

T.C.
ISPARTA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TARIM MAKİNELERİ VE TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

FARKLI PİROLİZ SİSTEMLERİ KULLANILARAK HAM
ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN BİYOKÖMÜRLERİN
KARAKTERİZASYONU

Azmi TÜRKMEN

Danışman
Prof. Dr. Kamil EKİNCİ

ISPARTA - 2025



© 2025 [Azmi TÜRKMEN]

ETİK BEYANI

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak ve bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın hazırladığım bu tez çalışmasında;

Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde ve ortaya çıkan sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

31/01/2025

Azmi TÜRKMEN

.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Biyokütle	2
1.2. Biyokütle Çevrim Yöntemleri.....	3
1.2.1. Yanma	3
1.2.2. Gazlaştırma	4
1.2.3. Piroliz	5
1.2.3.1. Hızlı piroliz	6
1.2.3.2. Flaş piroliz.....	6
1.2.3.3. Yavaş piroliz	6
1.3.1. Piroliz sistemleri	7
1.3.1.1. Güneş enerjili piroliz sistemi	7
1.3.1.2. Konvansiyonel piroliz sistemi.....	9
1.3.1.3. Vakum piroliz sistemi	9
1.3.1.4. Mikrodalga piroliz sistemi	10
1.3.1.5. Retort ve Kon-tiki piroliz sistemleri	11
1.4. Biyokömür	11
1.5. Biyokömür Kullanım Alanları	13
2. KAYNAK ÖZETLERİ	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1. Materyal	20
3.2. Yöntem.....	20
3.2.1. Kon-tiki pirolizer imalatı ve şeftali çekirdeğinden biyokömür üretimi	21
3.2.2. Elektriksel güç kaynaklı pirolizer imalatı ve ham şeftali çekirdeğinden biyokömür üretimi	23
3.2.3. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizer (AMÇP) imalatı ve şeftali çekirdeğinden biyokömür üretimi.....	24
3.2.4. Retort pirolizerin imalatı ve ham şeftali çekirdeğinden biyokömür üretimi....	26
3.3. Temel Analizler.....	28
3.3.1. Nem analizi	29
3.3.2. Biyokömür kül analizi.....	29
3.3.3. Biyokömür uçucu madde analizi.....	30
3.3.4. Ham şeftali çekirdeği kül analizi.....	30
3.3.5. Ham şeftali çekirdeği uçucu madde analizi	31
3.3.6. Karbon (C) ve Azot (N) analizi.....	31
3.3.7. Sabit karbon içeriği	31
3.3.8. pH ve elektriksel iletkenlik (EC)	32
3.3.9. Üst ısı değeri (HHV) hesaplanması.....	32
3.3.10. Biyokütle verimi	32
3.3.11. SEM ve EDS analizleri	33
3.3.12. XRD analizleri	33

3.3.13. FTIR analizleri	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1. Ham Şeftali Çekirdeği	34
4.1.1. Ham şeftali çekirdeğinin bazı fiziksel ve kimyasal analizleri.....	34
4.1.2. Ham şeftali çekirdeğinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ...	35
4.1.3. Ham şeftali çekirdeğinin energy dispersive spectrometry görüntüleri	36
4.1.4. Ham şeftali çekirdeğinin X-Ray diffraction (XRD) analizi	38
4.1.5. Ham şeftali çekirdeğinin fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) görüntüsü	38
4.2. Ham Şeftali Çekirdeğinden Üretilen Biyokömürler	40
4.2.1. Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin bazı fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları.....	40
4.2.2. Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	41
4.2.2.1. Elektriksel güç kaynaklı pirolizerden elde edilen biyokömürün taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	42
4.2.2.2. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizerden elde edilen biyokömürün taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	43
4.2.2.3. Retort pirolizerden elde edilen biyokömürlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.....	44
4.2.2.4. Kon-tiki pirolizerden elde edilen biyokömürün taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.....	45
4.2.3. Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin energy dispersive spectrometry görüntüleri.....	46
4.2.3.1. Elektriksel güç kaynaklı pirolizerden elde edilen biyokömürün energy dispersive spectrometry görüntüleri.....	46
4.2.3.2. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizerden elde edilen biyokömürün atık yağ sistemi biyokömürü energy dispersive spectrometry görüntüleri	47
4.2.3.3. Retort pirolizerden elde edilen biyokömürün energy dispersive spectrometry görüntüleri.....	48
4.2.3.4. Kon-tiki pirolizerden elde edilen biyokömürün energy dispersive spectrometry görüntüleri.....	49
4.2.4. Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin X-Ray diffraction görüntüleri.....	50
4.2.5. Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) görüntüleri	51
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	64

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI PİROLİZ SİSTEMLERİ KULLANILARAK HAM ŞEFTALİ ÇEKİRDEKLERİNDEN ÜRETİLEN BİYOKÖMÜRÜN KARAKTERİZASYONU

Azmi TÜRKMEN

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Tarım Makineleri ve Teknolojileri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Kamil EKİNCİ

Bu tez çalışmasında kontrollü ve kontrolsüz piroliz sistemleri kullanılarak sürdürülebilir biyokömür üretimi amaçlanmıştır. Çalışmada kullanılan sistemlerin tasarımı ve imalatı Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makineleri ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü Kompost ve Biyogaz Laboratuvarında tamamlanmıştır. Sorunsuz çalışmakta olan sistemlerde biyokömür üretimi için ham materyal olarak meyve suyu fabrikalarında atık olarak bulunan şeftali çekirdeği kullanılmıştır.

Çalışmada piroliz yolu ile dört farklı sistemden üretilen biyokömürler karşılaştırılmıştır. Biyokömür üretimi elektrikli rezistans ile çalışan sistem, yakıt olarak atık madeni yağ kullanılan sistem, geleneksel olarak doğrudan yakılan kontiki sistemi ve retort yöntemi ile çalışan sistem ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen biyokömürlerin temel analizleri ve devamında Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımı spektrometresi (EDS) ve X-ışını kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır. Bu sonuçların karşılaştırılması ile hangi sistemden üretilen biyokömürün daha kaliteli olduğu belirlenmesi hedeflenmiştir.

Üretilen tüm biyokömürlerin pH, nem, kül ve ağır metal içeriği bakımından Avrupa Konseyi Gübreler Regülasyonu'nda belirtilen standartlar ile uyumlu olduğu, Uluslararası Biyokömür İnisiyatifi (International Biomass Initiative) tarafından belirlenen biyokömür standartlarına uygun olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca üretilen biyokömürlerin taş kömürüne yakın C içeriğine ve yüksek kalorifik değerlere sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Piroliz, Biyokömür, Retort yöntemi, Kon-tiki sistemi

2025, 64 sayfa

ABSTRACT

Master's Thesis

CHARACTERISATION OF BIOCHAR PRODUCED FROM RAW PEACH PITS USING DIFFERENT PYROLYSIS SYSTEMS

Azmi TÜRKMEN

**Isparta University of Applied Sciences
The Institute of Graduate Education
Department of Agricultural Machinery and Technologies Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Kamil EKINCI

In this thesis, sustainable biochar production was aimed by using controlled and uncontrolled pyrolysis systems. The design and manufacturing of the systems used in the study were completed in the Compost and Biogas Laboratory of Isparta University of Applied Sciences, Faculty of Agriculture, Department of Agricultural Machinery and Technologies Engineering. Peach pits, which are found as waste in fruit juice factories, were used as material in the systems that are working smoothly.

In this study, biochar produced by pyrolysis from four different systems were compared. The systems were electric resistance, waste mineral oil as fuel, traditional direct combustion kontiki system and retort method were used to produce biochar. Basic analyses and subsequent FT-IR, SEM, EDS and XRD analyses of the biochar produced were carried out. When these results are compared, it is aimed to determine which biochar produced from which system is of better quality.

The pH, moisture, ash and heavy metal content of all biochar produced were in compliance with the Council of Europe Fertilisers Regulation. Biochar standards set by the International Biomass Initiative. It was determined that the biochar produced has C content close to hard coal and high calorific values.

Key Words: Biomass, Pyrolysis, Biochar, Retort method, Kon-tiki system

2025, 64 pages

TEŞEKKÜR

Lisansım ve yüksek lisansım sürecince danışmanlığımı yapan, çalışma konularımın belirlenmesinde ve çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen, bilgisi ve tecrübesiyle bana yol gösteren sayın hocam Prof. Dr. Kamil EKİNCİ'ye teşekkür ederim.

2023-YL1-0194 No`lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Bütün hayatım ve öğrenimim süresince her anımda yanımda olan desteklerini bir gün bile esirgemeyen beni büyüten bugünlere getiren, manevi olarak ne zaman bir düşünüş yaşasam ellerini omuzumdan hiç eksik etmeyen kıymetli Aileme sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarımda maddi, manevi desteğini esirgemeyen bilgi ve tecrübelerini sürekli aktaran değerli büyüğüm, Dr. Arş. Gör. Mehmet SOLAK'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarımın analizlerinde yardım eden Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde görev yapan Dr. Öğr. Üyesi Merve MOCAN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarımda yardımcı olan değerli hocalarım, Dr. Arş. Gör. Necati Berk BITRAK'a ve Dr. Öğr. Gör. Rıfat YILDIRIM'a ve Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin YAZICI'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarımda kullandığım sistemlerin tasarımında ve imalatında sürekli yanımda olan ve desteğini hiç esirgemeyen Yük. Müh. Emrah GÖDE ve Dr. Barbaros Salih KUMBUL'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımda kullandığım atık şeftali çekirdeği tedarikinde bulunan Eyüp ÜLPEREN'e teşekkür ederim.

Azmi TÜRKMEN
ISPARTA, 2025

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Biyokütlenin lignoselülozik bileşenlerinin monomer yapıları.....	3
Şekil 1.2. Biyokütlenin yakılması	4
Şekil 1.3. Gazlaştırma yöntemleri	4
Şekil 1.4. Güneş piroliz düzeneğinin şematik diyagramı.....	8
Şekil 1.5. Konvansiyonel piroliz.....	9
Şekil 1.6. Biyokömür toprak uygulaması.....	12
Şekil 1.7. Biyokömür'ün fizikokimyasal, yüzeysel ve yapısal karakterizasyonu.....	13
Şekil 3.1. Ham şeftali çekirdeklerinin temin edilmesi	20
Şekil 3.2. Kon-tiki pirolizerin teknik çizimi	21
Şekil 3.3. Kon-tiki pirolizerin tamamlanmış hali ve çalışırken sıcaklık ölçümü	22
Şekil 3.4. Biyokömürlerin su ile soğutulması	22
Şekil 3.5. Kon-tiki pirolizerde üretilen şeftali çekirdeği biyokömürü	23
Şekil 3.6. Elektriksel güç kaynaklı pirolizer teknik çizimi ve imalatı	24
Şekil 3.7. Elektriksel güç kaynaklı pirolizerde üretilen şeftali çekirdeği biyokömürü.....	24
Şekil 3.8. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizer teknik çizimi	25
Şekil 3.9. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizer imalatı	25
Şekil 3.10. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizerden sıcaklık ölçümü	26
Şekil 3.11. Şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin soğutulması	26
Şekil 3.12. Retort pirolizer teknik resim çizimi	27
Şekil 3.13. Retort pirolizerin ateşlemesi	27
Şekil 3.14. Retort pirolizerden sıcaklık ölçümü.....	28
Şekil 3.15. Retort pirolizer ile üretilen biyokömür üretimi.....	28
Şekil 4.1. HŞÇ'nin 500x yakınlaştırılması ile 50 µm alandaki görüntüsü (a), HŞÇ'nin 1000x yakınlaştırılması ile 20 µm alandaki görüntüsü (b), HŞÇ'nin 5000x yakınlaştırılması ile 5 µm alandaki görüntüsü (c), HŞÇ'nin 10000x yakınlaştırılması ile 2 µm alandaki görüntüsü (d).....	36
Şekil 4.2. Ham şeftali çekirdeğinin energy dispersive spectrometry görüntüsü	37
Şekil 4.3. Ham şeftali çekirdeğinin X-Ray diffraction görüntüsü	38
Şekil 4.4. Ham şeftali çekirdeğinin fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) görüntüsü.....	39
Şekil 4.5. EGKP'nin 500x yakınlaştırılması ile 50 µm alandaki görüntüsü (a), EGKP'nin 1000x yakınlaştırılması ile 20 µm alandaki görüntüsü (b), EGKP'nin 5000x yakınlaştırılması ile 5 µm alandaki görüntüsü (c), EGKP'nin 10000x yakınlaştırılması ile 2 µm alandaki görüntüsü (d)	42
Şekil 4.6. AMÇP'nin 500x yakınlaştırılması ile 50 µm alandaki görüntüsü (a), AMÇP'nin 1000x yakınlaştırılması ile 20 µm alandaki görüntüsü (b), AMÇP'nin 5000x yakınlaştırılması ile 5 µm alandaki görüntüsü (c), AMÇP'nin 10000x yakınlaştırılması ile 2 µm alandaki görüntüsü (d)	43
Şekil 4.7. RP'nin 500x yakınlaştırılması ile 50 µm alandaki görüntüsü (a), RP'nin 2000x yakınlaştırılması ile 10 µm alandaki görüntüsü (b), RP'nin 5000x yakınlaştırılması ile 5 µm alandaki görüntüsü (c), RP'nin 10000x yakınlaştırılması ile 2 µm alandaki görüntüsü (d).....	44
Şekil 4.8. KTP'nin 500x yakınlaştırılması ile 50 µm alandaki görüntüsü (a), KTP'nin 1000x yakınlaştırılması ile 20 µm alandaki görüntüsü (b), KTP'nin 5000x yakınlaştırılması ile 5 µm alandaki görüntüsü (c), KTP'nin 10000x yakınlaştırılması ile 2 µm alandaki görüntüsü (d).....	45

Şekil 4.9. Elektriksel güç kaynaklı pirolizerden elde edilen biyokömürün EDS görüntüsü	46
Şekil 4.10. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizerden elde edilen biyokömürün EDS görüntüsü.....	47
Şekil 4.11. Retort pirolizerden elde edilen biyokömürün Energy Dispersive Spectrometry görüntüsü.....	48
Şekil 4.12. Kon-tiki pirolizerden elde edilen biyokömürün Energy Dispersive Spectrometry görüntüsü.....	49
Şekil 4.13. Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin X-Ray diffraction görüntüleri.....	51
Şekil 4.14. Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) görüntüleri	52



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 4.1. Ham şeftali çekirdeğinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	34
Çizelge 4.2. Üzüm çekirdeği, Antep fıstığı kabuğu, kayısı çekirdeğinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	35
Çizelge 4.3. Ham şeftali çekirdeğinin energy dispersive spectrometry taramasında çıkan elementlerin miktarı (%).....	37
Çizelge 4.4. Ham şeftali çekirdeklerinden üretilen biyokömürlerin bazı fiziksel ve kimyasal sonuçları (%)	40
Çizelge 4.5. Antep fıstığı çekirdeğinden 500°C’de üretilen biyokömür ve mangal kömürü ve taş kömürüne ait bazı fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları.....	41
Çizelge 4.6. Elektriksel güç kaynaklı pirolizerden elde edilen biyokömürün EDS taraması sonucunda çıkan elementlerin konsantrasyonları (%)	47
Çizelge 4.7. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizerden elde edilen biyokömürün EDS taraması sonucunda çıkan elementlerin konsantrasyonları (%)....	48
Çizelge 4.8. Retort pirolizerden elde edilen biyokömürlerin Energy Dispersive Spectrometry taramasında çıkan elementlerin konsantrasyonları (%) ..	49
Çizelge 4.9. Kon-tiki pirolizerden elde edilen biyokömürün Energy Dispersive Spectrometry taramasında çıkan elementlerin konsantrasyonları (%) ..	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Santigrat derece
%	Yüzde
BET	Branuer Emmet Teller
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbondioksit
kPa	Kilopaskal
NO _x	Nitrikoksit
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	Xray Diffraction



1. GİRİŞ

Enerji ihtiyacının her geçen gün artması, küresel ısınmanın getirdiği sorunlar, hızlı sanayileşme ve gün geçtikçe artan dünya nüfusunun bir sonucu olarak, enerji arz güvenliğine ilişkin riskler doğmaktadır. Dünya genelinde atıkların yönetimi ile sürdürülebilir ve çevreci yaklaşımların geliştirilmesi hem çevre hem de enerji konularında oldukça önemli hale gelmiştir.

Türkiye’de son yıllarda tarımsal ve endüstriyel üretimden kaynaklanan atıklar ile ilgili çevresel sorunlara karşı bilinç giderek artmaktadır. Endüstriyel ve tarımsal atıkların yok edilmesi veya değerlendirilmesi, günümüz toplumları için zorunlu hale gelmiştir. Çevresel olarak problemli olan atık/artıklar uygun teknolojileri kullanarak yararlı, ekonomik ve değerlendirilebilir ürünlere dönüştürülebilir. Yenilenebilir enerji ve gıda dışı biyokütlenin üretimi, enerji ve iklim değişikliği ile ilgili zorlukları aşmaya yönelik sürdürülebilir bir stratejidir (Demirbaş, 2001; Atay ve Ekinci, 2020).

Türkiye’nin yıllık biyokütle potansiyeli yaklaşık olarak 109.4 milyon ton olarak tahmin edilmektedir (TÜİK, 2022). Aynı zamanda Türkiye’de tarımsal üretimden sonra geriye kalan atıkların büyük bir bölümü doğrudan yakılarak değerlendirilmekte ya da herhangi bir işleme tabi tutulmadan tarlada bırakılmaktadır. Atıkların doğrudan yakılması zararlı emisyonlara neden olmakta, ayrıca işlenmemiş atıkların tarımsal arazilere uygulanması ile atık içinde bulunan kirleticiler tarım toprağının kalitesini düşürebilmekte ve yeraltı sularının kirlenmesine sebep olmaktadır (Sümer vd., 2016).

Her geçen gün bitkisel ve hayvansal üretimin artmasıyla beraber, atık miktarı artmakta ve çevre problemlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Günümüzde tarımsal üretimde kaynakların yanlış kullanımı çevreye birçok zarar vermektedir. Toprak verimliliğinde azalma ve erozyondaki artış tarımda büyük endişeye yol açmaktadır (Jianping, 1999). Tarımsal üretim nitelik ve nicelik yönünden toplumların gıda ihtiyaçlarını karşılarken aynı zamanda çevreye verilen zararı azaltmayı da hedeflemektedir. Toprakların sürekli olarak işlenmesi toprakların asitleşmesi, organik maddede azalma ve erozyona neden olmaktadır (De Meyer vd., 2011).

Tarım sektörü Türkiye'nin gayri safi üretimine katkı sağlayan en büyük sektörlerinden biridir. Tarla ürünleri ve hayvancılık Türkiye'de tarım sektörünün neredeyse %90'ını temsil etmektedir. Geri kalan kısmını da ormanlar ve su ürünleri oluşturmaktadır. Tarım sektörünün temelini oluşturan ürünlerin (buğday, arpa, tütün, pamuk, pirinç vb.) tip ve miktarları çok büyük tarımsal atık oluşmaktadır. Bu atıklar doğrudan yakılmakta ya da çevreye gelişigüzel bırakılarak çürümektedir. Her iki durumda da atıklar çevreye zararlı etkilere sebep olurken, aynı zamanda da kullanılabilir kaynakların boşa harcanmasına neden olmaktadır (Başçetinçelik vd., 2004).

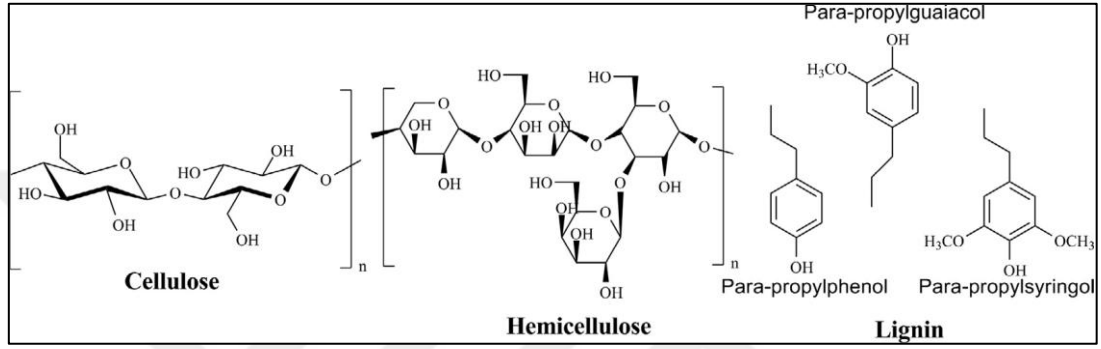
Tarımsal atıklardan enerji amaçlı biyokömür üretimi, hem atıkların geri dönüşümüne katkı sağlar hem de enerji üretiminde sürdürülebilir bir yaklaşım sunar. Bu süreç, tarımsal atıkları (örneğin, tarla artıkları, ahır gübreleri, mısır sapları gibi) termal dönüşüm yöntemleri kullanarak biyokömüre dönüştürmeyi içerir. Biyokömür üretimi biyokütlenin (organik malzemeler) yüksek sıcaklıklarda oksijensiz koşullarda gerçekleşen termal bir işlem olan piroliz ile gerçekleşmektedir. Biyokömür üretimi, tarımsal atıkların çevresel etkilerini azaltmak ve enerji ihtiyacını karşılamak için sürdürülebilir bir çözüm sunar. Bu süreçler, sürdürülebilir enerji ve atık yönetimi uygulamalarında önemli rol oynayabilir. Ancak, çevresel etkiler, enerji verimliliği ve ekonomik faktörler göz önüne alınmalıdır. Uygulama öncesi dikkate alınması gereken çeşitli faktörler bulunmaktadır. Bu noktada atık kaynakları ve faktörler ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada biyokömür üretiminde atık materyal olarak şeftali çekirdeği kullanılmıştır. Atık şeftali çekirdeğinin kullanılmasındaki amaç ise ham şeftali çekirdeği doğrudan yakıldığında çıkan gazların çevreye zararı ve düşük kalorifik değerinin piroliz işleminden sonra artırılması amaçlanmıştır. Ham şeftali çekirdeğinden farklı piroliz sistemleri kullanılarak (retort ve kon-tiki sistemleri ile madeni atık yağ ve elektriksel güç kaynaklı sistemler) biyokömür üretimi yapılarak, biyokömür özelliklerine (elementel, kimyasal, yüzeysel, yapısal) etkisi belirlenmiştir.

1.1. Biyokütle

Biyokütle, canlı veya hayati fonksiyonlarını kaybetmiş hayvan ve bitkilerden oluşan organik bileşenlerin genel ismidir. Bitmez tükenmez bir karbon kaynağı olan biyokütle

işlenmiş ve işlenmemiş biyokütle olarak iki sınıfta değerlendirilmektedir. Biyokütle genellikle tarımsal atık ve ormancılık atıklarını içermektedir. Örneğin budama atıkları, odun, yaprak gibi ve hayvan dışkılarından oluşmaktadır. Biyokütle temelinde üç bileşenden oluşmaktadır bunlar: selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenleridir (Şekil 1.1). Biyokütle atıkları sürdürülebilir bir yakıt kaynağı olduğu için yenilenemeyen enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında maliyetinin düşük olması ve kolay erişilebilirliği sayesinde büyük ilgi görmektedir.



Şekil 1.1. Biyokütlenin lignoselülozik bileşenlerinin monomer yapıları (Foong vd., 2020)

Biyokütleden enerji üretilirken kullanılan yöntemler biyokimyasal ve termokimyasal yöntemlerdir. Biyokütlenin dönüştürülmesi ile katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir. İstenilen ürün verimine uygun dönüşüm teknolojisinin tercih edilmesi önemlidir (Basu, 2010).

1.2. Biyokütle Çevrim Yöntemleri

1.2.1. Yanma

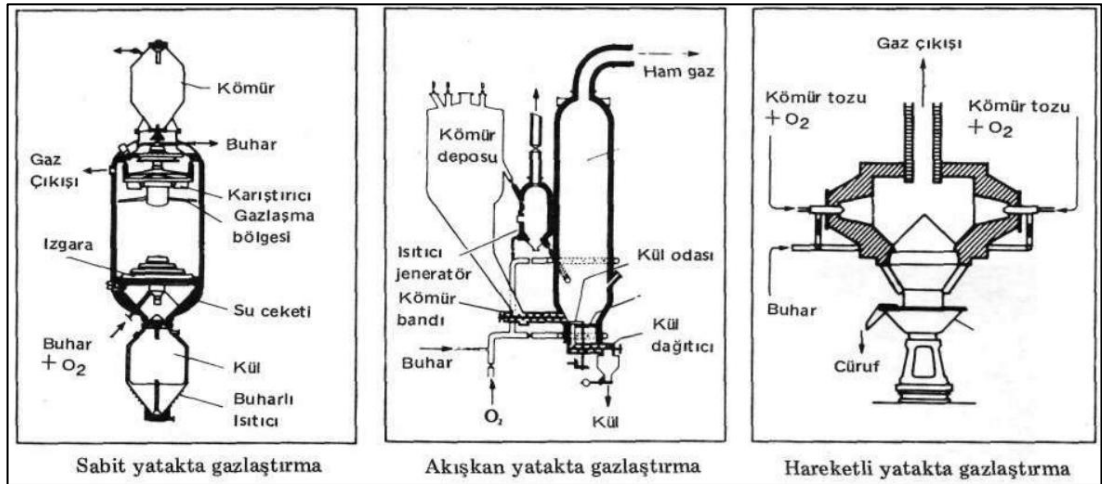
Yanma, atık yönetimde ve enerji üretiminde yaygın olarak kullanılan termal bir işlemdir (Şekil 1.2). Atık biyokütle oksijen varlığında yakılarak buhar türbini ile enerji üretilmektedir. Odun sobalarında kış aylarında ısı enerjisi üretmek için atık biyokütle yakılmaktadır. Fakat atık biyokütlenin bilinçsiz ve kontrolsüz yakılması sonucunda kül oluşmakta, çıkan baca gazında ise karbonmonoksit (CO) ve nitrikoksit (NO_x) gazları atmosferde hava kirliliğine yol açmaktadır (Naik vd., 2010).



Şekil 1.2. Biyokütlenin yakılması

1.2.2. Gazlaştırma

Yüksek sıcaklıklarda (900-1600 °C) biyokütlenin kısmi hava ile yanıcı bir gaz formuna dönüştürüldüğü termokimyasal bir yöntemdir. Biyokütlenin gazlaştırılmasında sentez gazı adı verilen gaz yakıtlar üretilmektedir (Basu, 2010). Saf sentez gazı doğrudan içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılmaktadır. Biyokütlenin dönüştürülmesi ve enerji üretimi için ideal bir yöntem olarak gözüken gazlaştırma yüksek sıcaklık ve katalitik yaklaşımından dolayı pek tercih edilmemektedir (Alauddin vd., 2010) (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Gazlaştırma yöntemleri (Canel, 1986)

1.2.3. Piroliz

Ateş ve ayrışma anlamına gelen piroliz yunanca pyro ve lysis kelimelerinden türemiştir (Jahirul vd., 2012). Piroliz, 38 000 yıl öncesinde Cro-Magnon insanının duvarlara çizim yapmasında kullandığı odun kömürü üretimiyle başlamıştır (Antal ve Grønli, 2003). Piroliz işlemi ile üretilen odun kömürü bronz çağında metallerin eritilmesinde, yemek pişirme ve ısınmada yakıt olarak kullanılmaya başlamıştır (Bridgwater ve Peacocke, 2000). Eski mısırdaki piroliz işleminde üretilen sıvı (katran) teknelerde bakteri oluşumunu önlemek için ve mumyalama işleminde kullanılmıştır. Atık biyokütlenin piroliz işleminin patenti ilk olarak 1976 yılında alınmıştır (Garrett ve Mallan, 1979).

Biyokütlenin pirolizi karmaşık olmasına rağmen üç adımda tanımlanabilir. 1) nemin uzaklaştırılması, 2) kimyasal olarak bağlanan suyun ve CO₂ emisyonu gibi reaksiyonların lignoselülozik bileşenlerinden ayrışmasından (uçucu hale geçmesi) kaynaklanan volatilizasyon (Wang vd., 2013), 3) yüksek karbon içeren bir ürün için çatlama ve yeniden yoğunlaşma ile kömürleşme oluşmaktadır (Morf vd., 2002). Piroliz işlemi ile biyokütleden nem uzaklaştırıldıktan sonra, geniş sıcaklık aralıklarında lignoselülozik bileşenler ayrışacaktır. Hemiselüloz amorf yapısından dolayı ilk olarak 180-300 °C’de ayrışacaktır. Sıcaklık 370 °C’ye geldiğinde selüloz tamamen ayrışacak ve monomer birimine depolimerize olacaktır (Liew vd., 2018a). Liginin ayrışması için gerekli olan sıcaklık 1000 °C’ye kadar çıkmaktadır (Ferrara vd., 2014). Pirolizin ikinci aşamasında fenol, kresol, levoglukosan gibi birçok ağır organik bileşik açığa çıkmaktadır ve bunlar yoğunlaştırılarak biyo-yag elde edilmektedir (Wang vd., 2011). Pirolizin son aşamasında, ikinci aşamasındaki bazı uçucular biyokömürün parçası olarak tekrardan polimerleşerek yoğunlaşmaktadır ya da bu uçucular metanol, asetik asit vb. formunda biyo-yaga ve genellikle yoğunlaşmayan uçucular H₂ ve CO sentez gazına dönüşmektedir (Collard ve Blin, 2014).

Piroliz işleminde üretilen biyokömür, biyo-yag ve sentez gazı kullanılan hammaddeye ve piroliz işleminin parametrelerinden etkilenmektedir. Piroliz işlemi genel olarak hızlı piroliz, flaş piroliz ve yavaş piroliz olarak üç sınıfa ayrılmaktadır (Basu, 2010).

1.2.3.1. Hızlı piroliz

Biyoyağ üretiminde yaygın olarak hızlı piroliz kullanılmaktadır. Hızlı pirolizde farklı hammaddeler 0.5-10s gibi kısa bir süre buharda kalır ve 10-200 °C/s gibi yüksek bir ısıtma hızında, 450-850 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Hızlı ve yüksek ısıtma hızından dolayı 10 saniye gibi kısa bir sürede uçucular piroliz sistemini terk etmektedir. Uçucular ile biyokömür yüzeyi ile teması çok az indirilmektedir ve bunun sonucunda bu uçucular yoğunlaşarak biyoyağ olarak geri kazanılmaktadır (Collard ve Blin, 2014). Hızlı ısıtma hızından dolayı parçalanma ve depolimerizasyon oluşmaktadır. Bu süreçte lignoselülozik bileşikler arasında kimyasal olarak bağ kopması oluşur ve hızlı piroliz ile biyokütleden yaklaşık olarak %75-80 oranında biyoyağ elde edilir (Tripathi vd., 2016). HHV değeri yüksek olan biyoyağ (15-46 MJ/kg) fırınlarda ve kazanlarda yakıt olarak kullanılmaktadır (Lam vd., 2017a).

1.2.3.2. Flaş piroliz

Flaş piroliz +1000 °C/s gibi hızlı ısıtma süresi ve 0.1-0.5s gibi çok kısa bir süre buharda kalması ile biyoyağ ve sentez gazı üretiminde kullanılmaktadır. Biyokütle ısıtıldıkça kimyasal bağlar parçalanarak çok fazla uçucu madde açığa çıkmaktadır. İkinci çatlama noktasında bazı uçucular sentez gazına dönüşmektedir (Bu vd., 2012). Flaş pirolizde işlem sıcaklığı çok hızlı bir şekilde 1200 °C'ye çıkarak az miktarda biyokömür üretilirken çok miktarda biyoyağ ve sentez gazı üretilmektedir. Teorik olarak +600 °C'de ikinci parçalanma ile uçucuların uçmasından dolayı sentez gazı biyoyağdan daha fazla üretilenektir (Collard ve Blin, 2014). Sentez gazının bileşenlerinde hidrojen (H₂), karbondioksit (CO₂), karbonmonoksit (CO) ve metan (CH₄), etilen (C₂H₄), propan (C₃H₈) gibi bazı hidrokarbonlar ve az miktarda amonyak (NH₃), azot oksitler (NO_x) ve sülfür oksit (SO_x) bulunmaktadır (Kan vd., 2016).

1.2.3.3. Yavaş piroliz

Karbonizasyon olarak da bilinen yavaş pirolizde katı biyokömür üretilmektedir (Liew vd., 2018a). Hızlı pirolize göre 0.1-10 °C/s gibi daha yavaş ısıtılan ve daha uzun süre buharda kalmaktadır. Biyokömür verimi üst düzey olması için uçucular ile biyokömürün daha uzun süre bir arada kalması gerekmektedir (Collard ve Blin, 2014).

Yapısal olarak katı biyokömür üretiminde kararlı bir ürün üretilmekte ve uçucu bileşikler az miktarda bulunmaktadır. Bunun sebebi yavaş ısıtma hızında güçsüz kimyasal bağlar parçalanırken, güçlü kimyasal bağ zarar görmemektedir (Shen vd., 2009).

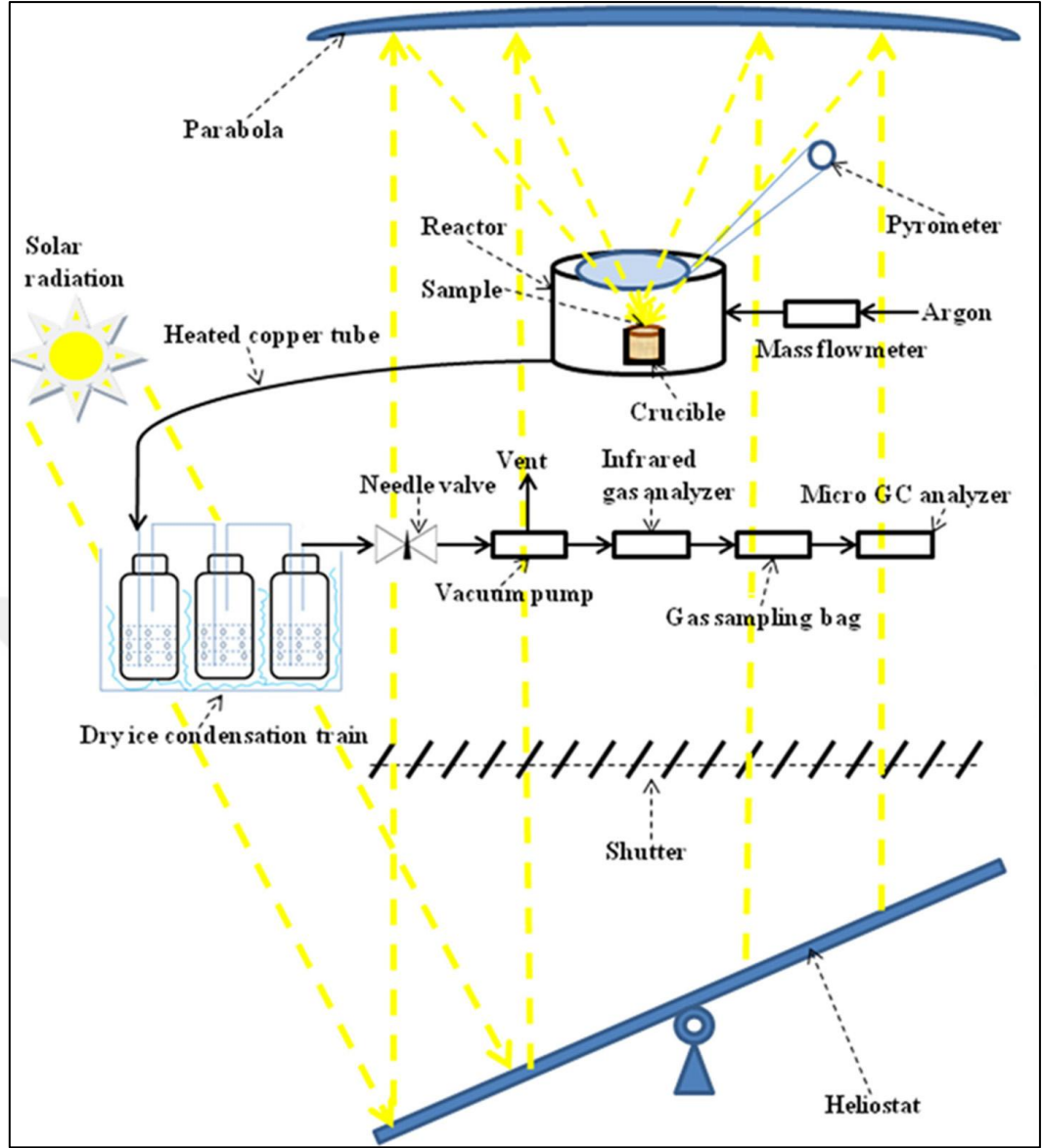
Biyokütlenin yavaş pirolizi %50'ye kadar katı biyokömür üretir ve geri kalan verim biyo-yag ve sentez gazından oluşur. Buna rağmen, katı biyokömür verimi farklı piroliz sıcaklıkları kullanılarak değiştirilebilir. Biyokömür veriminin artan sıcaklıkla azaldığı, bunun da ikincil çatlama reaksiyonu yoluyla yüksek sıcaklıkta ($>700\text{ }^{\circ}\text{C}$) biyokömürden uçucuların oluşması ve salınmasına atfedildiği bulunmuştur (Tripathi vd., 2016).

Yavaş pirolizde biyokömür verimi %40-50 oranına kadar çıkmaktadır. Biyokütleden biyokömür üretildikten sonra geriye kalan ise biyo-yag ve sentez gazıdır. Biyokömür oranı farklı piroliz sıcaklıklarında değişiklik göstermektedir. Biyokömür oranı sıcaklık arttıkça düşerken sıcaklık azaldığında artmaktadır. Sıcaklık arttıkça biyokömür veriminin düşmesi $+700\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi sıcaklıklara çıkıldığında uçucuların uçurulmasından kaynaklanmaktadır (Tripathi vd., 2016). Yavaş piroliz ile biyokömür lignin yapıdaki bileşenlerin benzen halkalı polisiklik bir yapıya ve moleküller arasında yeniden düzenlenerek oluşmaktadır (Van de Velden vd., 2010).

1.3.1. Piroliz sistemleri

1.3.1.1. Güneş enerjili piroliz sistemi

Güneş enerjisini kullanarak yapılan güneş enerjili piroliz, yeşil piroliz olarak da bilinmektedir. Güneş enerjili piroliz $250-2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, $5-450\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ısıtma hızında ve $0.01-12\text{ MW/m}^2$ ısı akısında gerçekleşmektedir (Morales vd., 2014). Güneş enerjili piroliz prosesinin yürütülmesi için güneş enerjisini tam olarak yakalamak, yansıtmak ve yeterli derecede yoğunlaştırmak gerekmektedir. Güneş enerjili piroliz için şeffaf bir piroliz reaktörü, parabolik bir ayna, bir yansıtıcı ayna ve bir güneş körüne ihtiyaç vardır (Zeng vd., 2017). Aşağıdaki Şekil 1.4'te güneş piroliz düzeneğinin şematik diyagramı verilmiştir.



Şekil 1.4. Güneş piroliz düzeneğinin şematik diyagramı (Zeng vd., 2017)

Güneş enerjili pirolizer biyokütleden %8-29 oranında az miktarda biyokömür üretilmektedir. Ana ürün olarak %25-80 oranında biyo-yağ ve %1-63 oranında ise sentez gazı üretilmektedir (Zeng vd., 2017). Güneş enerjili piroliz prosesinde güneş enerjisi kullanıldığı için biyokütlenin geri dönüştürülmesinde sıfır maliyetli, yenilenebilir ve sürdürülebilir bir yöntemdir. Atıkların geri dönüştürülmesinde ısı enerjisi için ne elektriğe ne de herhangi bir fosil yakıta ihtiyaç duyulmamasından dolayı çevre dostudur fakat güneş enerjinin ticari olarak gelişmesinde bazı engeller bulunmasından dolayı pek tercih edilmemektedir. Bu engeller arasında güneş reaktörünün maliyetinin fazla olması, ihtiyaç olan merceklerin ulaşılabilirliğinin zor olması ve reaksiyon kinetiğinin az bilinmesinden kaynaklanmaktadır (Foong vd., 2020).

1.3.1.2. Konvansiyonel piroliz sistemi

Atıkların geri kazanılmasında dünya genelinde en yaygın kullanılan konvansiyonel piroliz yöntemidir (Şekil 1.5). Geleneksek piroliz sistemleri genelde sabit yataklı, cehennem bölümünden oluşan boru şeklindeki çeşitli reaktörlerdir (Ludlow-Palafox ve Chase, 2001). Konvansiyonel sistemlerde biyo-yag, biyokömür ve sentez gazı üretilmektedir. Piroliz sırasında üretilen sentez gazı piroliz sırasında içten yanmalı bir motora beslenerek sürdürülebilir bir proses oluşmaktadır ve sistemdeki gerekli olan ısı enerjisinin maliyetini düşürmektedir. Böylece biyokütlenin dönüştürülmesinde yüksek kar elde edilebilmektedir (Liew vd., 2018a).



Şekil 1.5. Konvansiyonel piroliz

Konvansiyonel pirolizde genel olarak ısı enerjisi ısıtma bobinlerinden ya da elektrikli rezistanslar karşılanmaktadır (Lam vd., 2017b). Bu piroliz sistemi uzun süreler almakta, verimsiz ve çok fazla enerji tüketmektedir. Piroliz prosesinin gerçekleşmesi için atık biyokütlenin kendi içinde ısı transferi için yüksek sıcaklık gerekmektedir (Lam vd., 2017b).

1.3.1.3. Vakum piroliz sistemi

Vakum pirolizde reaktör içerisindeki basınç atmosfer basıncından düşüktür. Vakum pirolizde nitrojen ve argon gibi reaktif olmayan gazların püskürtülmesi ile inert bir ortam oluşturulmak amaçlanmıştır. Vakum piroliz 0.5-50 kPa basınçta ve 400-600 °C sıcaklıkları arasında çalıştırılmaktadır (Nam vd., 2018). Piroliz prosesinden önce

ortam oluşturulmak için reaktör içerisindeki hava vakum pompası yardımı ile boşaltılmaktadır (de Jongh vd., 2011).

Piroliz prosesinde oluşan uçucu maddeler reaktör içerisindeki basınçtan dolayı vakum pompasına doğru gidecektir. Konvansiyonel piroliz prosesi ile karıştırıldığında vakum pirolizi enerji tüketimi biraz daha düşüktür. Reaktördeki buhar basıncının az olmasından dolayı biyokütlenin ayrışma sıcaklığı düşer ve biyokömür daha düşük sıcaklıkta üretilmektedir (Chen vd., 2018).

Vakum pirolizin maliyeti konvansiyonel pirolize göre düşüktür. Vakum pirolizde oksijen olmadığı için biyokömürde yanma ve uçucular tekrardan yoğunlaşmadığı için kaliteli yüzey alına sahip ve gözeneklere sahip biyokömür üretilmektedir (Liew vd., 2018a). Yakıt olarak kullanılmak istenen atık biyokütlenin biyokömüre dönüştürülmesinde 22.4-40 MJ/kg gibi yüksek kalorifik değere sahip biyokömür ve biyo-yag üretilmektedir (Rousset vd., 2012).

1.3.1.4. Mikrodalga piroliz sistemi

Mikrodalga piroliz sistemlerinde atık biyokütleyi piroliz yolu ile dönüştürmek için ısı kaynağı olarak mikrodalga uygulanmaktadır. Konvansiyonel piroliz sistemlerine göre mikrodalga piroliz sistemlerinde yüksek enerji tasarruflu hızlı ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Bu hızlı ısıtma ve enerji tasarrufu sayesinde mikrodalga piroliz sistemlerinde üretim maliyeti düşerek biyokömür üretimini arttırmaktadır. Mikrodalgadan dolayı biyokömürlerin absorbanlığı yüksek olmaktadır (Lam vd., 2015).

Mikrodalga piroliz sistemleri ısı transferi yönünden hem konvansiyonel piroliz sistemlerinden hem de vakumlu piroliz sistemlerinden üstün bir sistemdir (Lam vd., 2015). Diğer iki sistemde elektrik enerjisinden veya yakıtın doğrudan yakılmasından dolayı açığa çıkan enerjinin konveksiyon ve iletim yolu ile sistem içerisinde bulunan kazana ve oradan kazan içerisinde bulunan atık biyokütleye aktarılmaktadır. Mikrodalga piroliz sistemi materyalin içinde bulunan dipolleri ile etkileşimde bulunarak ısı üretimini sağlamaktadır (Liew vd., 2018b). Çevre açısından bakıldığında solar piroliz sistemleri mikrodalga piroliz sistemleri göre daha avantajlıdır. Fakat

mikrodalga piroliz sistemlerinin kurulması için magnetron çekirdek gereklidir ve solar piroliz sistemine göre daha kaliteli ürünler üretmektedir (Liew vd., 2018c).

1.3.1.5. Retort ve Kon-tiki piroliz sistemleri

Sürdürülebilir bir şekilde ekonomik kömür üretiminde kullanılan retort-ocak ya da retort sistemi geleneksel sistemlerde üretilen biyokömürden daha verimli ve daha az sera gazı emisyonuna sahiptir. Burada odun gazlarının alevlendirilmesi ile sistemdeki ısı biyokömür üretimini hızlandırmaktadır (Adam, 2009).

Geleneksel odun kömürü üretiminde kullanılan sistemlerde üretim yavaştır ve sentez gazları arıtılmaz. Sera gazı emisyonlarına katkıda bulunan zehirli gazların yani metan ve karbonmonoksit gibi aerosollerin emisyonuna sebep olmaktadır. Retort sistemlerinde sentez gazları yanma odasına geri yönlendirilerek bu zararlı gaz emisyonu büyük ölçüde azaltmaktadır. Fakat bu sistemde üretim maliyetlidir ve başlangıç için odun gibi değerli bir malzeme sistemin ateşlenmesi için çok fazla kullanılır. Yeni bir teknoloji olarak kullanılan kon-tiki sistemi bu sorunların üstesinden gelmektedir. Bu konvansiyonel sistemlerin basitliği sentez gazlarının alev perdesinde yakılmasıyla birleştirilmiş ve başlangıçta gerekli olan yakıt kullanımını azaltmış olmaktadır (Cornelissen vd., 2016). Bu iki sistemde de atık biyokütleden yüksek verimde katı biyokütle üretilmektedir.

1.4. Biyokömür

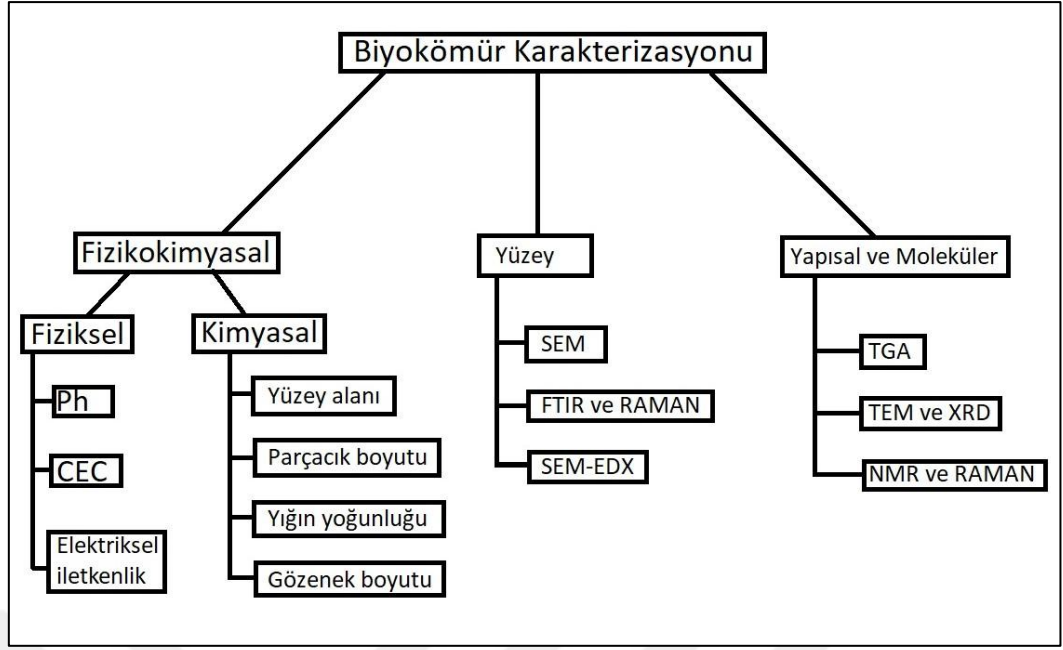
Biyokütlenin kısmi hava ile piroliz işlemine tabii tutulması ile karbon bakımından zengin ve gözenekli yapıda olan bir üründür (Lehmann ve Joseph, 2009). Biyokömür, içine katıldığı toprağın hava almasını ve köklerin toprak içinde daha kolay ilerlemesini sağlayarak toprak kalitesini arttıran doğa dostu bir üründür (Şekil 1.6). Yenilenebilir bir kaynak olması, ekonomik ve çevresel faydaları sayesinde biyokömür, toprağın verimlilik yönetimi için umut vaat eden bir kaynaktır. Biyokömürün oldukça gözenekli yapısı ekstrakte edilebilir hümik benzeri maddeler içermektedir (Lin vd., 2012). Biyokömürün moleküler yapısı yüksek oranda kimyasal ve mikrobiyolojik stabilite göstermektedir (Cheng vd., 2008).



Şekil 1.6. Biyokömür toprak uygulaması (Akgül, 2017)

Karbonca zengin organik bir materyal olan biyokömür, enerji amaçlı kullanımının yanı sıra, toprak verimliliğinin ve toprakların organik madde içeriğinin iyileştirilmesi, ağır metallerin su ve topraktan uzaklaştırılması amacına da hizmet eden bir materyal olma özelliğini taşımaktadır (Sümer, 2016). Biyokömür yüksek kalorifik değeri özelliğinden dolayı ısınma için yakıt, su arıtımında filtre, demir üretiminde indirgeyici bir materyal ve sanatta renklendirici olarak kullanılmaktadır. Aşağıdaki Şekil 1.7’de biyokömürün fizikokimyasal, yüzeysel ve yapısal karakterizasyonu verilmiştir.

Biyokömürün fiziksel ve kimyasal özellikleri büyük oranda piroliz sıcaklığına, bekleme süresine, reaksiyon sıcaklığı ve biyokütle çeşidine bağlıdır (Bruun vd., 2011). Piroliz sıcaklığı biyokömür verimi ve özellikleri üzerinde kesin bir etkiye sahiptir. Daha yüksek sıcaklıklar, tüm piroliz reaksiyonlarında yüksek C verimine yol açmaktadır (Antal ve Grønli, 2003). Daha yüksek sıcaklıklarda biyokömürden uzaklaştırılan uçucu madde nedeni ile biyokömür verimi düşmekte fakat biyokömürdeki C oranı artmaktadır. Sıcaklık, biyokömür bileşimini etkilemektedir. Aynı zamanda, hem toplam hem de sabit karbondaki daha yüksek C içeriğine sahip biyokömür üretilmektedir (Antal ve Grønli, 2003). Bekleme süresinin artırılması biyokömür verimini azaltmaktadır. Fakat sıcaklığın etkisi bekleme süresinden daha baskındır (Antal ve Grønli, 2003). Biyokömür verimi özellikle 480°C aşıldıktan sonra piroliz sıcaklığı arttıkça biyokömür verimi önemli ölçüde artmaktadır (Demirbas, 2004). Biyokömürün temel bileşimi genel olarak C, N, H ve bazı besin elementleri, örneğin K, Ca, Na ve Mg’den oluşmaktadır (Zhang vd., 2015). Genellikle 300 °C ile 700 °C arasındaki piroliz sıcaklıklarında C sıcaklığın artması ile artmış, N ve H içeriği azalmıştır.



Şekil 1.7. Biyokömür'ün fizikokimyasal, yüzeysel ve yapısal karakterizasyonu (Yaashikaa vd., 2020)

1.5. Biyokömür Kullanım Alanları

Karbonlu malzemenin piroliz veya aktivasyon yöntemi ile üretilen biyokömürler sürdürülebilir kaynaklı biyokütleden üretilmektedir. Üretilen biyokömürler tarımda yani toprakta oksidatif olmayan işlemler için ayrıca endüstriyel işlemlerde de kullanılmaktadır. Yakıt olarak kullanılan biyokömür yani yakıldığında karbonun CO₂'ye dönüştürüldüğünde kömür sınıfına girmektedir (Hagemann vd., 2018).

Toprak iyileştirmede ve toprak verimliliğini arttırmada kullanılan biyokömür aynı zamanda iklim değişikliğini azaltmada kullanılmaktadır (Lehmann vd., 2011). Yapılan gözlemler sonucunda toprak verimliliğinde, asıl olan asitli topraklarda pH artışı veya kation adsorpsiyonu yoluyla besin maddelerinin tutulması iyileştirilmiştir (Liang vd., 2006). Bunun yanında toprağın biyolojik bileşimi ve bolluğunu biyokömürün değiştirdiği gözlemlenmiştir (Lehmann vd., 2011).

Biyokömürün toprak ıslahı, kirletici tutulmasında, biyoyakıt vb. olarak ve inşaat ve elektronik endüstrilerinde kullanılmasında büyük bir potansiyele sahip olduğu bildirilmiştir (Šošarić vd., 2023). Yüksek yüzey alanına ($\leq 300 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip gözenekli biyokömür, karbondioksit (CO₂) ve sülfür dioksit (SO₂) yakalamak için adsorban olarak da kullanılabilir (Creamer vd., 2014).

Downie vd. (2012), biyokömürün, toprağın fiziksel özellikleri üzerinde etkili olduğunu ve toprağın suya karşı tepkisini, toprağın agregasyonunu, toprak hazırlığında toprağın işlenmesinin kolaylaştığını, toprağın geçirgenliğinin arttığını ve katyonları tutması ile ortam sıcaklığının değişmesinde etkili olduğunu söylemiştir. Toprak verimliliğinin birden fazla kimyasal ve biyolojik yönden, kimyasal reaksiyonlarda topraklarda bulunan bakteri ve mikroplar için koruyucu bir alan sağlaması gibi özellikleri olduğunu da söylemişlerdir.

EC, pH ve mineral içeriği toprak ve tarımsal uygulamalara uygun olmasından kaynaklı toprakta kullanılmasında bir sorun yoktur ve şeftali çekirdeği biyokömürü bazik karakteristik yapısından dolayı toprağın asitliğinin giderilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Şeftali çekirdeği biyokömürü toprak iyileştiriciliğinin yanında karbon tutması ile sera gazı emisyonlarını da azaltıldığı görülmektedir (Lopićić vd., 2022).

Düşük enerji, düşük yakıt oranı ve yüksek emisyonlar nedeni ile şeftali çekirdeğinin doğrudan yakıt olarak kullanılması (yakılması) uygun değildir. Şeftali çekirdeği piroliz işlemi ile daha kaliteli yakıta, daha verimli kütle enerji yoğunluğuna sahip malzemeye dönüştürülebilmektedir. Üretilen biyokömür enerji yönünden kömürün özelliklerine veya kömürden daha iyi özelliklere sahip olabilmektedir (Lopicic vd., 2023).

Biyokömür homojen gözenek yapısı ve yüksek yüzey alanı ile besleyici minerallerin tutulması ve kirleticilerin giderilmesinde kullanılabilecek önemli bir adsorban malzemedir (Günel ve Erdem, 2018). Biyokömürün ilgi çekmesinin nedeni yalnızca atmosferdeki karbonun toprakta tutulması ile iklim değişikliğini azaltması değil, aynı zamanda toprak özelliklerini geliştirerek nem ve besleyici madde tutulması ve mikrobiyal aktivitenin sağlanması ile tarımsal üretkenliği arttırmasıdır. Biyokömür yüksek bir spesifik yüzey alanına ve ağır metal iyonları, fosfat, ve nitrat gibi inorganik iyonlara yüksek eğilimi olan birçok kutuplu (polar) ve kutupsuz (nonpolar) maddeleri içermektedir (Kammann vd., 2015). Biyokömür toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra mikrobiyolojik özelliklerini de iyileştirmektedir. Biyokömürün toprak iyileştirici özelliklerinin araştırıldığı birçok çalışmada, biyokömürün toprak yapısını iyileştirdiği, gözenekliliği arttırdığı, yoğunluğunu azalttığı, ve agregasyon ve su tutulumunu arttırdığı bildirilmiştir (Baiaamonte vd., 2015).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Cha vd. (2016) yaptıkları bir çalışmada, biyokömür üretiminde kullanılan piroliz, gazlaştırma, hidrotermal karbonizasyon vb. farklı yöntemleri karşılaştırmışlardır. Piroliz prosesinde biyokömür üretimini etkileyen parametrelerin reaksiyon sıcaklığı, ürünün piroliz süresine ve ısıtma hızına bağlı olduğunu söylemiştir. Gazlaştırma prosesinde ise amaç biyokömürden çok gaz ürün olduğu için biyokütle veriminin hızlı ve yavaş pirolizden düşük olduğunu ve biyokütlenin termokimyasal yöntemlerle, biyokömüre dönüştürülmesi, sera gazı salınımlarının azaltılmasının yanı sıra, aktif karbon ve diğer karbonlu bileşiklerin üretimi için de yararlı olduğunu söylemiştir.

Agrafioti vd. (2013) yaptıkları bir çalışmada, kanalizasyon çamurunu piroliz ederek biyokömür üretmişlerdir. Çalışmada en verimli biyokömür'ün 300 °C sıcaklıkta üretildiğini ve biyokömürün yüzey alanının artmasında piroliz sıcaklığının yüksekliğinin önemli olduğunu söylemişlerdir. Çalışmada kanalizasyon çamurundan üretilen biyokömürleri K_2CO_3 ile aktivasyon işlemine tabii tutmuş ve yüzey alanının arttığını gözlemlemişlerdir. Aktive edilen biyokömürlerin ağır metal girimini araştırmışlardır ve piroliz edilen biyokömürlerin büyük oranda ağır metal giderimi yaptığını gözlemlemişlerdir. Kanalizasyon çamurundan üretilen biyokömür As(V) ve Cr(III) adsorbe etmesine bakılmıştır. Biyokömür denge durumunda Cr(III)'ün %70'inin uzaklaştırırken, As(V)'nin %30'unu adsorbe edebildiğini ve buradan biyokömürün katyonları anyonlardan uzaklaştırmada daha etkili olabileceğini aynı zamanda yapılan çalışmada üretilen biyokömürün toprak iyileştirmede kullanılabileceğini ve çevreye bir zararının olmayacağını söylemişlerdir.

Bird vd. (2011) yılında yaptıkları bir çalışmada, denizden, tatlı sudan ve acı sudan tedarik ettikleri sekiz tür yeşil mikroalgin piroliz ile biyokömürünün potansiyel kullanım alanlarını ve fizyokimyasal özelliklerini araştırmıştır. Bu sekiz türden ürettikleri biyokömürlerin hepsinin yüzey alanları ve karbon içeriğinin düşük olduğunu, fakat pH, kül, N, P, K, Ca ve Mg ile birlikte inorganik maddeler yönünden zengin olduğunu söylemişlerdir. Ürettikleri biyokömürlerin ligno-selülozik yapıdaki materyallerden üretilen biyokömürlere değil, kümes hayvanlarının altlığı olarak kullanılan malzemeden üretilen biyokömüre daha çok benzediğini söylemişlerdir. Aynı zamanda üretilen mikroalg biyokömürü toprağa ve mahsule faydalı olabileceğini,

asidik yapıdaki topraklara uygulandığında topraktaki asidin giderilmesinde yardımcı olabileceğini söylemişlerdir. Son olarak çalışmalarında mikroalg biyokömürünün, karbon içeriği yüksek ligno-selülozik biyokömürlerinden daha az karbon bağladığını söylemişlerdir.

Memici ve Ekinci (2020) yılında yaptıkları çalışmada, atık domates saplarından farklı sıcaklıklarda (300, 400, 500, 600 ve 700 °C) ve farklı sürelerde (40, 80, 120 ve 240 dk) elektriksel pirolizer ünitesini kullanarak biyokömür üretmişlerdir. (Pirolizer konusunda detaylı bilgi verelim) Üretilen biyokömürleri toprağa karıştırarak topraktaki CO₂ emisyonuna etkisini araştırmıştır. Biyokömürlerin fiziksel özelliklerini belirlemişlerdir ve piroliz sıcaklığı yükseldikçe biyokömürlerin pH, karbon ve sabit karbon içeriğinin arttığını belirlemişlerdir. 500°C-240 dk'da üretilen biyokömürün topraktaki CO₂ emisyonuna etkisinin en fazla, 300°C-40 dk'da üretilen biyokömürlerin CO₂ emisyonuna etkisinin az olduğunu söylemişlerdir.

Fahmy vd. (2020) yılında yaptıkları bir çalışmada, pirinç kabuğundan biyokömür üretmek için geleneksel piroliz sistemi, güneş destekli piroliz sistemi ve doğrudan yakma prosesini karşılaştırmıştır. Çalışmada ekonomik ve çevre açısından güneş enerjili pirolizin konvansiyonel piroliz sistemine göre daha verimli olduğunu söylemişlerdir. Piroliz için gerekli olan ısı enerjisinin materyali doğrudan yakma ile güneş enerjili piroliz işlemi karşılaştırıldığında daha az ekonomik ve çevreye daha fazla zarar vermektedir. Güneş enerjili piroliz işlemi konvansiyonel piroliz ile karşılaştırıldığında %25 daha verimli olduğunu ve CO₂ emisyonunun %33 daha düşük olduğunu belirlemişlerdir.

Kan vd. (2016) yaptıkları çalışmada, geleneksel odun kömürü üretiminde kullanılan yavaş piroliz ile çoğunlukla lignoselülozik yapıda olan materyallerin 300-700 °C sıcaklıklarda termal ayrışması ile biyokömür verimini en üst düzeye çıkarmayı hedeflemişlerdir ve piroliz işlemini etkileyen parametreleri ve ön arıtma koşullarını araştırmışlardır. Proseste reaksiyon süresi ve sıcaklık en önemli koşullardır. Yüksek sıcaklıklarda daha fazla sıvı verimi olurken, düşük sıcaklıklarda daha fazla biyokömür alınacağını söylemişlerdir. Piroliz için uygun sıcaklık aralığının 400-500 °C'de en fazla katı ve sıvı ürünün alınabileceğini söylemişlerdir. Sentez gazı için ise yüksek sıcaklıkta piroliz işlemi yapılması gerektiğini söylemişlerdir.

Ghani vd. (2013) yaptıkları çalışmada, atık kauçuk ve odun talaşlarından piroliz yöntemi ile biyokömür üretmişlerdir. Ürettikleri biyokömürlerin Brunauer-Emmett-Teller (BET), taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD), termogravimetrik analiz (TGA) ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri ile karakterizasyonuna bakmışlardır. Piroliz işleminde sıcaklığın fiziksel ve kimyasal olarak materyal üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu söylemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda 550 °C'nin altında üretilen biyokömürlerin çok az su emdiğini yani yaklaşık olarak %5 ve aromatik hidrokarbon matrisine dönüşmediğini söylemişlerdir. Fakat 650 °C sıcaklık üzerine çıkıldığında üretilen biyokömürün termal olarak sabit ve aromatik bileşiklerin varlığında dolayı hidrofobik bir hal aldığını söylemişlerdir. Sıcaklık arttırıldıkça materyalin karbon içeriği artmış ve H/C, O/C elementleri oranlarına ters etki gösterdiğini vurgulamışlardır. Sıcaklığın 450 °C'den 650 °C'ye çıkarılması ile üretilen biyokömürler üzerindeki CO₂ adsorpsiyon hızının arttığını ve üretilen biyokömürlerin, C'nun tutulması için güzel bir adsorban olduğunu söylemişlerdir.

Kawamoto (2017) yaptığı bir çalışmada, lignin yapılı ahşabın yüksek sıcaklıklarda pirolizini ve gazlaştırmasını çalışmıştır. Piroliz sıcaklığının 550-600°C sıcaklıkta katekolaminlerin ve pirogarollerin ayrışması ile biyo-yağ üretildiğini ve üretilen biyo-yağın yakıt olarak kullanıldığını söylemiştir. Ahşaptan üretilen biyokömürün karbon bakımından zengin bir malzeme ve yenilenebilir bir yakıt olarak kullanılan biyokömürün aynı zamanda toprağın pH ve EC değerlerini düzenleyecek bir katkı malzemesi olduğunu söylemiştir.

Kahraman ve Pehlivan (2017), az oksijende ve yüksek sıcaklıkta piroliz işlemi ile iğde tohumundan ve kiraz çekirdeğinden biyokömür üretmiştir. Üretilen biyokömürün geniş yüzey alanı ve gözenek yapısının fazla olmasından dolayı başlangıçtaki pH Cr 6+ konsantrasyonunun, adsorban miktarının adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi araştırmıştır. Üretilen biyokömürlerin taramalı elektron mikroskobu, Fourier dönüşümlü kızılötesi ve yüzey alanı analizi yapmışlardır. Yapılan analizler sonucunda üretilen biyokömürlerin iyi bir adsorban olduğunu söylemiştir. Hazırlanan çözeltide başlangıç pH'ı 1.5'te tutulduğunda 2.5 saat içerisinde %84.2 Cr6+, 3 saat içerisinde ise %81.3 uzaklaştırıldığını gözlemlemişlerdir.

Rafine edilmemiş yağlara oranla atık madeni yağlar çevreye birçok yönden zarar vermektedir. Bunun sebebi ise atık madeni yağların kullanımında metaller ve bazı kimyasal maddeler yağın içerisine karışmaktadır. Atık madeni yağların toprak ve yer altı sularına ayrıca insan sağlığına doğrudan zararları görülmektedir (Gürbüz, 2015).

Uysal vd. (2014), şeftali çekirdeğinin doğrudan yakılması durumunda çevreye büyük zarar verecek hidrosiyamik asit ve siyanür içerdiğini bildirmişlerdir. Şeftali çekirdeği özellikle Akdeniz bölgesinde bulunan değerli bir atık olmasının yanında kül içeriğinin düşük ve taşınması maliyetsizdir. Bu özellikler göz önünde bulundurulunca aktif karbon üretiminde kullanmak için iyi bir materyal haline gelmektedir.

Šoštarić vd. (2023), şeftali çekirdeğini 500 °C’de 1.5 saat piroliz ederek işlem sırasında inert argon gazı (Ar) ile oluşturulan biyokömürleri modifiye ederek taramalı elektron mikroskopu analizinde gözneek yapısının büyük oranda arttığını gözlemlemiştir ve bu gözlem sonucunda termokimyasal yöntem ile üretilen biyokömürün toprak ıslahı, kirletici tutulmasında, biyoyakıt vb. olarak ve inşaat ve elektronik endüstrilerinde kullanılmasında büyük bir potansiyele sahip olduğunu bildirmiştir.

Meyve suyu işleme atığı olan şeftali çekirdeğinden piroliz işlemi ile biyokömür üretimi yapılmıştır. Üretilen biyokömürlerin toprak ıslahında potansiyelini belirlemek için karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Piroliz işlemine tabii tutulan numune ham numuneye göre çok fazla geniş ve gözenekli bir yapıda olup aromatikliği daha yüksektir. Şeftali çekirdeği biyokömüründeki O/C oranı düşük olmasından dolayı toprakta daha uzun kalmaktadır (Lopičić vd., 2022).

Cao vd. (2019) yaptıkları çalışmada, topraktaki ağır metalleri uzaklaştırmak için nar kabuğundan 300°C ve 600°C’de üretilen biyokömürleri kullanmışlardır. Piroliz işlemi ile üretilen biyokömürlerin fiziksel özelliklerine ve Cu(II) adsorpsiyonu belirlemişlerdir. Yapılan analizlere göre sıcaklık arttıkça biyokömürlerin karbon değeri yükselmiş, uçucu madde miktarı azalmıştır. Biyokömürün Cu(II) adsorpsiyonu 52 mg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Ham toprağın adsorpsiyonu 14.99 mg⁻¹ ve biyokömür eklenmiş toprağın adsorpsiyonu ise 29.85 mg⁻¹ ölçülmüştür. Çalışmada nar kabuğu biyokömürünün Cu(II) giderilmesinde kullanılabilecek bir adsorban olduğunu söylemiştir.

Wang vd. (2019), kirli sulardaki enrofloksasin giderilmesi için mısır samanından 500°C’de üretilen biyokömürü bazı kimyasallar ile modifiye ederek adsorpsiyon uygulaması yapmışlardır. Biyokömürleri H₃PO₄ ve KOH ile modifiye etmişlerdir. Modifiye edilmiş biyokömürlerin yüzey alanı ve gözenek sayısı artmıştır. Biyokömürün yüzey alanı ve gözenek yapısının artması ile enrofloksasin adsorpsiyonu arttığını gözlemlemişlerdir.

Xia vd. (2023) yaptıkları bir çalışmada, iklim değişikliğinde önemli bir rol oynayan sera gazı emisyonlarının giderilmesinde biyokömürü kullanmışlardır. Çalışmada mahsul atıkları, orman atıkları, hayvan gübresi, gıda atıkları ve kanalizasyon çamurundan biyokömür üretmişlerdir. 2018 yılında bu atıklardan biyokömür üretiminin 145 Mt/yıl olduğunu ve 455.7 MtCO₂/yıl emisyonunu giderildiğini söylemişlerdir. 300-500°C sıcaklıkta üretilen biyokömürün en fazla sera gazı salınımını etkisi altına aldığını söylemişlerdir. Biyokömür üretiminin tarımsal karbon nötrlüğü, sürdürülebilir tarım açısından ve iklim değişikliğine faydasını olduğunu söylemişlerdir.

Downie vd. (2012) çalışmasında, toprağa ilave edilen biyokömürün, toprağın fiziksel özellikleri üzerinde etkili olduğunu ve toprağın suya karşı tepkisini, toprağın agregasyonunu, toprak hazırlığında toprağın işlenmesini kolaylaştırdığını, toprağın geçirgenliğinin arttığını ve katyonları tutması ile ortam sıcaklığının değişmesinde etkili olduğunu bildirmiştir. Toprak verimliliğinin birden fazla kimyasal ve biyolojik yönden, kimyasal reaksiyonlarda topraklarda bulunan bakteri ve mikroplar için koruyucu bir alan sağlaması gibi özellikleri olduğunu da söylemişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışma Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Kompost ve Biyogaz Laboratuvarında yürütülmüştür. Tez çalışmasında Isparta ili Gönen ilçesindeki atık biyokütle merkezinde bulunan, meyve suyu işlemlerinden geriye kalan şeftali çekirdeği kullanılmıştır (Şekil 3.1). Ham şeftali çekirdekleri (HŞÇ) biyokütle merkezinden elma kasalarında getirilmiştir. Getirelen atık materyal nem almayacak ve sıcaktan etkilenmeyecek şekilde saklanmıştır. Çalışmada biyokömür üretimi için her bir piroliz sisteminde 5 kg HŞÇ kullanılmıştır.



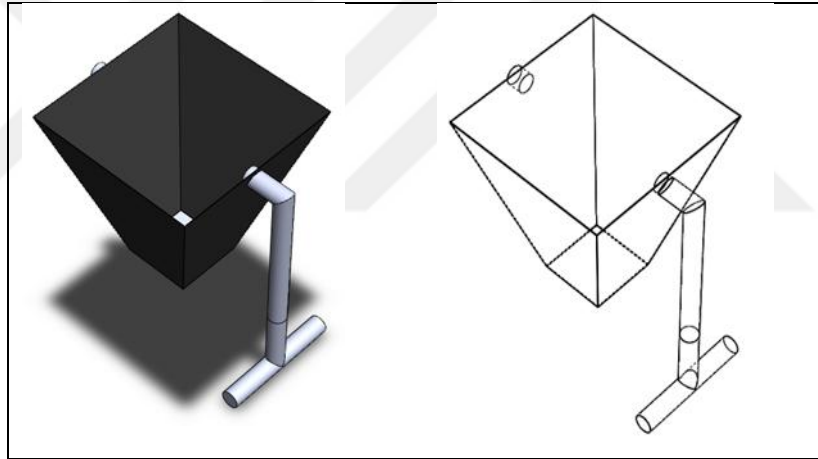
Şekil 3.1. Ham şeftali çekirdeklerinin temin edilmesi

3.2. Yöntem

Şeftali çekirdeklerinden biyokömür üretimi dört farklı piroliz sistemi (retort, kon-tiki, madeni atık yağ ve elektriksel güç kaynaklı) kullanarak gerçekleştirilmiştir. Bir sonraki bölümde bahsedilen sistemlerin tasarımı, yapımı ve işletilmesi anlatılacaktır.

3.2.1. Kon-tiki pirolizer imalatı ve şeftali çekirdeğinden biyokömür üretimi

Kon-tiki pirolizer (KTP) sığ bir çukur içeren basit, düşük teknoloji bir yöntemdir. Genellikle küçük ölçekli biyokömür üretimi için kullanılmaktadır. Sıcaklık ve proses parametreleri üzerinde sınırlı kontrol bulunmaktadır. Üretilen biyokömürün kalitesi, hammadde türü ve nem içeriği gibi faktörlere bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir. Merkezi olmayan ve küçük ölçekli uygulamalar için uygundur. İmalatı Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makineleri ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü Kompost ve Biyogaz Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. HÇŞ'nin doğrudan yanması zor olduğundan imalatı yapılan sistemde HÇŞ'nin yanmasına yardımcı olması için sistemin içerisine parçalanmış çam ağacı dalları ilave edilmiştir. İmalatı gerçekleştirilen KTP'nin tasarımı (Şekil 3.2) ve tamamlanmış hali Şekil 3.3'de verilmiştir. KTP, 40x40 cm saçların kaynaklı imalatı ile yapılmıştır.



Şekil 3.2. Kon-tiki pirolizerin teknik çizimi

KTP'e 5 kg ham şeftali çekirdek yüklenerek deneme başlamıştır. Deneme 60 dakika sürmüştür. Sistemin sürdürülebilirliği için işlem süresince sisteme odun eklenmiş ve sistemin sıcaklığı düşürülmemiştir. Sistemin sıcaklığı her 5 dakika da bir lazerli infrared sıcaklık ölçer ile kontrol edilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Kon-tiki pirolizerin tamamlanmış hali ve çalışırken sıcaklık ölçümü

Sistem yeterli sıcaklığa ulaştığında, sistem içerisinde bulunan HÇŞ küllenmeye başladığı anda su ile soğutulmuş ve dökülen su sistemde 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra sistemdeki üretilen biyokömürler süzülüş ve içlerindeki suyu uzaklaştırmak için açık ortama alınmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Biyokömürlerin su ile soğutulması

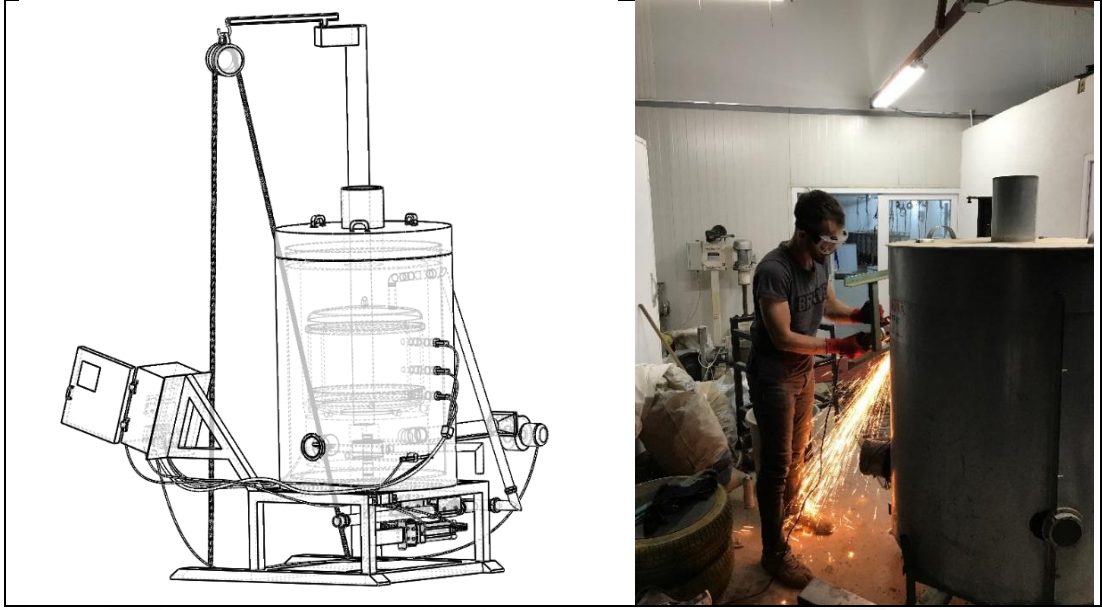
Açık havada kurumaya bırakılan HÇŞ biyokömürleri, odun parçalarından ayırarak gerekli analizler için paketlenmiştir.



Şekil 3.5. Kon-tiki pirolizerde üretilen şeftali çekirdeği biyokömürü

3.2.2. Elektriksel güç kaynaklı pirolizer imalatı ve ham şeftali çekirdeğinden biyokömür üretimi

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Ziraat Fakültesi Kompost ve Biyogaz Laboratuvarında imalatı yapılan elektrikli pirolizer materyal haznesi efektif hacmi yaklaşık 50 litredir (Yükseklik=40 cm, çap=40 cm). Dışı 3 cm sıvı köpük ile kaplanmıştır. İçi 5 cm kalınlığında alçı karışımlı bir harç ile izole edilmiştir, kapaklı bir kabin ünitesi içerisine yerleştirilmiştir. Elektriksel güç kaynaklı pirolizer (EGKP), hazne ve ısıtıcı çift (rezistans) yerleşimi, kabin, otomasyon ünitesi, gibi parçalardan meydana gelmiştir. EGKP mobil bir yapıda olup dolum ve boşaltım işlemlerinin gerçekleştirilebilmesi için, kabin içerisine montaj yapılabilir olarak tasarlanmıştır. Kabin kapağı açılarak pirolizer materyal haznesinin gaz çıkışı borusu sökülerek, içeriden bir hidrolik vinç vasıtası ile çıkartılıp, pirolizere yükleme ve boşaltma yapılmaktadır. Sistem, kullanılacak hammaddeler için seçilen uygun sıcaklıkta kalabilmesi için OC991 Model Ordel program algoritması ile kontrol edilmektedir. Pirolizer materyal haznesi yüklendikten sonra, kontrol merkezinden istenilen sıcaklık girilerek elektrikli ısıtma ile sistem çalışmaktadır. Aktif durumda 6 kW güç ile çalışan sistemde 510-520°C’de çalışılmıştır.



Şekil 3.6. Elektriksel güç kaynaklı pirolizer teknik çizimi ve imalatı

Sistemin materyal haznesine ortalama 5 kg şeftali çekirdeği katılarak çalışılmıştır. Üretilen biyokömürler sistem haznesinden çıkarıldıktan sonra açık havaya soğuması için bırakılmıştır. Soğutulan biyokömürler analizler için kilitli poşetlere konulmuştur.

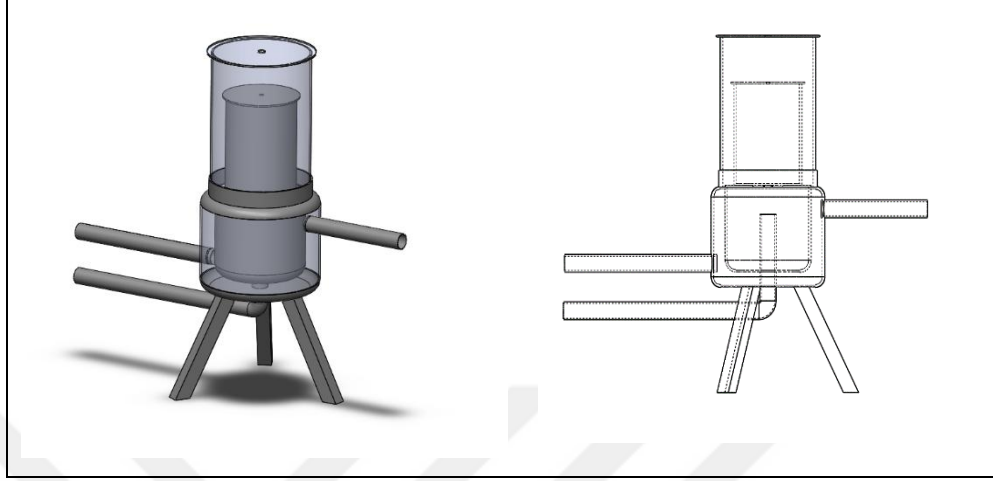


Şekil 3.7. Elektriksel güç kaynaklı pirolizerde üretilen şeftali çekirdeği biyokömürü

3.2.3. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizer (AMÇP) imalatı ve şeftali çekirdeğinden biyokömür üretimi

AMÇP piroliz haznesi efektif hacmi 8 litredir. Sistem ortalama 1-1.5 litre atık madeni yağ ile çalışmaktadır. AMÇP, piroliz haznesi ve atık madeni yağın yanması için gereken havanın sisteme verilmesinde kullanılan hava delikli ocaktan oluşmaktadır. Sistemin çalışması için dışarıdan ön ateşleme gerekmektedir. Madeni atık yağın

yanabilmesi için gerekli oksijeni PROTER marka PR1635E model 650W elektrikli üfleyici sağlamaktadır (Şekil 3.8). AMÇP'nin imalatından görüntüler Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.8. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizer teknik çizimi



Şekil 3.9. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizer imalatı

Piroliz işleminde ortalama 5 kg atık şeftali çekirdeği kullanılmıştır. Sistemin sıcaklık ölçümü lazerli infrared sıcaklık ölçer ile ölçülerek sıcaklık $500^{\circ}\text{C} \pm 10$ tutulmaya çalışılmıştır (Şekil 3.10). Sıcaklık ayarlaması sistemin ihtiyacı olan oksijeni sisteme gönderen elektrikli üfleyici tarafından manuel olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.10. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizerden sıcaklık ölçümü

HŞÇ'den biyokömür üretimi yaklaşık 50 dakika sürmüştür. İşlem bittikten sonra piroliz haznesinden çıkarılan biyokömürler soğutulmak için açık ortama alınmıştır (Şekil 3.11). Ortam sıcaklığına gelen biyokömürler gerekli analizler için kilitli poşetlere alınmıştır.

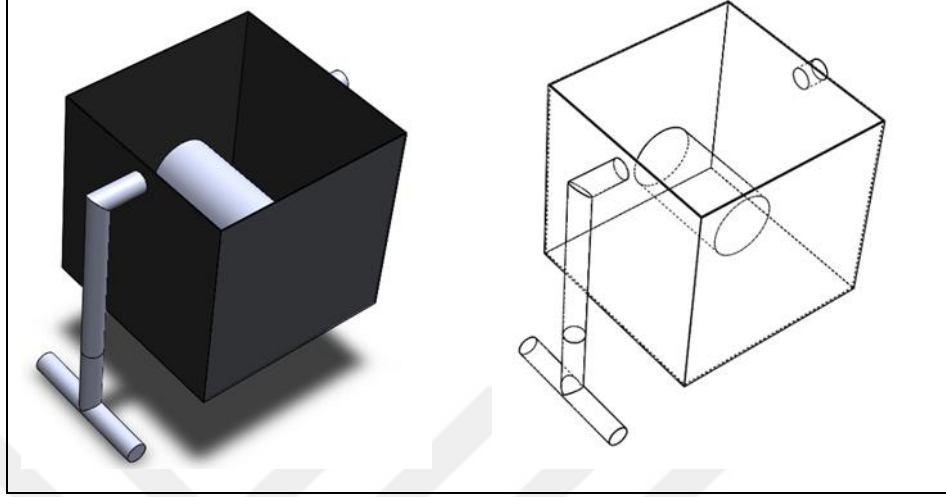


Şekil 3.11. Şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin soğutulması

3.2.4. Retort pirolizerin imalatı ve ham şeftali çekirdeğinden biyokömür üretimi

Retort Pirolizer (RP) tasarımı ve imalatı Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Ziraat Fakültesi Kompost ve Biyogaz Laboratuvarında yapılmıştır. Sistem imalatında 2 mm 400x400 mm sac levha kullanılmıştır (Şekil 3.12). RP sistemi 40x40x40 cm

boyutlarında oluşturulan ocak içine 130 mm çap ve 300 mm uzunluğunda kapalı teneke kutu (piroliz haznesi) içine HŞÇ yerleştirilerek oluşturulmuştur (Şekil 3.12). HŞÇ hazırlanan piroliz haznesi içerisinde ısıtılma işlemi tabii tutulmuştur (Şekil 3.13).



Şekil 3.12. Retort pirolizer teknik resim çizimi

RP'yi kullanarak biyokömür üretmek için yakıt olarak çam odunu kullanılmıştır. Hazırlanan kapalı silindir şeklindeki piroliz haznesi sistemdeki çam odunlarının arasına konumlandırılmıştır. Daha sonra sisteme dışarıdan ateş verilerek sistem çalıştırılmıştır.



Şekil 3.13. Retort pirolizerin ateşlemesi

İşlem sıcaklık ölçümü lazerli infrared sıcaklık ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Ölçülen sıcaklıklar yaklaşık olarak $500^{\circ}\text{C} \pm 10$ sıcaklık arasında seyretmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Retort pirolizerden sıcaklık ölçümü

Biyokömürler, sistem içerisindeki piroliz haznesi 90 dakika sonra alevlerin sönmesi ile sistemden alınarak açık havada soğutulmaya bırakılmıştır. Ortam sıcaklığına ulaşan biyokömürler kilitli poşetlere alınarak gerekli analizler için paketlenmiştir (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. Retort pirolizer ile üretilen biyokömür üretimi

3.3. Temel Analizler

Elde edilen biyokömürlerin temel analizleri Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makineleri ve Teknolojileri Mühendisliği Kompost ve Biyogaz

Laboratuvarında yapılmıştır. Analizler için numuneler LAVİON Marka HC-200 Marka hububat öğütücü ile 5'er dakika öğütülmüştür.

3.3.1. Nem analizi

Üretilen biyokömürlerin nem içeriği ASTMD 3173 standardına göre tespit edilmiştir. Öğütülen numuneler 105°C sıcaklıkta kurutma fırınında ağırlık sabitlenene kadar kurutulmuştur. Aşağıdaki Denklem (3.1) yardımı ile HŞÇ ve biyokömür örneklerinin nem içeriği yaş bazda yüzde (%) olarak hesaplanmıştır.

$$M = \frac{m_{p2} - m_{p3}}{m_{p2} - m_{p1}} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada,

M :HŞÇ ve biyokömür nem içeriği (% y.b),

m_{p1} :boş kuru örnek kabının ağırlığı (g),

m_{p2} :kurutma öncesi kuru örnek kabı ve biyokömür ağırlığı (g),

m_{p3} :kurutma sonrası kuru örnek kabı ve biyokömür ağırlığı(g).

3.3.2. Biyokömür kül analizi

Biyokömürlerin kül içeriği değiştirilmiş ASTM D1762-84 metoduna göre belirlenmiştir. Öğütülen biyokömürler kapağı açık krozelere 3 g koyulmuştur. Kül fırını 750±5°C sıcaklığa getirildikten sonra 6 saat yakılmıştır. Süre sonunda kül fırınından çıkarılan numuneler 1 saat desikatörde soğutularak tartımı yapılmıştır. Kül içeriği aşağıdaki Denklem (3.2) ile hesaplanmıştır.

$$a_c = \left[\left(\frac{m_{af}}{m_{ai}} \right) \right] \times 100 \quad (3.2)$$

Burada,

a_c :Kül içeriği (%)

m_{ai} :Yakma öncesi materyal ağırlığı(g)

m_{af} :Yakma sonrası materyal ağırlığı (g).

3.3.3. Biyokömür uçucu madde analizi

Biyokömürlerin uçucu madde içeriği değiştirilmiş ASTM D1762-84 metoduna göre belirlenmiştir. Önceden 950 ± 5 °C'ye ısıtılan fırına, krozelerin kapakları kapalı olarak yaklaşık 3 g biyokömür koyulmuştur ve 6 dakika kül fırınında bekletildikten sonra desikatörde 1 saat soğutulup tekrar tartılmıştır. Uçucu madde içeriği aşağıdaki Denklem (3.3) ile hesaplanmıştır.

$$a_v = \left[1 - \left(\frac{m_{af}}{m_{ai}} \right) \right] \times 100 \quad (3.3)$$

Burada,

a_v :Uçucu madde içeriği (%)

m_{ai} :Yakma öncesi materyal ağırlığı(g)

m_{af} :Yakma sonrası materyal ağırlığı (g).

3.3.4. Ham şeftali çekirdeği kül analizi

HŞÇ'nin kül içeriği ASTM E1755-01 metoduna göre belirlenmiştir. Öğütülen ham şeftali çekirdekleri kapağı açık krozelere 3 g koyulmuştur. Kül fırını 550 ± 5 °C sıcaklığa getirildikten sonra numuneler 4 saat yakılmıştır. Süre sonunda kül fırınından çıkarılan numuneler 1 saat desikatörde soğutularak tartımı yapılmıştır. Kül içeriği aşağıdaki Denklem (3.4) ile hesaplanmıştır.

$$a_c = \left[\left(\frac{m_{af}}{m_{ai}} \right) \right] \times 100 \quad (3.4)$$

Burada,

a_c :Kül içeriği (%)

m_{ai} :Yakma öncesi materyal ağırlığı(g)

m_{af} :Yakma sonrası materyal ağırlığı (g).

3.3.5. Ham şeftali çekirdeği uçucu madde analizi

HŞÇ'nin uçucu madde içeriği ASTM E872-82 metoduna göre belirlenmiştir. Öğütülen HŞÇ kapağı kapalı krozelere 3 g koyulmuştur. Kül fırını 900±5°C sıcaklığa getirildikten sonra numuneler 7 dakika fırında bekletilmiştir. Süre sonunda kül fırınından çıkarılan numuneler 1 saat desikatörde soğutularak tartımı yapılmıştır. Uçucu madde içeriği aşağıdaki Denklem (3.5) ile hesaplanmıştır.

$$a_v = \left[1 - \left(\frac{m_{af}}{m_{ai}} \right) \right] \times 100 \quad (3.5)$$

Burada,

a_v :Uçucu madde içeriği (%)

m_{ai} :Yakma öncesi materyal ağırlığı(g)

m_{af} :Yakma sonrası materyal ağırlığı (g).

3.3.6. Karbon (C) ve Azot (N) analizi

Kuru ve öğütülmüş biyokömürlerin karbon ve azot içeriğinin belirlemesi için Elementar vario MACRO CUBE CN analizörü kullanılmıştır. Numunelerin bu analizörde yüksek sıcaklıkta yakılması ile elementler gazlaştırılmakta, gaz ayrıştırıcıdan geçirilmekte ve gravimetrik olarak termal iletkenlik detektörü (TCD) ile tayin edilmiştir.

3.3.7. Sabit karbon içeriği

Biyokömürlerin sabit karbon içeriği aşağıdaki bağıntıdan elde edilmiştir (ASTM D3172) (Denklem 3.6).

$$FC = 100 - M - VM - a_c \quad (3.6)$$

Burada,

FC :Sabit karbon içeriği (%),

VM :Uçucu madde içeriği (%)

a_c :Kül içeriği (%)

M :Nem içeriği (%)

3.3.8. pH ve elektriksel iletkenlik (EC)

Biyokömür pH ve EC ölçümü için alınan numunelere, kuru numune/su oranı 1:10 (dw: v) olacak şekilde saf su eklenerek hazırlanan numuneler orbital inkübatörde 180 devir/dakika ve 20 dk'lık süre ile çalkalanmıştır. Daha sonra WTW marka Multi 340i model iletkenlik ölçer ile EC ölçümü ve WTW marka pH 720 model pH ölçer ile pH tayin edilmiştir.

3.3.9. Üst ısı değeri (HHV) hesaplanması

Üst Isıl Değer (HHV) aşağıdaki bağlantıdan hesaplanacaktır (Kaltschmitt, 2019) (Denklem 3.7).

$$\text{HHV (MJ/kg)} = (440.8\%C - 2204.2)/1000 \quad (3.7)$$

3.3.10. Biyokütle verimi

Biyokütle verimi aşağıdaki bağıntıdan hesaplanmıştır. Biyokütle verimi (kül içeriksiz), kül içeriği üzerinden hesaplanmıştır (Zanzi vd., 1996) (Denklem 3.8).

$$\text{Biyokütle verimi} = \frac{(A_b/A_c) - (A_b/100)}{1 - (A_b/100)} \times 100 \quad (3.8)$$

Burada;

A_b :Kuru biyokütle kül içeriği (%),

A_c :Kuru biyokömür kül içeriğidir (%).

3.3.11. SEM ve EDS analizleri

SEM ve EDS analizleri Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde gerçekleştirilmiştir. Toz hale getirilen numuneler çift taraflı karbon bant kullanılarak alüminyum saplamalara yapıştırılmış ve SEM/EDS spektroskopileri için 1024×1024 piksel çözünürlükte taranarak görüntülenmiştir.

3.3.12. XRD analizleri

XRD analizleri Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde gerçekleştirilmiştir. Öğütülerek toz hale getirilen numuneler, oda sıcaklığında 16 mm uçlu bir numune tutucu aracılığıyla analizöre yüklenmiştir. Toz difraktogramları $5-70^\circ 2\theta$ aralığında 0.0131° lik bir adım boyutu ve adım başına 90 saniyelik pozlama süresi ile kaydedilmiştir.

3.3.13. FTIR analizleri

FTIR analizleri Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin fonksiyonel grupları, Perkin Elmer 100 FTIR Spektrometre (Perkin Elmer, Waltham, MA, ABD) üzerinde analiz edilmiş ve Spektrumlar 600 ve 4000 cm^{-1} dalga sayıları aralığında belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

HŞÇ'den dört farklı pirolizer kullanarak biyokömür üretilmiştir. HŞÇ ve üretilen biyokömürlerin bazı fiziksel ve kimyasal analizleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi, Energy Dispersive Spectrometry (EDS) analizi, X-Işınları Difraktometresi (XRD) analizi ve Elementel (C-N) analizi yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda üretilen biyokömürler kendi aralarında ve HŞÇ ile karşılaştırılmıştır.

4.1. Ham Şeftali Çekirdeği

HŞÇ'nin bazı fiziksel ve kimyasal analizleri, SEM, FTIR, EDS, XRD, Elementel (C-N) analizleri aşağıdaki bölümde verilmiştir.

4.1.1. Ham şeftali çekirdeğinin bazı fiziksel ve kimyasal analizleri

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Makineleri ve Teknolojileri Kompost ve Biyogaz Laboratuvarında ham şeftali çekirdeği için gerçekleştirilen nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve C/N analizleri sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ham şeftali çekirdeğinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parametre	Değer
Nem (%)	9.07
Kül (%)	0.006
Uçucu madde (%)	80.15
C (%)	47.44
N (%)	0.48
Sabit karbon (%)	10.14
Üst ısı değeri (kJ/kg)	3537.31

Üzüm çekirdeği (Al Bahri vd., 2012), Antep fıstığı kabuğu (Lua ve Yang, 2005), kayısı çekirdeğinin (Li vd., 2004) bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.2'de karşılaştırma amacı ile verilmiştir.

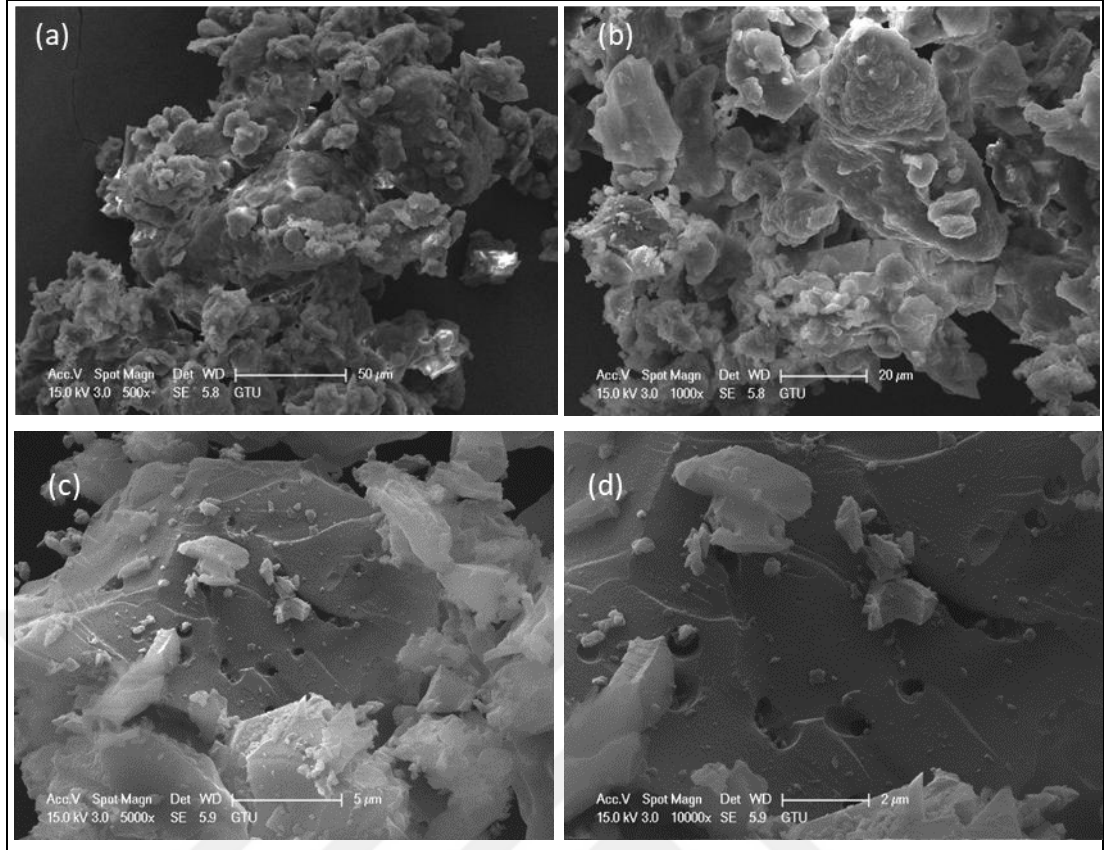
Çizelge 4.2. Üzüm çekirdeği (Al Bahri vd., 2012), Antep fıstığı kabuğu (Lua ve Yang, 2005), kayısı çekirdeğinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parametre	Üzüm çekirdeği	Antep fıstığı kabuğu	Kayısı çekirdeği
Nem (%)	6.5	4.04	8.52
Kül (%)	1.6	0.99	0.17
Uçucu madde (%)	67.4	73.37	75.14
C (%)	56.5	-	-
N (%)	2.0	-	-
Sabit karbon (%)	24.5	21.60	16.17
Üst ısı değeri (kJ/kg)	3107.39	3319.96	3329.51

Çizelge 4.1 ile Çizelge 4.2 karşılaştırıldığında HŞÇ'nin kül içeriği üzüm çekirdeği ve Antep fıstığı kabuğuna göre çok düşük, kayısı çekirdeğine ise yakın olduğu görülmektedir. Uçucu maddeleri ise materyallerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Sabit karbonu yüzde olarak en yüksek olan materyal üzüm çekirdeği %24.5 sırası ile devam edildiğinde %21.6 ile Antep fıstığı kabuğu, %16.17 ile kayısı çekirdeği ve düşük sabit karbona sahip materyal %10.14 ile HŞÇ'dir.

4.1.2. Ham şeftali çekirdeğinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

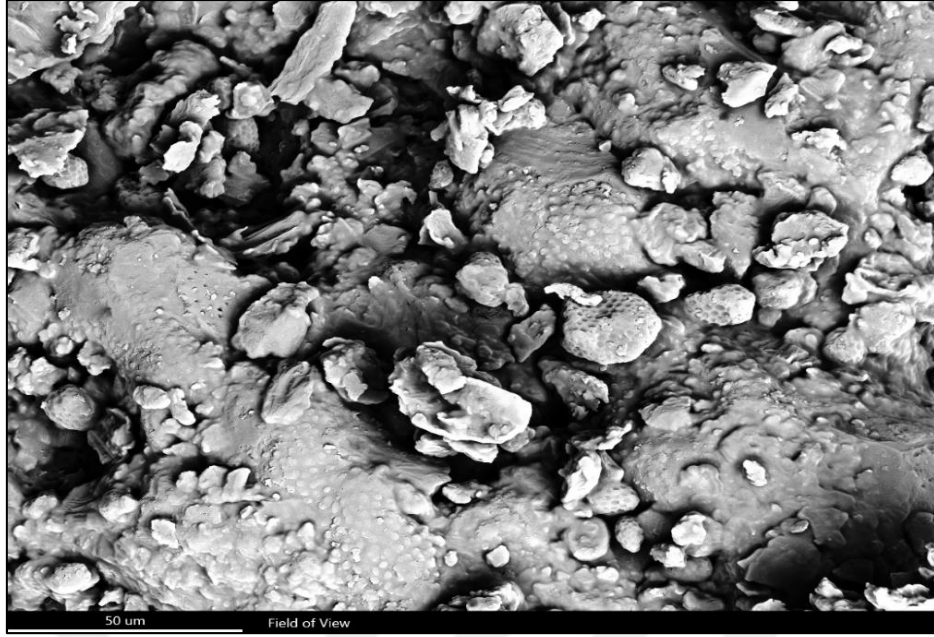
HŞÇ'nin farklı yakınlaştırma ve boyutlardaki taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda Şekil 4.1a'da HŞÇ'nin 500x yakınlaştırılması ile 50 µm alandaki taranması, Şekil 4.1b'de HŞÇ'nin 1000x yakınlaştırılması ile 20 µm alandaki taranması, Şekil 4.1c'de HŞÇ'nin 5000x yakınlaştırılması ile 5 µm alandaki taranması ve Şekil 4.1d'de HŞÇ'nin 10000x yakınlaştırılması ile 2 µm alandaki taranmasının görüntüleri verilmiştir. Taramalar sonucunda görüldüğü üzere (a) ve (b)'de ham numunenin pürüzlü ve amorf bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Yüzeyinde boşlukların olduğu ve tıkanmış gözeneklerin bulunduğu, bunun sebebi öğütme sırasında malzeme üzerindeki sıkıştırma etkisinin bir sonucu olduğunu göstermiştir. (c) ve (d)'de ise HŞÇ'nin yapısına biraz daha yaklaşıldığında yüzeyinde piroliz sırasında sıcaklık ile uçuşması beklenen uçucu maddeler bulunduğu ve yüzeyinin aslında amorf bir yapıda değil daha pürüzsüz ve düzenli olduğu görülmektedir. (c) ve (d)'de görüldüğü üzere yapısında az miktarda küçük gözenekler ve çatlaklar bulunmaktadır.



Şekil 4.1. HÇŞ'nin 500x yakınlaştırılması ile 50 µm alandaki görüntüsü (a), HÇŞ'nin 1000x yakınlaştırılması ile 20 µm alandaki görüntüsü (b), HÇŞ'nin 5000x yakınlaştırılması ile 5 µm alandaki görüntüsü (c), HÇŞ'nin 10000x yakınlaştırılması ile 2 µm alandaki görüntüsü (d)

4.1.3. Ham şeftali çekirdeğinin energy dispersive spectrometry görüntüleri

Bir materyalin ısıtmasında ve soğutmasında bu materyalin içinde bulunan her bir bileşiğinin ve morfolojik yapısının üzerinde önemli bir etkiye sahip olan yüksek erime noktasında olan mineraller değişmeden kalabilmektedir. Burada enerji dağılımlı EDS malzemenin kimyasal yapısını ve morfolojik olarak bileşenlerini belirlemek için kullanılmaktadır (Kutchko ve Kim, 2006). HÇŞ'nin EDS görüntüsü Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Ham şeftali çekirdeğinin energy dispersive spectrometry görüntüsü

HŞÇ'nin uçucu kül numuneleri çoğunlukla amorf bir yapıda olup içeriğinde en fazla K grubu elementler yani alkali metaller şöyle; Karbon (C), Azot (N), Oksijen (O), Klor (Cl), Krom (Cr) ve Bakır (Cu) bulunmaktadır. HŞÇ'nin uçucu külünde az miktarda M grubu yani ağır iyon içeren kurşun (Pb) Elementi vardır. Bu kurşun HŞÇ'nin içerisinde kurşun oksit olarak bulunmaktadır. Geriye ise düşük miktarda L grubu elementler yani Arsenik (As) ve Kadmiyum (Cd) Elementi bulunmaktadır. Çizelge 4.3'te HŞÇ'ndeki elementlerin miktarları verilmiştir.

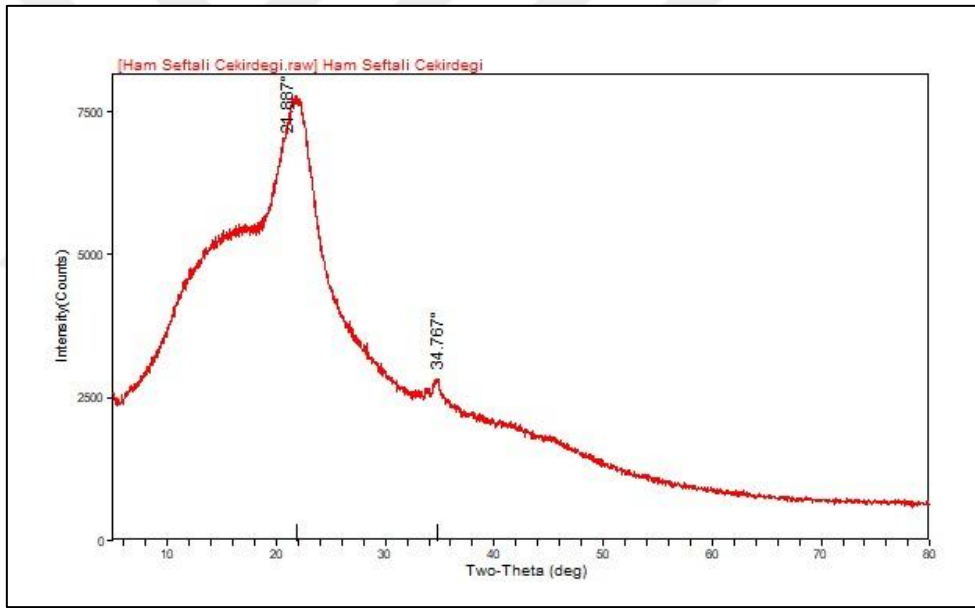
Çizelge 4.3. Ham şeftali çekirdeğinin energy dispersive spectrometry taramasında çıkan elementlerin miktarı (%)

Element	Ağırlık %	Atom%	Net Giriş	Net Giriş
C K	54.65	63.75	1175.46	0.01
N K	6.74	6.75	25.73	0.08
O K	33	28.9	445.77	0.01
As L	0.52	0.1	13.73	0.35
Pb M	4.01	0.27	96.49	0.01
Cl K	0	0	0.21	0.61
Cd L	0.03	0	0.63	0.55
Cr K	0.16	0.04	2.88	0.57
Cu K	0.88	0.19	5.21	0.56

4.1.4. Ham şeftali çekirdeğinin X-Ray diffraction (XRD) analizi

XRD, kristal yapıdaki malzemelerin X-ışınlarına karşı dayanımlarını gösteren yaygın bir tekniktir. Molekülleri oluşturan atomların konumları, birbirleri arasındaki bağ uzunlukları ve bağlanma açıları bu teknik ile bulunmaktadır (Şimşek, 2022).

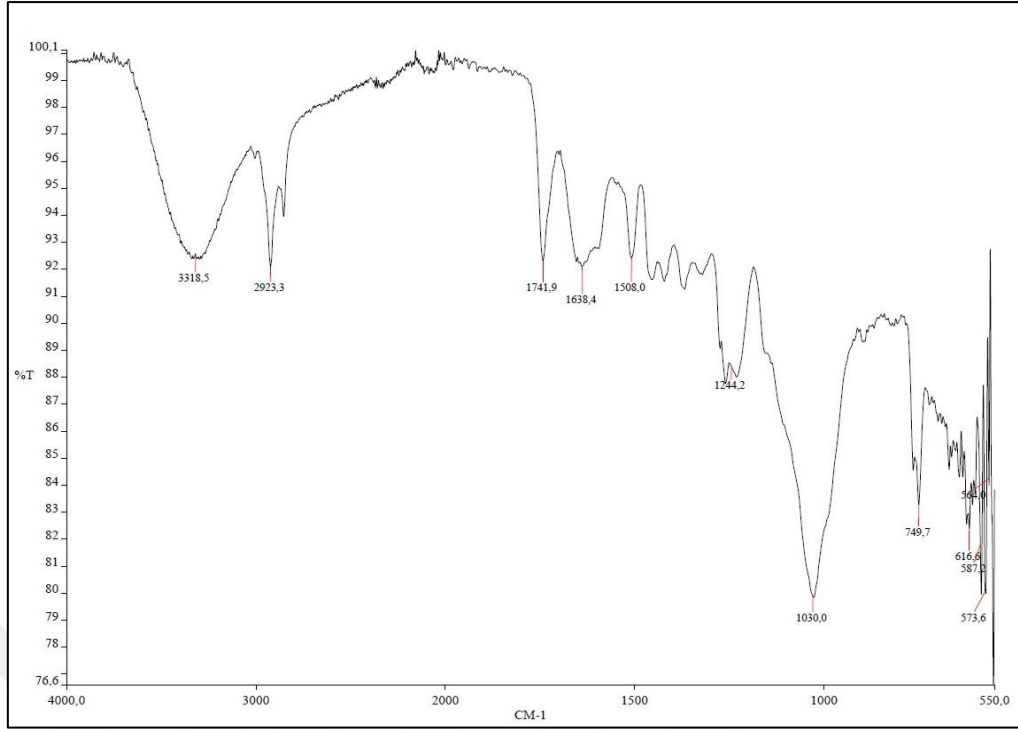
Her biri 2 saniyelik taramalar, 10×0.25 objektif lens ve $25 \mu\text{m}$ iğne deliği ile 532 nm , 2.0 mW gücünde bir lazerle 128 kez alınan HŞÇ'nin XRD görüntüsünde 2θ arasında iki tane pik noktası bulunmaktadır. HŞÇ'nin pik notları sırası ile 21.887° ve 34.767° noktalarıdır. HŞÇ'nin SEM-EDS taramalarından Kurşun (Pb) ve Karbon (C) elementleri ortaya çıktığından bu pik noktaları Kurşunoksit (PbO_2) ve Karbolit (C) bileşikleri olduğu bilinmektedir. HŞÇ'nin XRD) görüntüsü Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Ham şeftali çekirdeğinin X-Ray diffraction görüntüsü

4.1.5. Ham şeftali çekirdeğinin fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) görüntüsü

FTIR, yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde ve numune yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların dağılım şekillerinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir (Saygılı, 2017). HŞÇ'ye ait FTIR spektrumu Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Ham şeftali çekirdeğinin fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) görüntüsü

Şekil 4.4'deki ham şeftali çekirdeğinin FTIR spektrometresi incelendiğinde, 3550-3200 cm^{-1} aralığında gözlemlenen güçlü ve yayvan pik noktası adsorblanmış sudan veya HŞÇ'nin yüzeyindeki fonksiyonel gruplarda bulunan (O-H) geriliminden kaynaklanmaktadır. Pik noktasının yayvan ve uzun olmasının nedeni içerisinde su bulunmasından kaynaklanmaktadır (Jia vd., 2017). Yapılan temel analiz sonucunda %9.07 nem içeriğinin bulunması bunu desteklemektedir. 3300-2500 cm^{-1} aralığında bulunan pik noktaları ise karboksilik asit gruplarına bağlı (O-H) gerilmesini, alkol gruplarına ait (O-H) gerilmesini ve amin tuzlarına bağlı bileşiklerin (O-H) gerilmesinin varlığını göstermektedir (Luisa vd., 2023). 1741 cm^{-1} 6 üyeli lakton yapıdaki esterlerin güçlü bir şekilde (C=O) gerilmesini göstermektedir. 1638 cm^{-1} pik noktası konjuge alkenlerin orta derece (C=C) gerilmesini göstermektedir. 1508 cm^{-1} pik noktası nitro bileşiklerin güçlü derece (N-O) gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1250-1020 cm^{-1} aralığında amin grubu bileşiklerin orta derece (C-N) gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 690-515 cm^{-1} aralığında halojen bileşiklerin yüksek derecede (C-Br) gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Kloss vd., 2012).

4.2. Ham Şeftali Çekirdeğinden Üretilen Biyokömürler

Bu bölümde, dört farklı piroliz sistemi kullanılarak HŞÇ'den elde edilmiş biyokömürlerin bazı fiziksel ve kimyasal analizleri, SEM, FTIR, EDS, XRD, Elementel (C-N) analizlerinin sonuçları verilmiştir.

4.2.1. Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin bazı fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Analizler Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Makineleri ve Teknolojileri Kompost ve Biyogaz Laboratuvarında yapılmıştır. Çizelge 4.4'te EGKP, AMÇP, RP ve KTP pirolizerlerinden elde edilen biyokömürlerin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve karbon ve azot sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.4. Ham şeftali çekirdeklerinden üretilen biyokömürlerin bazı fiziksel ve kimyasal sonuçları (%)

Parametre	Biyokömürler			
	EGKP	AMÇP	RP	KTP
Nem (%)	4.79	4.08	2.65	3.99
Kül (%)	0.011	0.014	0.028	0.017
Uçucu madde içeriği (%)	14.39	22.86	14.15	18.43
C (%)	87.04	82.79	89.81	81.96
N (%)	0.94	0.78	0.96	1.21
Sabit karbon	80.81	73.05	83.17	77.56
Üst ısı değeri (kJ/kg)	36163	34289	37384	33923

Çizelge 4.4'de görüldüğü üzere farklı sistemlerden üretilen HŞÇ biyokömürlerinin kül içeriği birbirlerine yakın fakat AMÇP ve KTP'nin nem değerleri birbirine yakınken EGKP'nin nem içeriği yüksek, RP'nin ise düşüktür. Uçucu maddelere bakıldığında ise EGKP ve RP arasında bir fark yok denecek kadar azdır. AMÇP'nin ise uçucu madde içeriği en yüksek olan biyokömürdür. Bu yüksek uçucu madde içeriğini sistemde yanmanın tam olmadığı yani uçucuların tamamen HŞÇ'den uzaklaştırılmadığı şeklinde ifade edilebilir. C ve N içeriğine bakıldığında en yüksek C içeren ise biyokömür RP kullanarak üretilmiştir. En düşük karbon değerine sahip biyokömür ise KTP pirolizerden üretilmiştir. KSTP'nin N içeriğide diğer biyokömürlerden yüksektir.

Aslında üretilen biyokömürlerin C değeri ortalama %80 üzeri olduğu için iyi bir yakıt olarak kullanılabilir ve kalorifik değerleri yüksektir. Çizelge 4.5'te Antep fıstığı çekirdeğinden 500°C'de üretilen biyokömüre (Lua ve Yang, 2005) ve mangal kömürü ve taş kömürüne (Sungur ve Topaloglu, 2018) ait bazı fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.5. Antep fıstığı çekirdeğinden 500°C'de üretilen biyokömür (Lua ve Yang, 2005) ve mangal kömürü ve taş kömürüne (Sungur ve Topaloglu, 2018) ait bazı fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Parametre	Antep fıstığı kabuğu	Taş kömürü	Mangal kömürü
Nem (%)	-	3	4.8
Kül (%)	-	6.2	7.5
Uçucu madde içeriği (%)	11.00	20	25
C (%)	-	77.3	75.5
N (%)	-	1.5	0.5
Sabit karbon (%)	88.06	70.8	62.7
Üst ısı değeri (kJ/kg)	-	1.5	0.5

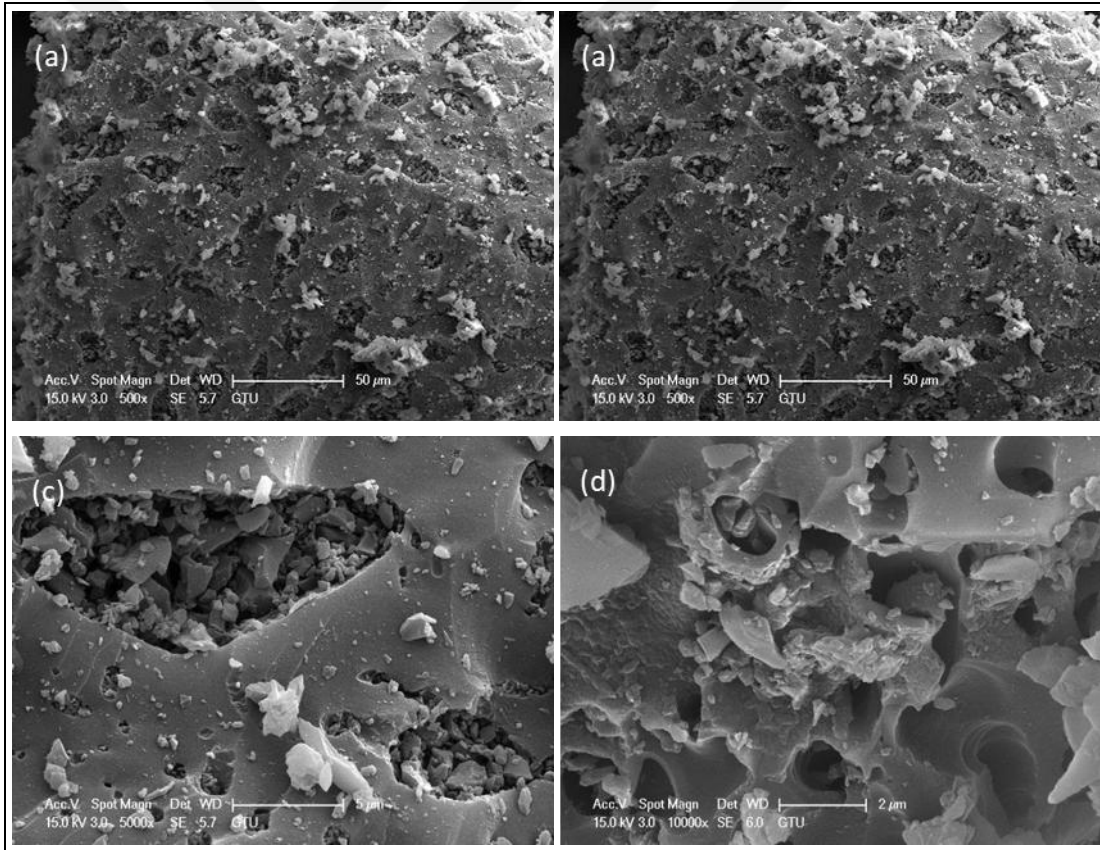
Çizelge 4.5'te verilen mangal kömürü ve taş kömürü ile bu çalışmada üretilen biyokömürler kıyaslandığında aralarında önemli farkın olmadığı anlaşılmaktadır. Dört farklı pirolizerde üretilen biyokömürlerin kül içeriği çok düşük miktardadır. Taş kömürü ve mangal kömüründe ise sırasıyla, %6.2 ve %7.5'dir. Çizelge 4.5'te taş kömürü ve mangal kömürünün karbon değeri EGKP, AMÇP, RP ve KTP'den üretilen biyokömürlerden önemli oranda düşüktür. Aynı şekilde üretilen biyokömürlerin üst ısı değeri, taş kömürü ve mangal kömüründen yüksektir.

4.2.2. Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

Yapılan bu çalışmada, SEM analizleri, biyokömür yüzeyindeki ve yapısal olarak biyokömürün değişkenliklerini belirlemede kullanılan ve miktarsal olarak maddenin kimyasal analiz için de biyokömürlerin yüzey morfolojini, yüzeyindeki değişiklikleri gözlemlemek için yapılmaktadır (Ma vd., 2016).

4.2.2.1. Elektriksel güç kaynaklı pirolizlerden elde edilen biyokömürün taramalı elektron mikroskopu görüntüleri

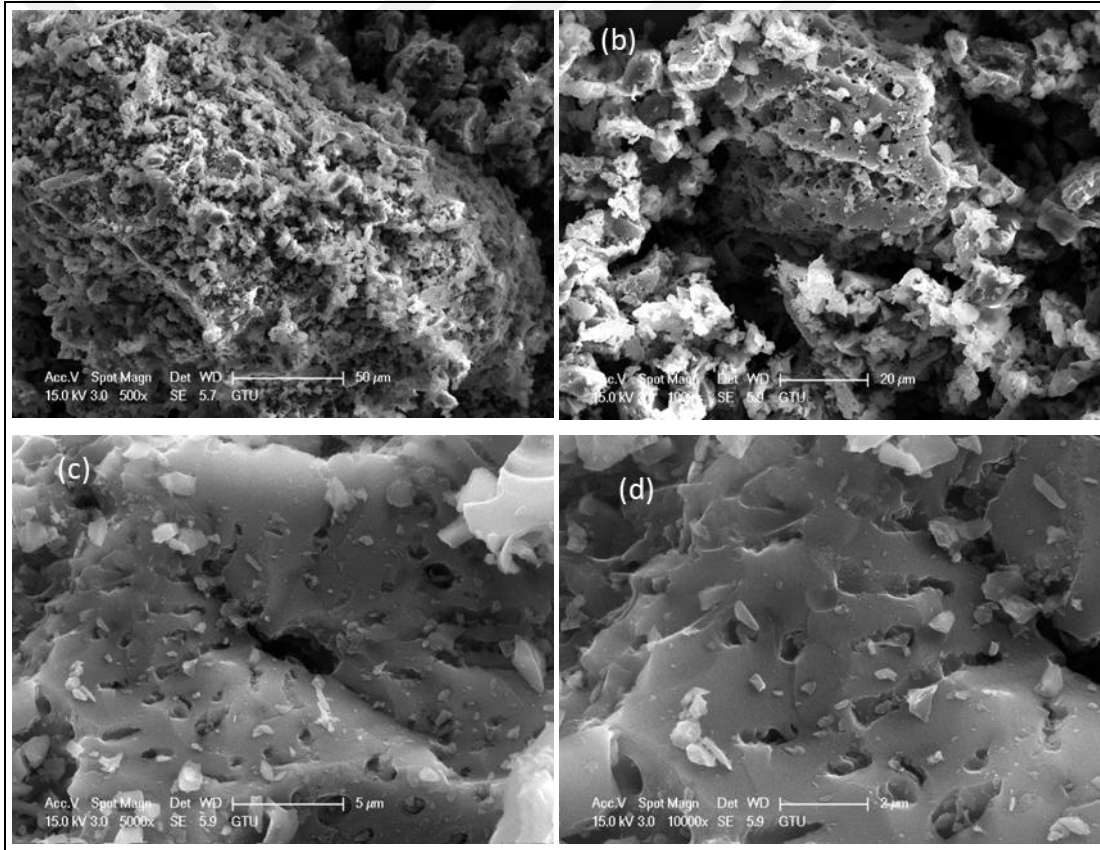
EGKP'den elde edilen biyokömürlerin farklı oranda yakınlaştırma ve farklı alanlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.5'da verilmiştir. Taramalar sonucunda görüldüğü üzere EGKP'den üretilen biyokömürlerin SEM taramasında, HŞÇ'deki pürüzlü ve amorf yapının gittiği ve yüzey alanında çok fazla gözenek olduğu görülmektedir (Şekil 4.5a ve Şekil 4.5b). EGKP'den üretilen biyokömürlerin yüzeyine daha yakından tarandığında yüzeyinde pirolizden sonra, uçucuların uçurulmasıyla yüksek piroliz sıcaklığıyla birlikte boşlukların derinliğinde gözle görülebilir bir artış olmuştur (Şekil 4.5c ve Şekil 4.5d). Piroliz işlemi ile daha pürüzlü bir yüzeyin yanı sıra daha küçük gözeneklerin oluştuğu da gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5. EGKP'nin 500x yakınlaştırılması ile 50 µm alandaki görüntüsü (a), EGKP'nin 1000x yakınlaştırılması ile 20 µm alandaki görüntüsü (b), EGKP'nin 5000x yakınlaştırılması ile 5 µm alandaki görüntüsü (c), EGKP'nin 10000x yakınlaştırılması ile 2 µm alandaki görüntüsü (d)

4.2.2.2. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizerden elde edilen biyokömürün taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

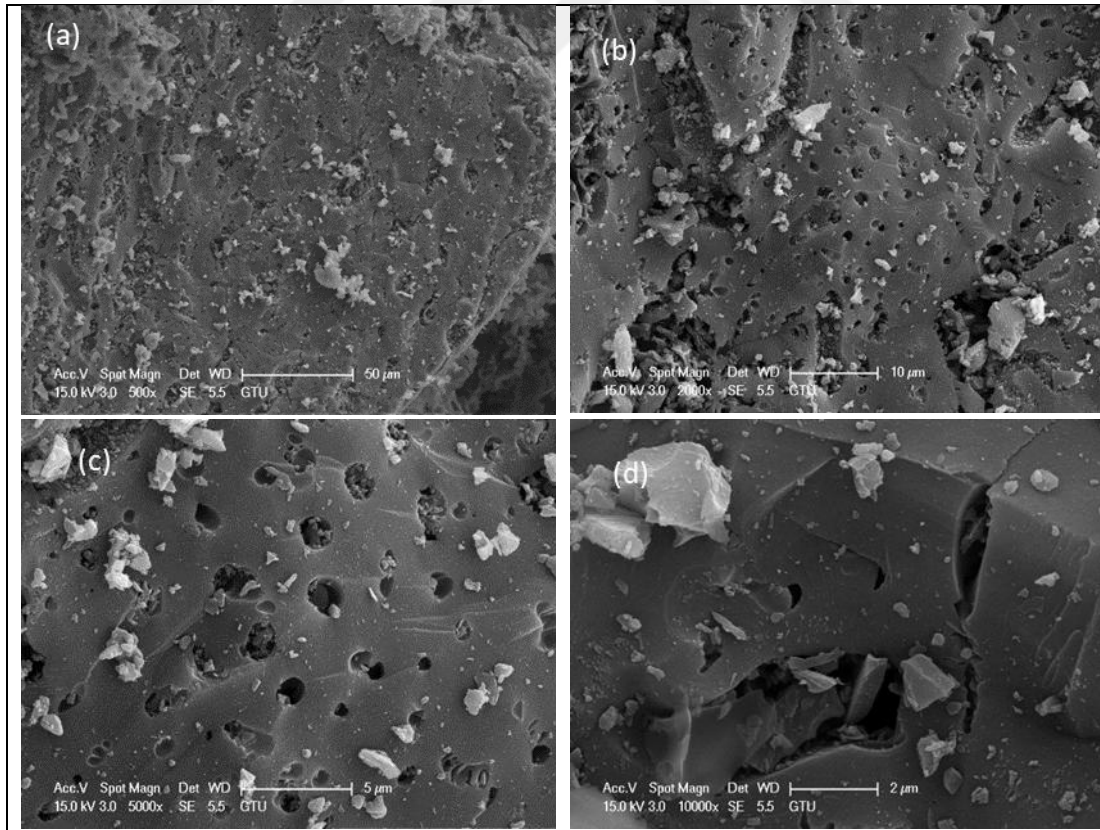
AMÇP'den elde edilen biyokömürün farklı oranda yakınlaştırma ve farklı alanlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Taramalar sonucunda görüldüğü üzere AMÇP'nin yüzeyi çok fazla pürüzlü bir yapıda taramalar yakınlaştıkça malzemenin yapısında pirolizden kaynaklı gözeneklerin arttığı görülmektedir fakat buradaki gözenekler EGKP'den elde edilen biyokömlere göre daha küçük çaplardadır. AMÇP'nin yüzeyinde çok fazla küçük gözenek bulunmaktadır. Görüldüğü üzere piroliz işleminden sonra AMÇP'nin yüzey alanında çok fazla düzensiz parçacık bulunmaktadır ve bu parçacıklar yüzey alanını büyük ölçüde arttırmaktadır.



Şekil 4.6. AMÇP'nin 500x yakınlaştırılması ile 50 µm alandaki görüntüsü (a), AMÇP'nin 1000x yakınlaştırılması ile 20 µm alandaki görüntüsü (b), AMÇP'nin 5000x yakınlaştırılması ile 5 µm alandaki görüntüsü (c), AMÇP'nin 10000x yakınlaştırılması ile 2 µm alandaki görüntüsü (d)

4.2.2.3. Retort pirolizerden elde edilen biyokömürlerin taramalı elektron mikroskopu görüntüleri

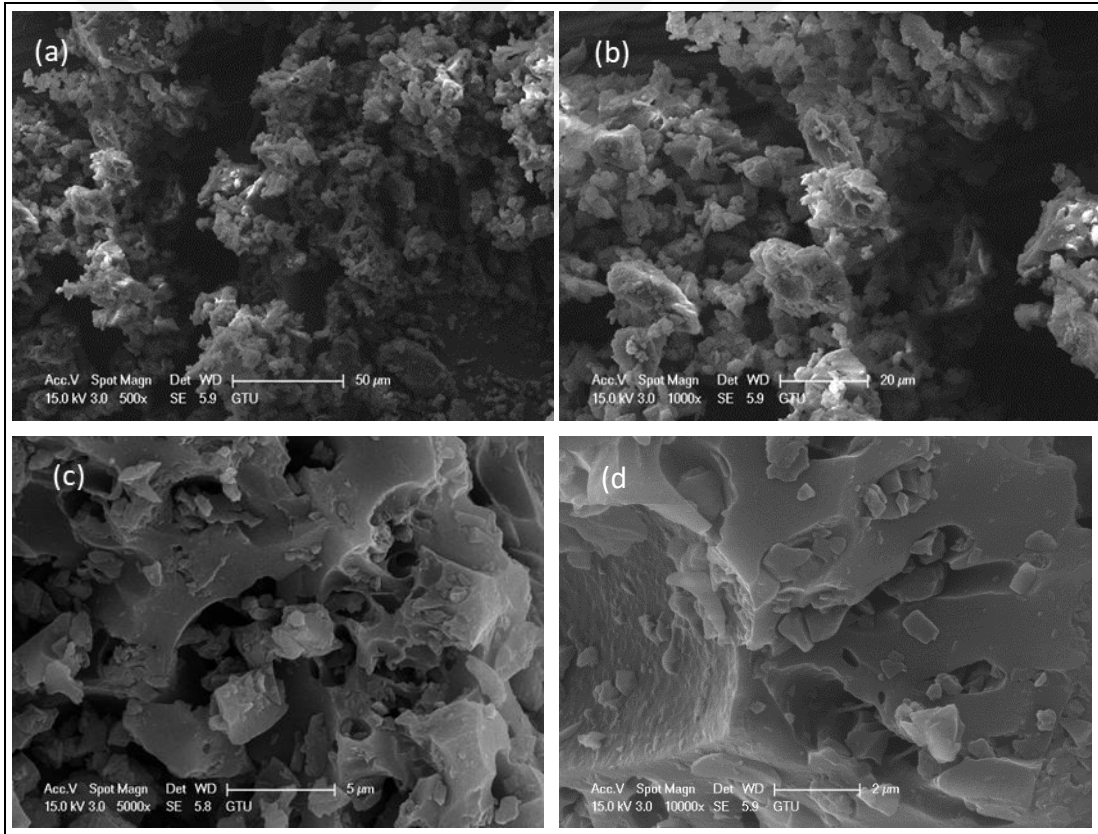
RP'den elde edilen biyokömürün farklı oranda yakınlaştırma ve farklı alanlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Taramalar sonucunda Şekil 4.7a'da görüldüğü üzere RP'den elde edilen biyokömürün yüzeyi HŞÇ'nin yüzeyine göre çok fazla değişiklik göstermemiştir. Fakat tarama daha yakın bir alanda yapıldığında görülmekte ki piroliz işleminde uygulanan sıcaklık materyalin yüzeyinde küçük çatlaklar ve küçük gözenekler oluşturmuş (Şekil 4.7b). Görüntü daha da yakınlaştırıldığında aslında oluşan gözeneklerin bir süngere benzer yapıda olduğu ve gözenek çapları birbirlerine yakın olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.7c). RP'nin yüzeyindeki çatlaklar daha belirgin hale gelmiş ve yüzeyinde çok fazla pirolizden kaynaklı parçacık bulunmaktadır (Şekil 4.7d). EGKP ve AMÇP'den elde edilen biyokömürden de görüldüğü gibi RP'den elde edilen biyokömürün yüzey alanı artmıştır.



Şekil 4.7. RP'nin 500x yakınlaştırılması ile 50 µm alandaki görüntüsü (a), RP'nin 2000x yakınlaştırılması ile 10 µm alandaki görüntüsü (b), RP'nin 5000x yakınlaştırılması ile 5 µm alandaki görüntüsü (c), RP'nin 10000x yakınlaştırılması ile 2 µm alandaki görüntüsü (d)

4.2.2.4. Kon-tiki pirolizerden elde edilen biyokömürün taramalı elektron mikroskopu görüntüleri

KTP'den üretilen biyokömürün farklı oranda yakınlaştırma ve farklı alanlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Taramalar sonucunda görüldüğü üzere KTP'den elde edilen biyokömürün yüzeyi volkanik bir kayaç yüzeyine benzemiş ve HŞÇ'nin yüzeyine göre çok fazla değişiklik göstermiştir (Şekil 4.8a). KTP'den elde edilen biyokömür gözenek yapısı yerine daha keskin hatlara olan yüzeye sahiptir (Şekil 4.8b). KTP'den elde edilen biyokömür keskinleşen kayaların yüzeylerine benzerlik göstermektedir (Şekil 4.8c). Piroliz işlemi ile uygulanan sıcaklık KTP'den elde edilen biyokömürde gözenekli bir yapıdan çok daha karmaşık ve keskin yapıya sahip yüzey alanı oluşturmuştur.



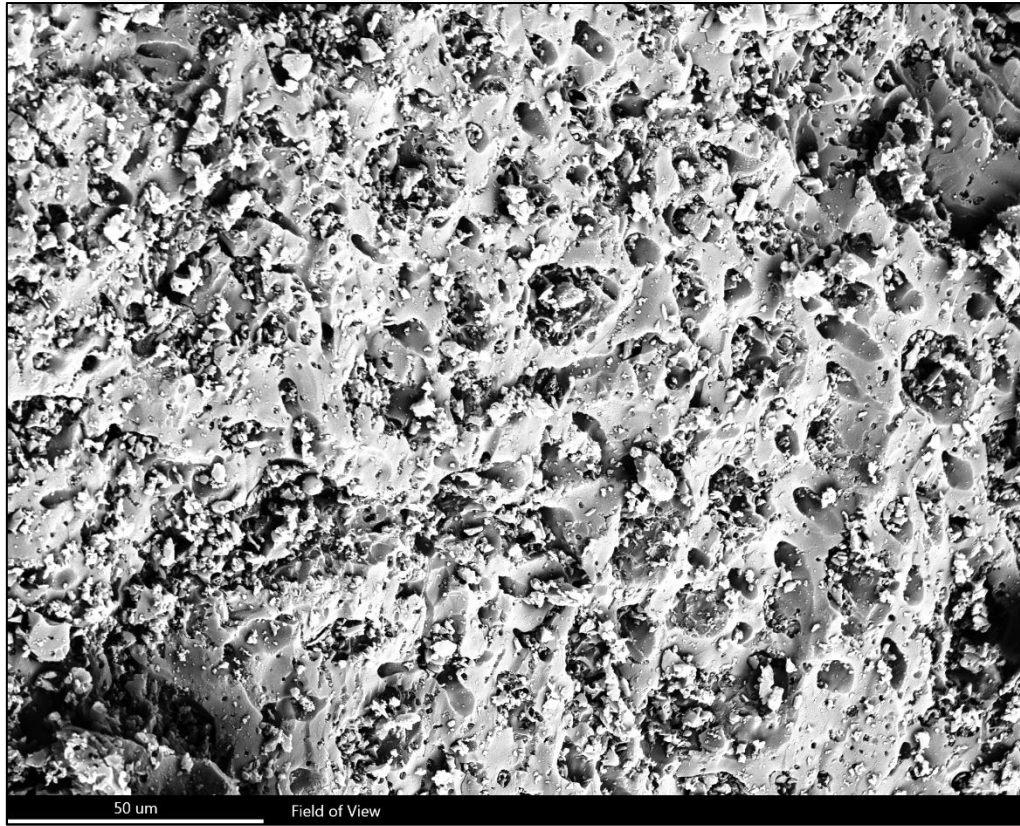
Şekil 4.8. KTP'nin 500x yakınlaştırılması ile 50 µm alandaki görüntüsü (a), KTP'nin 1000x yakınlaştırılması ile 20 µm alandaki görüntüsü (b), KTP'nin 5000x yakınlaştırılması ile 5 µm alandaki görüntüsü (c), KTP'nin 10000x yakınlaştırılması ile 2 µm alandaki görüntüsü (d)

4.2.3. Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin energy dispersive spectrometry görüntüleri

EDS ile biyokömür içerisindeki elementler tespit edilmektedir. EDS'deki pikler aslında numunenin içerisinde bulunan elementlerin gerçek bir ölçüsü değildir. Elementlerin konsantrasyonunu belli bir oranda çıkarabilmektedir (Kutchko ve Kim, 2006).

4.2.3.1. Elektriksel güç kaynaklı pirolizerden elde edilen biyokömürün energy dispersive spectrometry görüntüleri

EGKP'den elde edilen biyokömürlerin EDS görüntüsü Şekil 4.9'da, tarama sonucunda çıkan elementlerin konsantrasyonu ise Çizelge 4.6'da verilmiştir.



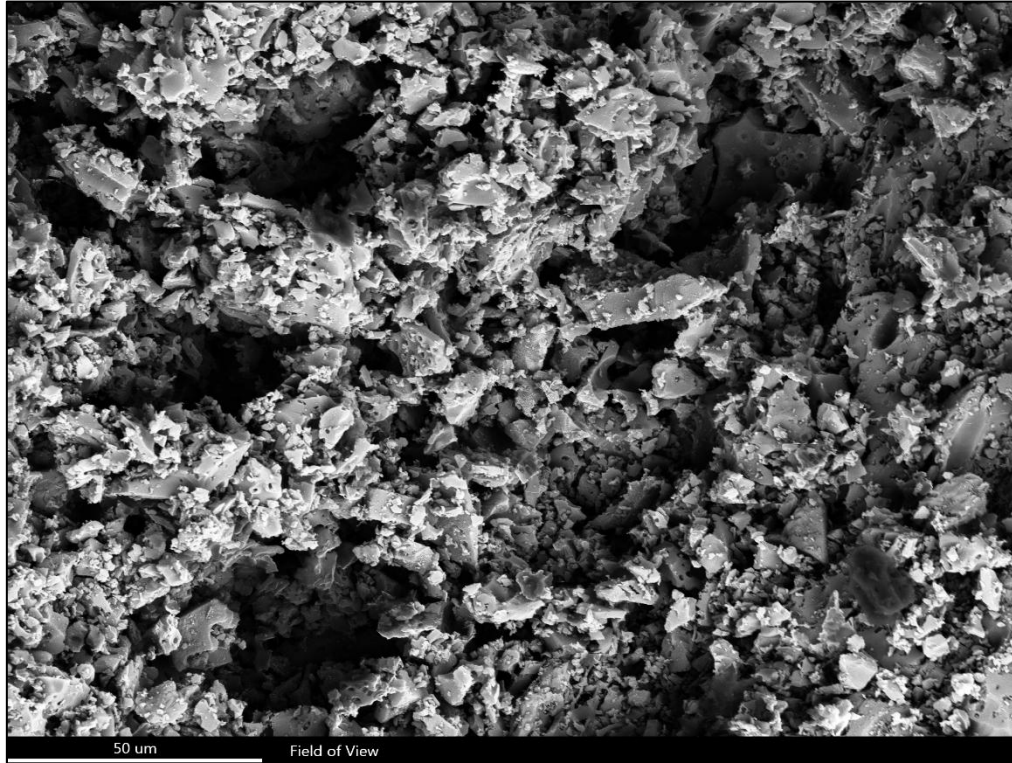
Şekil 4.9. Elektriksel güç kaynaklı pirolizerden elde edilen biyokömürün EDS görüntüsü

Çizelge 4.6. Elektriksel güç kaynaklı pirolizerden elde edilen biyokömürün EDS taraması sonucunda çıkan elementlerin konsantrasyonları (%)

Element	Ağırlık (%)	Atom (%)	Net Giriş	Net Giriş
C K	76	83.13	2454.81	0
N K	6.66	6.25	23.36	0.08
O K	12.26	10.07	159.48	0.02
As L	0.42	0.07	15.29	0.1
Pb M	3.38	0.21	104.78	0.01
Cl K	0.01	0	0.64	0.62
Cd L	0.1	0.01	2.72	0.46
Cr K	0.23	0.06	5.5	0.56
Cu K	0.94	0.19	7.04	0.55

4.2.3.2. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizerden elde edilen biyokömürün atık yağ sistemi biyokömürü energy dispersive spectrometry görüntüleri

AMÇP'den elde edilen biyokömürün EDS görüntüsü Şekil 4.10'da, tarama sonucunda çıkan elementlerin miktarı Çizelge 4.7'de verilmiştir.



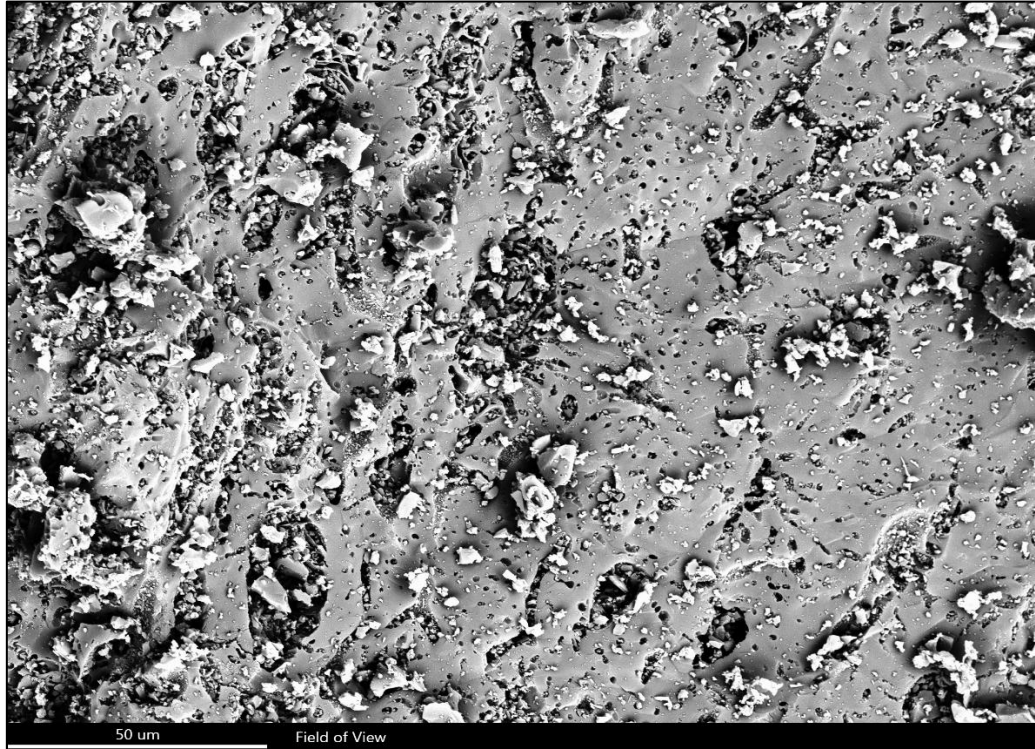
Şekil 4.10. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizerden elde edilen biyokömürün EDS görüntüsü

Çizelge 4.7. Atık madeni yağ ile çalışan pirolizerden elde edilen biyokömürün EDS taraması sonucunda çıkan elementlerin konsantrasyonları (%)

Element	Ağırlık (%)	Atom (%)	Net Giriş	Net Giriş
C K	81.43	86.52	2888.24	0
N K	3.29	2.99	11.21	0.13
O K	12.81	10.22	173.9	0.02
As L	0.33	0.06	12.86	0.29
Pb M	1.52	0.09	49.31	0.02
Cl K	0	0	0.01	1
Cd L	0.13	0.02	3.98	0.24
Cr K	0.21	0.05	5.16	0.57
Cu K	0.28	0.06	2.14	0.59

4.2.3.3. Retort pirolizerden elde edilen biyokömürün energy dispersive spectrometry görüntüleri

RP'den elde edilen biyokömürün EDS görüntüsü Şekil 4.11'de, tarama sonucunda çıkan elementlerin konsantrasyonu Çizelge 4.8'de verilmiştir.



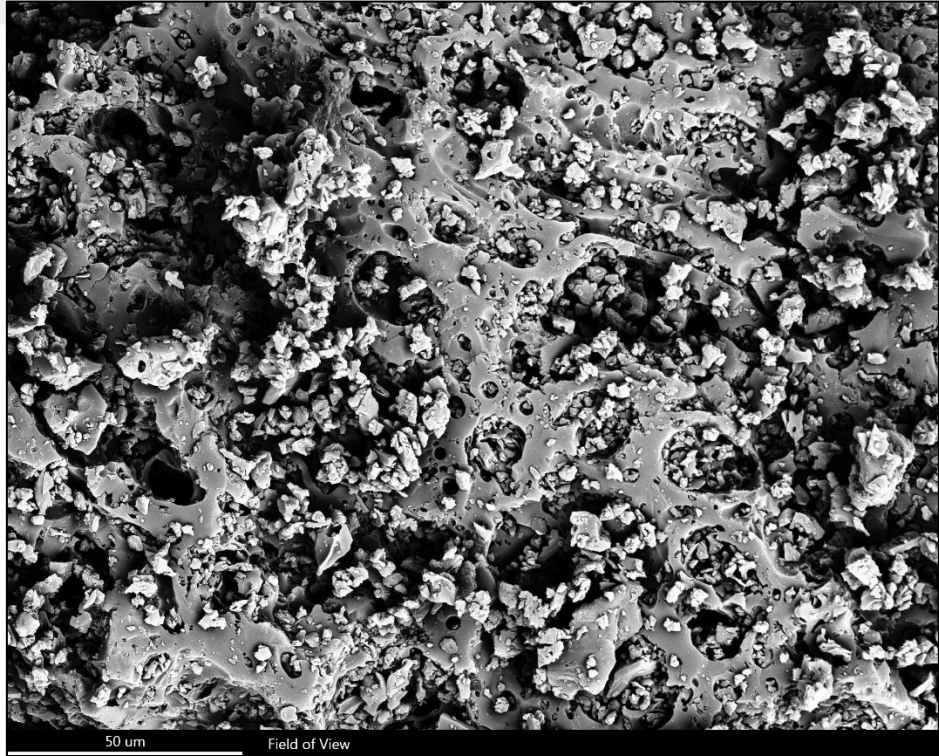
Şekil 4.11. Retort pirolizerden elde edilen biyokömürün Energy Dispersive Spectrometry görüntüsü

Çizelge 4.8. Retort pirolizerden elde edilen biyokömürlerin Energy Dispersive Spectrometry taramasında çıkan elementlerin konsantrasyonları (%)

Element	Ağırlık (%)	Atom (%)	Net Giriş	Net Giriş
C K	81.32	87.13	2674.41	0
N K	6.43	5.91	20.17	0.1
O K	8.21	6.6	96.63	0.03
As L	0.26	0.04	9.26	0.33
Pb M	3.2	0.2	95.2	0.01
Cl K	0	0	0.02	1
Cd L	0.03	0	0.79	0.4
Cr K	0.09	0.02	2.11	0.58
Cu K	0.46	0.09	3.29	0.57

4.2.3.4. Kon-tiki pirolizerden elde edilen biyokömürün energy dispersive spectrometry görüntüleri

KTP'den elde edilen biyokömürün EDS görüntüsün Şekil 4.12'de, tarama sonucunda çıkan elementlerin konsantrasyonu Çizelge 4.9'da verilmiştir.



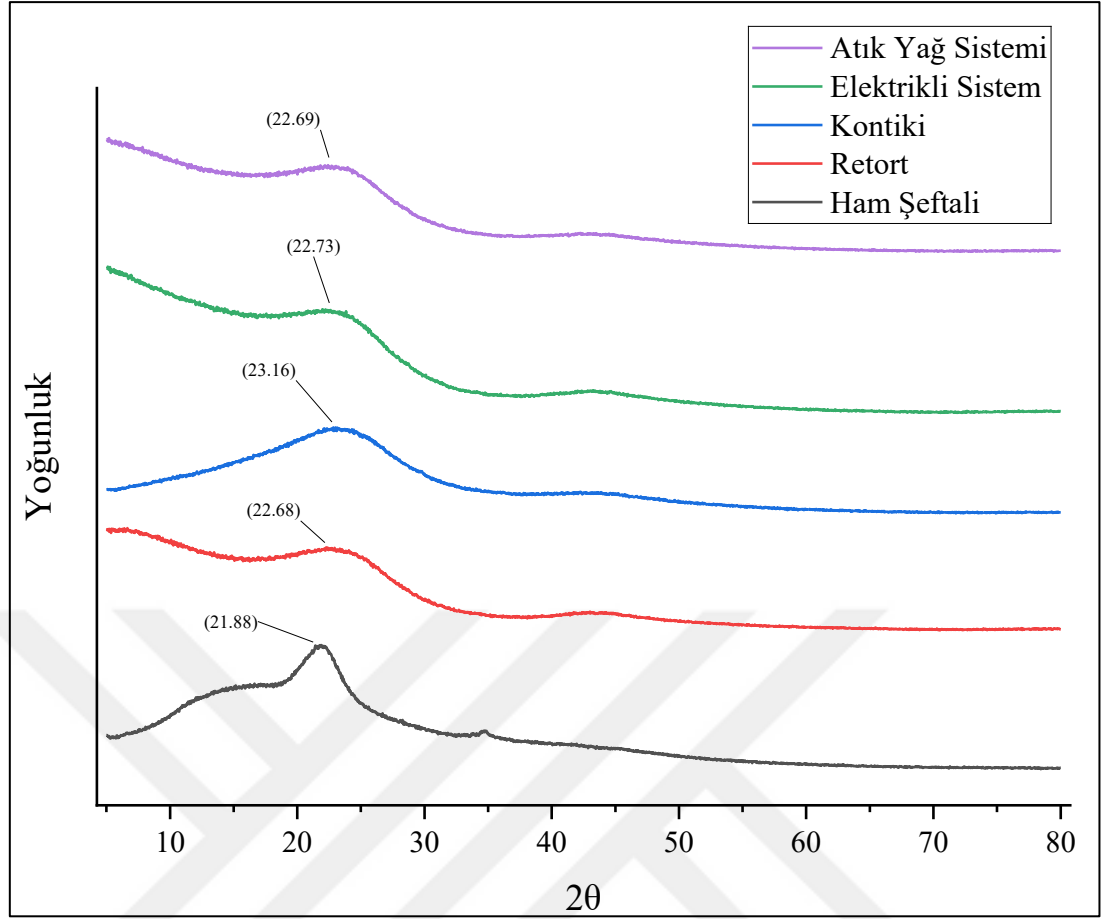
Şekil 4.12. Kon-tiki pirolizerden elde edilen biyokömürün Energy Dispersive Spectrometry görüntüsü

Çizelge 4.9. Kon-tiki pirolizerden elde edilen biyokömürün Energy Dispersive Spectrometry taramasında çıkan elementlerin konsantrasyonları (%)

Element	Ağırlık (%)	Atom (%)	Net Giriş	Net Giriş
C K	78.3	84.69	2326.21	0
N K	4.51	4.19	13.85	0.12
O K	13.16	10.69	156.36	0.02
As L	0.36	0.06	11.82	0.35
Pb M	2.65	0.17	74.2	0.02
Cl K	0	0	0.04	1
Cd L	0.1	0.01	2.45	0.44
Cr K	0.26	0.06	5.48	0.56
Cu K	0.65	0.13	4.42	0.56

4.2.4. Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin X-Ray diffraction görüntüleri

X-ışını kırılması, malzemedeki nano kristalli parçacıkların ortalama boyutunu belirlemek için kullanılmaktadır. Malzemedeki bulunan parçacıkların içindeki kristalit boyutuna duyarlı olan X-ışını kırınımı, kristalitlerin boyutu ve parçacık boyutu ile eş anlamlı olmayabilir. Görüntüler her biri 2 saniyelik taramalar, 10×0.25 objektif lens ve $25 \mu\text{m}$ iğne deliği ile 532 nm, 2.0 mW gücünde bir lazerle 128 kez alınmıştır (Şekil 4.13). Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin X-ray diffraction görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.13. Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin X-Ray diffraction görüntüleri

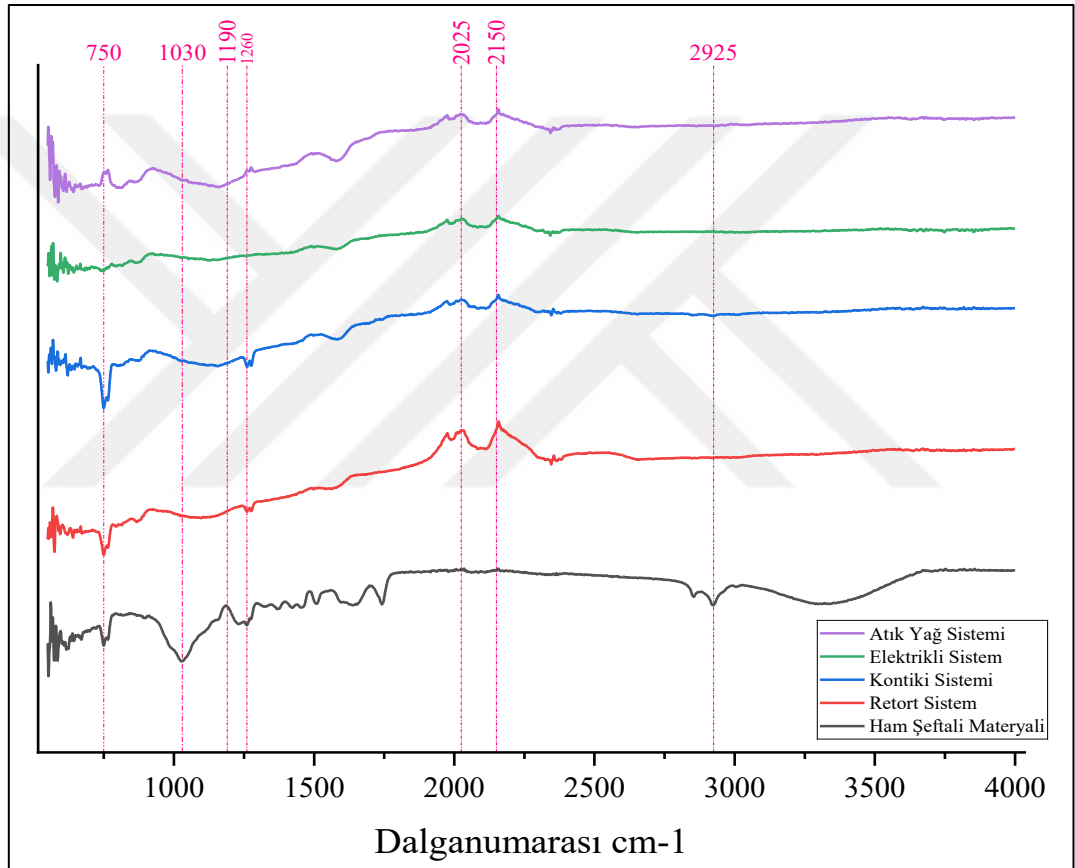
HŞÇ'den üretilen biyokömürlerin 2-θ arasında 21.88'de görülen sinyal SiO_2 'ye aittir (Liu vd., 2023). 2-θ arasında görülen RP'de 22.68 sinyali, KTP'de 23.16 sinyali, EGKP'de 22.73 sinyali ve AMÇP'de 22.69 sinyalleri selüloz kristal yapısına aittir (Chávez-Guerrero vd., 2017; Jia vd., 2024; Pradhan vd., 2024).

4.2.5. Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) görüntüleri

Ham Şeftali Çekirdeğinden Üretilen Biyokömürlerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Görüntüleri Şekil 4.14'de verilmiştir.

750 sinyali metilen grubunun varlığını göstermektedir (Smith ve Chughtai, 1995). 1030 sinyali, C-O gerilimini göstermektedir (Pramitha vd., 2021). 1190'da görülen sinyal selüloz yapısına ait bir C-O gerilimini göstermektedir (Pandiarajan ve Kathiresan, 2018). 1260 sinyali bir aromatik eter varlığına işaret etmektedir (Smith

vd., 1995). 2025’de görülen sinyal terminal C=O grubuna aittir (karboksil grubu) (Mehrotra vd., 2023), 2150 sinyali, bir monokarbonil yapısına aittir (Milushev ve Hadjiivanov, 2001). 2925 sinyali, bir O-H gerilimine aittir ve 3000-3500 aralığında nem yapılarının varlığı görülmektedir. Biyokömürlerin yapısındaki C-C bağları HŞÇ’de bulunun lignin yapısından gelmektedir ve HŞÇ’nin yapısında bulunan lignin, selüloz ve hemiselüloz yani C-O-C bağları piroliz işleminden sonra C=O karboksil grubuna dönüştüğü görülmektedir. Piroliz işlemi sonunda O-H gerilimin azaldığı ve HŞÇ’nin başarılı bir şekilde biyokömüre dönüştürüldüğünü göstermektedir.



Şekil 4.14. Ham şeftali çekirdeğinden üretilen biyokömürlerin fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) görüntüleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında atık şeftali çekirdeğinden termokimyasal yöntem olan piroliz işlemi uygulayarak katma değeri yüksek biyokömürler üretmek için sürdürülebilir yöntemler araştırılmıştır ve bu üretilen kömürler fiziksel ve kimyasal olarak karşılaştırılmıştır. Bunun için dört farklı sistemden farklı yöntemler ile biyokömür üretimi yapılmıştır. Atık şeftali çekirdeği ilk olarak Retort sisteminde ve Kon-tiki sisteminde piroliz işlemine tabii tutulmuştur. Çünkü bu sistemlerde sıcaklık kontrolü insan kontrolünün dışında yürümektedir. Bu sistemlerde yaklaşık olarak $500^{\circ}\text{C}\pm 10$ olarak tespit edilmiştir. Diğer iki piroliz sisteminde sıcaklık kontrolü sağlandığından iki pirolizerde $500^{\circ}\text{C}\pm 10$ 'da çalıştırılmıştır.

Çalışmada üretilen biyokömürler taş kömürü ve mangal kömürü ile kıyaslandığında EGKP, AMÇP, RP, KTP'nin karbon (C) bakımında taş kömürü ve mangal kömüründen oldukça yüksektir ve kül içeriği taş kömürü ve mangal kömürüne göre yok denenecek kadar azdır. Karbonun yüksek olması, kül içeriğinin ve uçucu maddesinin düşük olması ürettiğimiz kömürlerin katma değeri yüksek verimli ürünler olduğu anlamına gelmektedir.

Çalışmada üretilen RP ve KTP'nin üretim maliyeti ve işçilik maliyeti düşük olmasından avantajlıdır. RP ve KTP sistemleri piroliz için gerekli olan enerjiyi çam odunun yanması ile açığa çıkan ısı enerjisinden almaktadır. Ne kadar maliyet düşük gözüksede bu sistemlerde üretim maliyeti bulunmaktadır fakat bu maliyet diğer sistemlere bakış ciddi oranda düşüktür. AMÇP'nin üretimi ise sistem maliyeti ve düşük miktarda enerji maliyeti bulunmaktadır. AMÇP'nin sistemi atık madeni yağın yakılması ile çalışmaktadır. Sistemin ihtiyacı olan oksjeni yani atık yağın yanması için gerekli olan hava ihtiyacını küçük bir üfleyici ile sağlanmaktadır ve bu da düşükte olsa bir elektrik enerjisi demektir. EGKP ise üretimi en maliyetli ve işçilik olarak en çok insan gücüne ihtiyaç duyan üretim yöntemidir. EGKP elektrikli rezistansla çalışan bir pirolizer ile üretildiği için çok fazla elektrik enerjisi çekmektedir ve bu yüzden maliyeti yüksektir.

Çalışmada üretilen EGKP, AMÇP, RP, KTP'nin kendi aralarında kıyaslarsak; Karbonca en zengin olan RP'dir, onu ise yakın bir farkla EGKP takip etmektedir. Diğer iki sistemin biyokömürleride oldukça karbon bakımından zengin ve kül içeriği azdır.

Bu üretilen biyokömürler sadece yakıt olarak değil aynı zamanda yüksek gözenekli yapısından kaynaklı toprak iyileştirici olarakta kullanılabilir.

Çalışmada üretilen kömürler aynı zamanda aktif-karbon üretimi için çok elverişli ürünlerdir. Aktif-karbon üretiminde kullanılarak su arıtımında filtrasyon malzemesi olarak kullanılabilir.



KAYNAKLAR

- Adam, J. C. (2009). Improved and more environmentally friendly charcoal production system using a low-cost retort–kiln (Eco-charcoal). *Renewable Energy*, 34(8), 1923-1925. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.12.009>
- Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2013). Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72-78. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.010>
- Akgül, G. (2017). Biyokömür: üretimi ve kullanım alanları. *Selcuk University Journal of Engineering, Science and Technology*, 5(4), 485-499. <https://doi.org/10.15317/Scitech.2017.107>
- Al Bahri, M., Calvo, L., Gilarranz, M. A., & Rodriguez, J. J. (2012). Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. *Chemical Engineering Journal*, 203, 348-356. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.053>
- Alauddin, Z. A. B. Z., Lahijani, P., Mohammadi, M., & Mohamed, A. R. (2010). Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9), 2852-2862. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.026>
- Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619-1640. <https://doi.org/10.1021/ie0207919>
- ASTM E872-82 (2006). Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels. New York: ASTM International.
- ASTM Standard D1762-84 (2008). Chemical Analysis of Wood Charcoal, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2007.
- ASTM Standard D3172 (1997). Standard practice for proximate analysis of coal and coke. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM Standard E1755-01 (2007). Standard test method for ash in biomass. New York: ASTM International.
- ASTM Standard D3173 (1996). Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Baiamonte, G., De Pasquale, C., Marsala, V., Cimò, G., Alonzo, G., Crescimanno, G., & Conte, P. (2015). Structure alteration of a sandy-clay soil by biochar amendments. *Journal of Soils and Sediments*, 15(4), 816-824. <https://doi.org/10.1007/s11368-014-0960-y>
- Basu, P. (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Academic Press.

- Bird, M. I., Wurster, C. M., de Paula Silva, P. H., Bass, A. M., & de Nys, R. (2011). Algal biochar – production and properties. *Bioresource Technology*, 102(2), 1886-1891. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.106>
- Bridgwater, A. V., & Peacocke, G. V. C. (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(1), 1-73. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6)
- Broido, A. (1969). A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 7(10), 1761-1773. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.160071012>
- Bruun, E. W., Hauggaard-Nielsen, H., Ibrahim, N., Egsgaard, H., Ambus, P., Jensen, P. A., & Dam-Johansen, K. (2011). Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. *Biomass and Bioenergy*, 35(3), 1182-1189. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.008>
- Bu, Q., Lei, H., Zacher, A. H., Wang, L., Ren, S., Liang, J., Wei, Y., Liu, Y., Tang, J., Zhang, Q., & Ruan, R. (2012). A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, 124, 470-477. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.089>
- Cao, Q., Huang, Z., Liu, S., & Wu, Y. (2019). Potential of Punica granatum biochar to adsorb Cu(II) in soil. *Scientific Reports*, 9(1), Article 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46983-2>
- Cha, J. S., Park, S. H., Jung, S.-C., Ryu, C., Jeon, J.-K., Shin, M.-C., & Park, Y.-K. (2016). Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>
- Chen, Z., Yeo, C. K., Lee, B. S., Lau, C. T., & Jin, Y. (2018). Evolutionary multi-objective optimization based ensemble autoencoders for image outlier detection. *Neurocomputing*, 309, 192-200. <https://doi.org/10.1016/j.neucom.2018.05.012>
- Cheng, C.-H., Lehmann, J., & Engelhard, M. H. (2008). Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(6), 1598-1610. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.01.010>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>
- Cornelissen, G., Pandit, N. R., Taylor, P., Pandit, B. H., Sparrevik, M., & Schmidt, H. P. (2016). Emissions and char quality of flame-curtain “Kon Tiki” kilns for farmer-scale charcoal/biochar production. *Plos One*, 11(5), e0154617. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0154617>

- Creamer, A. E., Gao, B., & Zhang, M. (2014). Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood. *Chemical Engineering Journal*, 249, 174-179. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.105>
- de Jongh, W. A., Carrier, M., & Knoetze, J. H. (Hansie). (2011). Vacuum pyrolysis of intruder plant biomasses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1), 184-193. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.05.015>
- De Meyer, A., Poesen, J., Isabirye, M., Deckers, J., & Raes, D. (2011). Soil erosion rates in tropical villages: A case study from Lake Victoria Basin, Uganda. *Catena*, 84(3), 89-98. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2010.10.001>
- Demirbas, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 243-248. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.003>
- Demirbaş, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42(11), 1357-1378. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0)
- Fahmy, T. Y. A., Fahmy, Y., Mobarak, F., El-Sakhawy, M., & Abou-Zeid, R. E. (2020). Biomass pyrolysis: Past, present, and future. *Environment, Development and Sustainability*, 22(1), 17-32. <https://doi.org/10.1007/s10668-018-0200-5>
- Downie, A., Crosky, A., & Munroe, P. (2012). Physical properties of biochar. In *Biochar for Environmental Management*. (pp. 45-64)
- Ferrara, F., Orsini, A., Plaisant, A., & Pettinau, A. (2014). Pyrolysis of coal, biomass and their blends: Performance assessment by thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 171, 433-441. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.104>
- Foong, S. Y., Liew, R. K., Yang, Y., Cheng, Y. W., Yek, P. N. Y., Wan Mahari, W. A., Lee, X. Y., Han, C. S., Vo, D.-V. N., Van Le, Q., Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., Sonne, C., Peng, W., & Lam, S. S. (2020). Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions. *Chemical Engineering Journal*, 389, 124401. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124401>
- Garrett, D. E., & Mallan, G. M. (1979). Pyrolysis process for solid wastes (United States Patent US4153514A). <https://patents.google.com/patent/US4153514A/en> (Son erişim tarihi: 12 Mart 2024)
- Ghani, W. A. W. A. K., Mohd, A., da Silva, G., Bachmann, R. T., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U., & Al-Muhtaseb, A. H. (2013). Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization. *Industrial Crops and Products*, 44, 18-24. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.017>

- Günel, E., & Erdem, H. (2018). Biyokömür; tanımı, kullanımı ve tarım topraklarındaki etkileri. *Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 15(2), 87-93. <https://doi.org/10.25308/aduziraat.405858>
- Gürbüz, O. A. (2015). *Endüstriyel Atık Yağların Geri Dönüşüm Yöntemleri*. Aksaray Üniversitesi Yayınları.
- Hagemann, N., Spokas, K., Schmidt, H.-P., Kägi, R., Böhrer, M. A., & Bucheli, T. D. (2018). Activated carbon, biochar and charcoal: linkages and synergies across pyrogenic carbon's ABCs. *Water*, 10(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/w10020182>
- Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., & Ashwath, N. (2012). Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review. *Energies*, 5(12), Article 12. <https://doi.org/10.3390/en5124952>
- Jianping, Z. (1999). Soil erosion in Guizhou province of China: A case study in Bijie prefecture. *Soil Use and Management*, 15(1), 68-70. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.1999.tb00067.x>
- Jia, Z., Li, Z., Ni, T., & Li, S. (2017). Adsorption of low-cost absorption materials based on biomass (*Cortaderia selloana* flower spikes) for dye removal: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 285-292.
- Kahraman, H. T., & Pehlivan, E. (2017). Cr⁶⁺ removal using oleaster (*Elaeagnus*) seed and cherry (*Prunus avium*) stone biochar. *Powder Technology*, 306, 61-67. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.10.050>
- Kaltschmitt, M. (2019). *Energy from Organic Materials (Biomass): A Volume in the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, Second Edition*. Springer New York.
- Kammann, C. I., Schmidt, H.-P., Messerschmidt, N., Linsel, S., Steffens, D., Müller, C., Koyro, H.-W., Conte, P., & Joseph, S. (2015). Plant growth improvement mediated by nitrate capture in co-composted biochar. *Scientific Reports*, 5(1), 11080. <https://doi.org/10.1038/srep11080>
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Kawamoto, H. (2017). Lignin pyrolysis reactions. *Journal of Wood Science*, 63(2), 117-132. <https://doi.org/10.1007/s10086-016-1606-z>
- Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R., Ottner, F., Liedtke, V., Schwanninger, M., Gerzabek, M. H., & Soja, G. (2012). Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on

- biochar properties. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 990-1000. <https://doi.org/10.2134/JEQ2011.0070>
- Kong, J., & Yu, S. (2007). Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures. *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*, 39(8), 549-559. <https://doi.org/10.1111/j.1745-7270.2007.00320.x>
- Kutchko, B., & Kim, A. (2006). Fly ash characterization by SEM–EDS. *Fuel*, 85(17-18), 2537-2544. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.05.016>
- Lam, S. S., Liew, R. K., Cheng, C. K., & Chase, H. A. (2015). Catalytic microwave pyrolysis of waste engine oil using metallic pyrolysis char. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, 601-617. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.014>
- Lam, S. S., Wan Mahari, W. A., Jusoh, A., Chong, C. T., Lee, C. L., & Chase, H. A. (2017a). Pyrolysis using microwave absorbents as reaction bed: An improved approach to transform used frying oil into biofuel product with desirable properties. *Journal of Cleaner Production*, 147, 263-272. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.085>
- Lam, S. S., Liew, R. K., Wong, Y. M., Yek, P. N. Y., Ma, N. L., Lee, C. L., & Chase, H. A. (2017b). Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent. *Journal of Cleaner Production*, 162, 1376-1387. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.131>
- Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812-1836. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022>
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., & Lu, Q. (2004). Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, 85(8), 1201-1211. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.11.043>
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J. O., Thies, J., Luizão, F. J., Petersen, J., & Neves, E. G. (2006). Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70(5), 1719-1730. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0383>
- Liew, R. K., Nam, W. L., Chong, M. Y., Phang, X. Y., Su, M. H., Yek, P. N. Y., Ma, N. L., Cheng, C. K., Chong, C. T., & Lam, S. S. (2018a). Oil palm waste: An abundant and promising feedstock for microwave pyrolysis conversion into good quality biochar with potential multi-applications. *Process Safety and Environmental Protection*, 115, 57-69. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.10.005>
- Liew, R. K., Azwar, E., Yek, P. N. Y., Lim, X. Y., Cheng, C. K., Ng, J.-H., Jusoh, A., Lam, W. H., Ibrahim, M. D., Ma, N. L., & Lam, S. S. (2018b). Microwave pyrolysis with KOH/NaOH mixture activation: A new approach to produce

micro-mesoporous activated carbon for textile dye adsorption. *Bioresource Technology*, 266, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.051>

- Liew, R. K., Chong, M. Y., Osazuwa, O. U., Nam, W. L., Phang, X. Y., Su, M. H., Cheng, C. K., Chong, C. T., & Lam, S. S. (2018c). Production of activated carbon as catalyst support by microwave pyrolysis of palm kernel shell: A comparative study of chemical versus physical activation. *Research on Chemical Intermediates*, 44(6), 3849-3865. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3388-y>
- Lin, Y., Munroe, P., Joseph, S., Henderson, R., & Ziolkowski, A. (2012). Water extractable organic carbon in untreated and chemical treated biochars. *Chemosphere*, 87(2), 151-157. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.007>
- Lopicic, Z., Antanaskovic, A., Sostaric, T., Adamovic, V., Orlic, M., Milojkovic, J., & Milivojevic, M. (2023). Improvement of energy properties of lignocellulosic waste by thermochemical conversion into biochar. *Hemijaska Industrija*, 77(2), 147-153. <https://doi.org/10.2298/HEMIND221222013L>
- Lopičić, Z., Antanasković, A., Šoštarić, T., Adamović, V., Orlić, M., Petrović, J., & Avdalović, J. (2022). Biochar as efficient tool for soil ammendment. In *XIV Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska*, 257, 252.
- Lua, A. C., & Yang, T. (2005). Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(2), 505-513. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.063>
- Ludlow-Palafox, C., & Chase, H. A. (2001). Microwave-induced pyrolysis of plastic wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(22), 4749-4756. <https://doi.org/10.1021/ie010202j>
- Luisa, A., Rocha, F., De Andrade Feitosa, B., De Souza Carolino, A., Zico De Aguiar Nunes, R., Matias, C., Macalia, A., Araújo Da Silva, K., Dias, C. O., Michielon, 179 De Souza, S., Campelo, P. H., De, J., Bezerra, A., & Sanches, E. A. (2023). Extraction and modification of cellulose microfibers derived from biomass of the amazon ochroma pyramidale fruit. *Micro*, 3(3), 653-670.
- Ma, X., Zhou, B., Budai, A., Jeng, A., Hao, X., Wei, D., Zhang, Y., & Rasse, D. (2016). Study of biochar properties by scanning electron microscope – energy dispersive X-Ray spectroscopy (SEM-EDX). *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 47(5), 593-601. <https://doi.org/10.1080/00103624.2016.1146742>
- Memici, M., & Ekinci, K. (2020). Pyrolysis of tomato harvest waste as a function of temperature and duration: Characteristics, production energy, and carbon dioxide emission in field conditions. *Soil and Tillage Research*, 202, 104652. <https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104652>

- Meyer, S., Genesio, L., Vogel, I., Schmidt, H.-P., Soja, G., Someus, E., Shackley, S., Verheijen, F. G. A., & Glaser, B. (2017). Biochar standardization and legislation harmonization. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 25(2), 175-191. <https://doi.org/10.3846/16486897.2016.1254640>
- Morales, S., Miranda, R., Bustos, D., Cazares, T., & Tran, H. (2014). Solar biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemical commodities. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109, 65-78. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.07.012>
- Morf, P., Hasler, P., & Nussbaumer, T. (2002). Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel*, 81(7), 843-853. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00216-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00216-2)
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., & Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2), 578-597. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>
- Nam, W. L., Phang, X. Y., Su, M. H., Liew, R. K., Ma, N. L., Rosli, M. H. N. B., & Lam, S. S. (2018). Production of bio-fertilizer from microwave vacuum pyrolysis of palm kernel shell for cultivation of Oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*). *Science of The Total Environment*, 624, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.108>
- Rousset, P., Macedo, L., Commandré, J. M., & Moreira, A. (2012). Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 86-91. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.009>
- Saygılı, H. (2017). Yeni bir hammaddeden üretilmiş karbonlu malzemenin yapısal, morfolojik ve gözenek özellikleri üzerine çalışmalar. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 8(1), 245-252.
- Shen, J., Wang, X.-S., Garcia-Perez, M., Maurant, D., Rhodes, M. J., & Li, C.-Z. (2009). Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. *Fuel*, 88(10), 1810-1817. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.05.001>
- Šoštarić, T., Kolašinac, S., Lopičić, Z., Antanasković, A., Adamović, V., Avdalović, J., & Bugarčić, M. (2023). Characterization of raw peach stones and its biochar by SEM, FTIR and Raman spectroscopy. In *5th Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe MME SEE 2023*. (pp. 237-241)
- Sungur, B., & Topaloğlu, B. (2018). Odun-kömür karışımlarından üretilen pelet yakıtların özelliklerinin incelenmesi/investigation of properties of pellet fuels produced from wood-coal mixtures. In *SETSCI-Conference Proceedings*. (pp. 1025-1028)

- Sümer, S. K., Kavdır, Y., & Çiçek, G. (2016). Türkiye’de tarımsal ve hayvansal atıklardan biyokömür üretim potansiyelinin belirlenmesi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, 19(4), 379-387.
- Şimşek, O. (2022). *Bazı Siklobütan Bileşiklerin X-ışını Kırınımı ve Spektroskopik Yöntemler Kullanılarak DeneySEL ve Teorik Olarak İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü)
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>
- Uysal, T., Duman, G., Onal, Y., Yasa, I., & Yanik, J. (2014). Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 47-55. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.017>
- Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., & Dewil, R. (2010). Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy*, 35(1), 232-242. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.04.019>
- Wang, S., Guo, X., Wang, K., & Luo, Z. (2011). Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1), 183-189. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.006>
- Wang, W., Ma, X., Sun, J., Chen, J., Zhang, J., Wang, Y., Wang, J., & Zhang, H. (2019). Adsorption of enrofloxacin on acid/alkali-modified corn stalk biochar. *Spectroscopy Letters*, 52(7), 367-375. <https://doi.org/10.1080/00387010.2019.1648296>
- Wang, Z., McDonald, A. G., Westerhof, R. J. M., Kersten, S. R. A., Cuba-Torres, C. M., Ha, S., Pecha, B., & Garcia-Perez, M. (2013). Effect of cellulose crystallinity on the formation of a liquid intermediate and on product distribution during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 56-66. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.017>
- Xia, L., Chen, W., Lu, B., Wang, S., Xiao, L., Liu, B., Yang, H., Huang, C.-L., Wang, H., Yang, Y., Lin, L., Zhu, X., Chen, W.-Q., Yan, X., Zhuang, M., Kung, C.-C., Zhu, Y.-G., & Yang, Y. (2023). Climate mitigation potential of sustainable biochar production in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 175, 113145. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113145>
- Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Varjani, S., & Saravanan, A. (2020). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports*, 28, e00570. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>

- Zanzi, R., Sjöström, K., & Björnbom, E. (1996). Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. *Fuel*, 75(5), 545-550.
- Zeng, K., Gauthier, D., Soria, J., Mazza, G., & Flamant, G. (2017). Solar pyrolysis of carbonaceous feedstocks: A review. *Solar Energy*, 156, 73-92. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.05.033>
- Zhang, J., Liu, J., & Liu, R. (2015). Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. *Bioresource Technology*, 176, 288-291. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.011>



ÖZGEÇMİŞ

