Dutta, A., 2015.** Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel. *Energy Conversion and Management* 105, 746–755.

**Kaikake, K., Sekito, T., Dote, Y., 2009.** Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash. 29, 1084-1088.

**Karaçetin, G., Sivrikaya S., Imamoğlu, M., 2014.** Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 110, 270–276.

**Khan, N., Clark, I., Sánchez-Monedero, M., A., Shea, S., Meier, S., Qi, F., Kookana, R., S., Bolan, N., 2016.** Physical and chemical properties of biochars co-composted with biowastes and incubated with a chicken litter compost. *Chemosphere*. 142, 14-23.

**Lee, J., Kim, K., Kwon, 2017.** Biochar as a Catalyst Renewable and Sustainable Energy Reviews 77, 70–79.

**Leng, L., Bogush, A., A., Roy, A., Stegemann, J., A., 2019.** Characterisation of ashes from waste biomass power plants and phosphorus recovery *Science of the Total Environment* 690, 573–583.

**Li, W., Feng, X., Song, W. and Guo, M., 2018.** Transformation of Phosphorus in Speciation and Bioavailability During Converting Poultry Litter to Biochar. Doi:10.3389/fsufs.2018.00020

**Lim, B.H., Kim, D., 2017.** Selective acidic elution of Ca from sewage sludge ash for phosphorus recovery under pH control. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 46, 62–67.

**Liu, H., Hu, G., Basar, I., A., Li, J., Lyczko, N., Nzihou, A., Eskicioglu, C., 2021.** Phosphorus recovery from municipal sludge-derived ash and hydrochar through wet-chemical technology: A review towards sustainable waste management. *Chemical Engineering Journal* 417, 129300.

**Liu, Y., Yao, S., Wang, Y., Lu, H., Brar, S., K., Yang, S., 2017.** Bio- and hydrochars from rice straw and pig manure: Inter-comparison. *Bioresource Technology* 235, 332–337.

**Marin-Batista, J., D., Villamil, J., A., Qaramaleki, S., V., Coronella, C., J., Mohedano, A., F., de la Rubia, M., A., 2020.** Energy valorization of cow manure by hydrothermal carbonization and anaerobic digestion. *Renewable Energy* 160, 623-632.

**Mau, V., Gross, A., 2018.** Energy conversion and gas emissions from production and combustion of poultry-litter-derived hydrochar and biochar. *Applied Energy* 213, 510–519.

**Mau, V., Quance, J., Posmanik, R., Gross, A., 2016.** Phases' characteristics of poultry litter hydrothermal carbonization under a range of process parameters. *Bioresource Technology* 219, 632–642.

**Masoumi, S., Dalai, A., K., 2020.** Optimized production and characterization of highly porous activated carbon from algal-derived hydrochar 263,121427. [Doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121427](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121427).

**Mohan, D., Jr Pittman, Ç., U., Steele, P., H., (2006).** Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20: 848-889.

**Novak, J., M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J., W., Steiner, C., Das, K., C., Ahmedna, M., Rehrahs, D., Watts, D., W., Busscher, W., J., Schomberg, H., 2009.** Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environmental Science*. 3, 195-206.

**Pala, M., Kantarli, I.C., Buyukisik, H.B., Yanik, J., 2014.** Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresour. Technol.* 161, 255–262.

**Qi, F., Yan, Y., Naidu, R., Bolan, N., S., Liu, Y., Ok, Y., S., Donne, S., W., Semple,**

**K., T., 2017.** Thermal stability of biochar and its effects on cadmium sorption capacity. *Bioresource Technology*. 246, 48-56.

**Omri, A., Benzinaa, M., Trabelsi, W., Ammar, N., 2015.** Adsorptive removal of humic acid on activated carbon prepared from almond shell: approach for the treatment of industrial phosphoric acid solution. Doi: 10.1080/19443994.2013.800003.

**Qui, G., Guo, M., 2010.** Quality of poultry litter-derived granular activated carbon. *Bioresource Technology*. 101, 379–386. Doi:10.1016/j.biortech.2009.07.050.

**Rehman, R.A., Rizwan, M., Quayyum, M., F., Ali, S., Zia-ur-Rehman, M., Zafar-ul-Hye, M., Hafeez, F., Iqbal, M., F., 2018.** Efficiency of various sewage sludges and their biochars in improving selected soil properties and growth of wheat (*Triticum aestivum*). *Journal of Environmental Management*. 223, 607-613.

**Saleem, J., Bin Shahid, U., Hijab, M., Mackey, H., McKay, G., 2019.** Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive Stones. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 9,775–802. Doi.org/10.1007/s13399-019-00473-7

**Schröder, E., 2004.** Experiments on the pyrolysis of large beechwood particles in fixed beds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 71, 669-694.

**Smoll, M., 2019.** The importance of sustainable phosphorus management

in the circular economy (CE) model: the Polish case study. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 21, 227–238. Doi.org/10.1007/s10163-018-0794-6.

**Song, W., Guo, M., 2012.** Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis Temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 94, 138-145.

**Sugiyama, S., Imanishi, K., Kurashina, M., Shimoda, N., Katoh, M., Liu, J., C., 2019.** Recovery of Phosphate Rock Equivalents from Incineration Ash of Chicken Manure by Elution - Precipitation Treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 9, 778-782.

**Sun, D., Hale, L., Kar, G., Soolanayakanahally, R., Adl, S., 2018.** Phosphorus recovery and reuse by pyrolysis: Applications for agriculture and environment. *Chemosphere* 194, 682-691.

**Tan, Z., Lagerkvist, A., 2011** Phosphorus recovery from the biomass ash. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 3588–3602.

**Thang, P., Q., Jitaec, K., Giang, B., L., Viet, N., M., Huong, T., P., 2019.** Potential application of chicken manure biochar towards toxic phenol and 2,4-dinitrophenol in wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 251, 190556.

**Toptaş, A., Duman, G., Uçar, S., Yanık, J., 2016.** Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar 120, 200-206. Doi.org/10.1016/j.jaap.2016.05.006.

**Tripathi, Manoj, J. N. Sahu, ve P. Ganesan. 2016.** “Effect of process parameters on production of biyoçar from biomass waste through pyrolysis: A review”. Renewable and Sustainable Energy Reviews 55: 467–81.

**Wang, T., CampsArbestain, M., Hedley, M., Bishop, P., 2012.** Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars. DOI 10.1007/s11104-012-1131-9.

**Wang, T., Qiu, L., Zhu, M., Sun, G., Zhang, T., Zhang, K., K., 2019.** Comparative Evaluation of Hydrothermal Carbonization and Low Temperature Pyrolysis of *Eucommia ulmoides* Oliver for the Production of Solid Biofuel. DOI.10.1038/s41598-019-38849-4.

**Wua, K., Gaob, Y., Zhub, G., Zhub, J., Yuana, Q., Chenc, Y., Caia, M., Fenga, L., 2017.** Characterization of dairy manure hydrochar and aqueous phase products generated by hydrothermal carbonization at different temperatures. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 127, 335–342.

**Yu, Y., Yang, X., Lei, Z., Yu, R., Shimizu, K., Chen, N., Feng, C., Zhang, Z., 2019.** Effects of three macroelement cations on P mobility and speciation in sewage sludge derived hydrochar by using hydrothermal treatment. *Bioresource Technology Reports* 7, 100231.

**Zhao, X., Beckeri, G., C., Faweyai, N., Correa, C., R., Yang, S., Xie, X., Kruse, A., 2018.** Fertilizer and activated carbon production by hydrothermal carbonization of digestate. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 8, 423–436.

**4500-P PHOSPHORUS-Standard Method.**

## 7.TEŞEKKÜR

Ege Üniversitesi Organik Kimya Ana Bilim Dalı Başkanı, Prof. Dr. Jale YANIK'a çalışmam sırasındaki değerli katkıları, destekleri, yardımcı önerileri, sabrı ve cesaretlendirmeleri ve danışmanlığından, tezimin ilerlemesine gösterdiği ilgiden dolayı teşekkürlerimi sunarım. Kendisi tez çalışmam boyunca yaşadığımız tüm aksaklıklar ve olağanüstü durumlarda aydın karakterli ve yüce gönüllü ile soğukkanlılığını ve inancını koruyarak benim için bir ışık ve yol gösterici oldu. Kendisine sonsuz şükran ve saygılarımı sunuyorum.

İkinci Danışmanım Prof. Dr. Hayati OLGUN'a tezim esnasındaki desteklerine, katkılarına, pozitif kişiliğine, enerjisine ve gösterdiği ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Değerli öneri ve eleştirileri, yüksek lisansımın başlangıcından sonuna kadar her konuda ve her anında benden desteklerini bir an olsun esirgemeyen, bir hoca ve eğitmenen çok daha fazlası olarak hayatıma girdiği için, Dr. Öğr. Üyesi Gözde DUMAN TAÇ'a çokça sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca beni hep daha ileriye götürmek için çabalayan bir ağabeyden daha fazlası olan Arif TOPÇU'ya, benden desteklerini bir an olsun her konuda hiç esirgemeyen ablam Saide Nur TOPÇU'ya, her zaman huzurumu kendilerinden ön planda tutan ve sabırla yanımda olan ağabeyim Zübeyr TOPÇU ve sevgili annem Sevgi AYTEKİN'e sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım. Yeğenim Aslan Efe TOPÇU ve yengem Hazal TOPÇU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar arkadaşlarıma, laboratuvarıda geçirdiğim anları değerli ve keyifli kıldıkları için ve kıymetli dostlukları için, Müzeyyen Eser PEKER'e, Sinem ÖZAYDIN'a, Adnan İbrahim AHMED ve Hakan ÇAY'a teşekkür etmek istiyorum.

Özel hayatımda her iyi ve kötü anlarımda yanımda olan, kolaylaştıran ve güzelleştiren kıymetli dostlarım, Hatice AGAÇ, Merve ÇETİN, Mucize Ceren MİÇONUNOĞLU, Gülsev SOYSÜREN, İrem KURTYENER, İdris KARAKAŞ ve Mehmetcan GÜNER'e teşekkürlerimi sunarım.

Maddi desteklerden dolayı TÜBİTAK'a (Proje No: 217M958) ve Ege Üniversitesi BAP'a (Proje No: FYL-2019-20904) teşekkürlerimi sunarım.

Nurdan Sevde TOPÇU

## ÖZGEÇMİŞ

**Nurdan Sevde TOPÇU**

### EĞİTİM BİLGİLERİ

2018 – 2022

**Yüksek Lisans**

Ege Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Organik Kimya Anabilim Dalı

2020

5<sup>th</sup> EurAsia Waste Management Symposium (Sözlü sunum, Valorization of Poultry Litter)

2018

International Symposium, Ecology 2018, (Sözlü sunum, Hydrothermal Processing of Algal Biomass)

2012 – 2018

**Lisans**

Ege Üniversitesi  
Fen Fakültesi  
Kimya Bölümü

2016 – 2017

**Lisans**

Wrocław Teknoloji Üniversitesi  
Kimya Bölümü

2008 – 2012

**Lise**

Mustafa Gürkan Anadolu Lisesi