

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

ATIKLARDAN BİYOKÖMÜR ELDESİ

Ezgi ERDOĞAN

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Jale YANIK

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 615.01.00

Sunuş Tarihi : 19.02.2015

Bornova-İZMİR

2015

Ezgi ERDOĞAN tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “Atıklardan Biyokömür Eldesi” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 19.02.2015 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Jale YANIK

Raportör Üye : Prof. Dr. Nuri AZBAR

Üye : Doç. Dr. Suat UÇAR

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

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

19 / 02 / 2015

Ezgi ERDOĞAN

ÖZET**ATIKLARDAN BİYOKÖMÜR ELDESİ**

ERDOĞAN, Ezgi

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Jale YANIK

Şubat, 2015, 48 sayfa

Bu çalışmada torrefaction yöntemi ile zeytin ağacı budama atıklarının, asma budaklarının, mısır sapının ve etlik tavuk pisliğinin farklı sıcaklıklarda biyokömür haline getirilerek yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Torrefaction çalışmaları, 250 °C, 300 °C ve 350 °C reaksiyon sıcaklıklarında ve 30 dakika reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada biyokömürlerin yakıt karakteristiğinin anlaşılması için elementel analiz, termogravimetrik analiz, FT-IR analizi ve PAH analizi yapılmıştır. Sıcaklık artışıyla birlikte yakıt karakteristiği açısından linyit yapısında biyokömürler elde edilmiştir. Çalışılan koşullarda %32 – 78 aralığında kütlece verim elde edilirken, ürünlerin ısı değerleri 20 - 28 MJ/kg arasında değişim göstermekte olup linyite göre daha kaliteli bir ürün elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Torrefaction, biyokütle, biyokömür

ABSTRACT

PRODUCTION OF BIOCHAR FROM WASTES

ERDOĞAN, Ezgi

MSc in Environmental Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Jale YANIK

February, 2015, 48 pages

In this study, broiler chicken manure, vine stalk, corn stalk, olive leaf and stalk was treated by torrefaction method for the production of biochar which was used as a fuel. For this purpose, the torrefaction of biomass was carried out at different temperatures (250, 300 and 350 °C) and at reaction time (30 minute). In this study, the biochars were analyzed for elemental composition, thermal degradation characteristic, organic and PAH content. The temperature was the significant factor affecting the yield and characteristics of biochar. Higher temperatures increased the biochar's carbon content but reduced its mass yield and energy yield. Over the range of temperature employed here, approximately 32–78% of the starting feedstock mass was recovered as biochar. The energy contents per weight of the biochars were from 20 to 28 MJ/kg which are more than that of lignite and close to that of typical bituminous coals.

Keywords: Torrefaction, biomass, biochar

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konumun belirlenmesinde ve tüm lisansüstü eğitimim sırasında desteklerini ve yardımlarını hiç esirgemeyen ve değerli fikirleri ile beni yönlendiren değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Jale YANIK'a (Ege Üniversitesi) teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarını Almanya'da da yürütebilme imkanı sağlaması ve desteklerinden dolayı danışman hocama ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı başkanı hocam sayın Prof. Dr. Nuri AZBAR'a (Ege Üniversitesi); tez çalışmalarına katkı sağlayacak her türlü maddi ve manevi yardım ile desteklerini esirgemeyen değerli Dr. Jan MUMME'ye ve APECS araştırma grubuna (Leibniz Institute for Agricultural Engineering, Potsdam/Almanya) her türlü fikir ve desteklerinden dolayı teşekkürleri sunarım.

Tez çalışmalarım konusundaki destek ve yardımlarından dolayı tüm laboratuvar arkadaşlarıma ve de özellikle Buse ATİLA ve Aslı TOPTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım. Tüm öğrenim hayatım ve yüksek lisans çalışmaları sırasında desteğini maddi ve manevi esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Ezgi ERDOĞAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxii
1.GİRİŞ	1
1.1 Biyokütle.....	2
1.2 Bitkisel biyokütle kaynakları	3
1.2.1 Selüloz.....	4
1.2.2 Hemiselüloz	5
1.2.3 Lignin	5
1.2.4 Organik ekstraktif ürünler	6
1.3 Hayvansal biyokütle kaynakları.....	6
1.4 Biyokütle enerji dönüştürme teknolojileri	7
1.4.1Yakma	8
1.4.2 Gazlaştırma	9

İÇİNDEKİLER (devam)

1.4.3 Piroliz.....	10
1.4.4 Torrefaction.....	12
1.4.5 Hidrotermal karbonlaştırma	14
1.4.4 Hidrotermal sıvılaştırma	15
1.4.5 Hidrotermal gazlaştırma.....	15
1.5 Torrefaction yönteminin ekonomik açıdan değerlendirilmesi	16
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1 Deneyleerde kullanılan malzemeler	21
3.2 Yöntemler	21
3.2.1Düşük sıcaklık kuru piroliz(Torrefaction) deneyleri	21
3.2.2 Elementel analiz.....	22
3.2.3 Lignin, selüloz, hemiselüloz ve ekstraktif tayini	22
3.2.3.1Ekstraktif tayini.....	22
3.2.3.2 Hemiselüloz tayini	23
3.2.3.3 Lignin tayini.....	23
3.2.3.4 Selüloz tayini	23
3.2.4 Kül miktarı tayini.....	24

İÇİNDEKİLER (devam)

3.2.5 Uçucu madde miktarı tayini	24
3.2.6 Termogravimetrik analiz (TGA)	24
3.2.7 Polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) analizi	24
3.2.8 Enerji yoğunluğu ve verimi hesaplaması	25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1 Biyokömür kütle ve enerji verimi	27
4.2 Biyokömürlerin elementel analizi	28
4.3 Termogravimetrik analiz (TGA)	30
4.4 Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi	33
4.5 Polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) analizi	38
5. SONUÇ	39
KAYNAKLAR DİZİNİ	41
ÖZGEÇMİŞ	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Selülozun yapısı	4
1.2 Lignini oluşturan yapılar	6
1.3 Biyoyakıt çeşitleri	7
4.1 Biyokömür kütle verimleri.....	27
4.2 van Krevelen diyagramı	30
4.3 Zeytin ağacı budama atıklarının TG/DTG profili.....	31
4.4 Asma budaklarının TG/DTG profili	31
4.5 Mısır sapının TG/DTG profili.....	32
4.6 Etlik tavuk pisliğinin TG/DTG profili	32
4.7 Zeytin ağacı budama atıklarının FT-IR spektrumları	34
4.8 300 °C’de zeytin ağacı budama atıklarından elde edilen biyokömürlerin FT-IR spektrumları	34
4.9 Asma budaklarının FT-IR spektrumları.....	35
4.10 300 °C’de asma budaklarından elde edilen biyokömürlerin FT-IR spektrumları	35
4.11 Mısır sapının FT-IR spektrumları	36
4.12 300 °C’de mısır sapından elde edilen biyokömürlerin FT-IR spektrumları	36

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

4.13 Etlik tavuk pisliğinin FT-IR spektrumları.....	37
4.14 300 °C'de etlik tavuk pisliğinden elde edilen biyokömürlerin FT-IR spektrumları	37

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

1.1	Biyokütle kömür yakma sistemleri için yakıt özellikleri	13
3.1	Hammaddelerin bazı özellikleri	21
3.2	Deney planı	22
4.1	Biyokömürlerin yakıt karakteristiği	28
4.2	Biyokömürlerin bazı özellikleri	29
4.3	Biyokömürlerin PAH analizi	38

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
<i>GJ</i>	Gigajoule
<i>kJ</i>	Kilojoule
<i>MJ</i>	Megajoule
<i>mg</i>	Miligram
<i>g</i>	Gram
<i>kg</i>	Kilogram
<i>ml</i>	Mililitre
<i>L</i>	Litre
<i>cm</i>	Santimetre
<i>sn.</i>	Saniye
<i>dk.</i>	Dakika
<i>sa.</i>	Saat

Kısaltmalar

FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
TGA	Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ

Enerji, günümüzde insan hayatının vazgeçilmez bir parçası ve dünyadaki sürdürülebilir kalkınma çabalarının en önemli araçlarından biridir. Gelişen sanayi ve artan nüfus, büyük bir ivme ile enerji ihtiyacını arttırmış, bu durum enerji kaynaklı çevre kirliliğinin de aynı oranda artmasına neden olmuştur (Kadıoğlu ve Telliöglu,1996).

Dünyamızda enerji elde etmek için kullanılan kaynaklar çeşitlilik göstermektedir. Enerji kaynakları çeşitlendirilse de bugün kullandığımız enerjinin büyük bir çoğunluğu petrol (%33,1), kömür (%30,3), doğal gaz (%23,7) gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir (Koç ve Şenel, 2013).

Fosil yakıtlar çevre açısından oldukça önemli sorunlar yaratan kaynaklardır. Fosil yakıt kullanımının sera gazı emisyonu, hava kirliliği, asit yağmurları gibi etmenler üzerinde olan ekolojik dezavantajları ciddi şekilde göze çarpmaktadır. Fosil yakıtlar yakıldığında atmosfere yayılan karbon dioksit, kükürt dioksit, azot oksit, toz ve kurum yakın çevreyi kirletip ölümlere yol açarken, karbon dioksit ve benzeri sera gazları ise küresel iklim değişikliğine yol açmakta ve tüm dünya ülkelerinde yaşamı tehdit etmektedir (Soetaert and Vandamme, 2008).

Dünya, küresel ısınmayla mücadele, enerji açığını kapatmak, çevre problemlerinin çözümü ve sürdürülebilir kalkınma için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmektedir. Günümüzde artık tüm ülkelerin, küresel ısınmayla mücadele ettiği, enerji açığını kapatmak için, çevre problemlerinin çözümü ve sürdürülebilir kalkınma açısından yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimi artmıştır. Tarımsal potansiyelleri fazla olan ülkeler, biyokütle ürünü olan biyogaz, biyodizel ve biyoetanola fırsat yaratmaktadır (Demir, 2014).

Gelişmekte olan ve her geçen gün enerji talebi artan Türkiye, enerji talebinin yaklaşık % 72'sini ithal kaynaklardan karşılamaktadır. Bunun yanı sıra, elektrik enerjisinin % 70'i çevre kirliliğine yol açan fosil yakıtlardan elde

edilmektedir. Türkiye tüm bu gerçekler ışığında uluslararası anlaşmalara uymakla birlikte her şeyden önce ekonomik büyümesini, sektörel kalkınma politikalarında çevre boyutunun gözetildiği sürdürülebilir kalkınma anlayışı çerçevesinde gerçekleştirmelidir.

Türkiye'nin biyokütle kaynakları, tarım, orman, organik şehir atıkları, hayvansal atıklardan oluşmaktadır. Türkiye'de oluşan kullanılabilir atık miktarı tarla ürünleri olarak yaklaşık 11 milyon ton, bahçe ürünleri olarak 3 milyon tondur (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2014). Türkiye'nin kullanılabilir biyoenerji potansiyeli yaklaşık olarak 17 MTep (milyon ton eşdeğer petrol) olup odun ve orman artıklarından enerji üretim potansiyeli yaklaşık 7 MTep tahmin edilmektedir. Orman artıkları, Türkiye'nin enerji üretiminin yaklaşık 2 MTep'ini karşılama potansiyeline sahiptir (Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı, 2012).

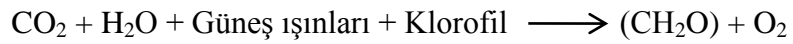
1.1. Biyokütle

Biyokütle, biyolojik kökenli fosil olmayan organik madde kitesidir. Biyokütle kaynaklarına örnek olarak; ağaçları, mısır, buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkileri otları, yosunları, denizdeki algleri, atık meyve ve sebzeler gibi tüm organik çöpleri, gübre ve sanayi atıklarını vermek mümkündür. Ana bileşenleri karbohidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm organik maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanır.

Günümüzde biyokütle birçok alanda kullanılmaktadır. Dünyanın çoğalan nüfusu ve sanayileşmesi ile giderek artan enerji gereksinimi sonucunda çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak enerji gereksinimini sağlayabilecek kaynaklardan belki de en önemlisi biyokütle enerjisidir. Biyokütle, tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir.

Petrol, kömür, doğal gaz gibi tükenmekte olan enerji kaynaklarının kısıtlı olması, ayrıca bunların çevre kirliliği oluşturması nedeni ile biyokütle kullanımı enerji sorununu çözmek için giderek önem kazanmaktadır. Ayrıca, biyokütle içinde fosil yakıtlarda bulunan karsinojen madde ve kükürt olmadığı için çevreye zararı son derece azdır. Bütün bunların da ötesinde, güneş var olduğu sürece, biyokütle de tükenmez bir enerji kaynağı olarak var olacaktır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008).

Biyokütle, enerjisini güneşten elde eder. Bitkiler güneş enerjisini yaprak ve köklerinde depo eder. Depolanan bu enerjiyi ise bizler, yaşamak için gerekli olan enerjiyi elde etmek amacıyla bitkileri yemek suretiyle, ısınma amaçlı yakarak, çeşitli dönüştürme işlemleriyle gaz ve sıvı yakıtlara dönüştürerek kullanmaktayız. Biyokütle, ışık enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren fotosentez olarak adlandırılan bir metabolik süreç ile üretilir. Bu metabolik süreçte atmosferik karbon, biyokütle içerisinde karbondioksit katılır. Fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan organik maddeler sentezlenirken tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijeni de atmosfere verirler. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre karbondioksit salınımı açısından korunmuş olur (Kheshgi et al., 2000).



1.2 Bitkisel biyokütle kaynakları

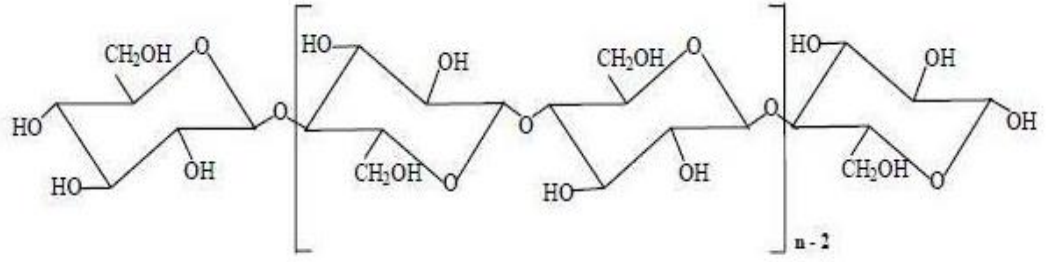
Bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynakları olarak tanımlanmaktadır. Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünlerini, bazı su otlarını, algleri, buğday, arpa, çavdar, şeker pancarı gibi C₃ bitkilerini, şeker ve nişasta ihtiva eden bitkileri (şeker pancarı, patates vb.), yağlı tohumlu bitkileri (kanola, aspir, ayçiçeği, soya vb.) ve enerji (C₄) bitkilerini örnek verebiliriz (Akdağ, 2007).

Bitkisel kaynaklı biyokütle tipik olarak gıda olarak tüketilmeye müsait olmayan bitki materyallerinden oluşur. Biyokütle temel polisakkarit olarak selüloz, hemiselüloz, fenolik bir polimer olan ve aynı zamanda bitkiye yapısal sağlamlık kazandıran lignin ve ekstraktif maddelerden meydana gelmektedir. Bitkisel kaynaklı biyokütle lignoselülozik bir yapıya sahiptir. Tipik olarak biyokütle %40-60 selüloz, %20-40 hemiselüloz ve %10-25 lignin içermektedir. Ayrıca içerisinde bulunan diğer maddeler (ekstraktifler) ise organik çözeltiler ya da suda çözünebilen maddelerdir. Bunlar bitkisel kaynaklı biyokütlenin çok küçük bir parçasını oluşturmaktadır (%1-5) (Sluiter et al., 2010).

1.2.1 Selüloz

Selüloz, çok sayıda glikoz monomerinden oluşan bir doğal polimerdir. Selülozdaki moleküler bağlar katı, yüksek derecede kararlı ve kimyasal ajanlara karşı dirençli lineer zincirler oluşturur. Selüloz, glukoz ünitelerinin β -1,4 bağları ile bağlanması sonucu oluşmuş bir homopolimerdir. Selüloz zincirlerinin birbirine bağlanması hidrojen bağları ve Van Der Waals etkileşimleriyle gerçekleşmektedir. Bu bağlanmaların sonucunda selülozun kristalin yapısı meydana gelmektedir.

Selüloz molekülünün büyüklüğü (polimerizasyon derecesi) bitki hücresinin duvarında bulunan ikincil duvarda her molekülde 500'den daha az glukoz biriminin bulunmasına bağlı olarak değişir. Selülozun lif yapısı, odunun sağlamlığını arttırmakta ve kuru odunun % 40-50' sini oluşturmaktadır. Selüloz, alt birimlerine 240-250 °C civarında bozunmaktadır (Wisconsin and Iorefini,2014). Selülozun yapısı Şekil 1.1'de gösterilmiştir (Krässig, 1993).



Şekil 1.1 Selülozun yapısı

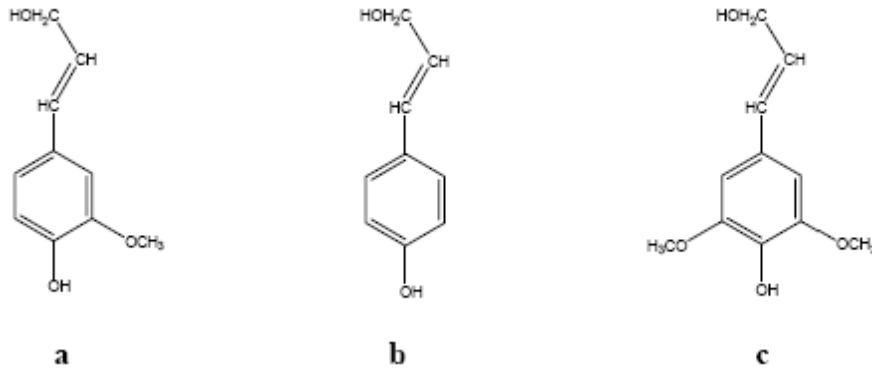
1.2.2 Hemiselüloz

Hemiselüloz; pentoz (ksiloz, arabinoz), heksoz (mannoz, glukoz, galaktoz) ve diğer şeker moleküllerinden oluşan heterojen bir polimerdir. Selülozun aksine hemiselüloz kimyasal olarak homojen değildir. Hemiselüloz, selüloz fibrilleriyle hidrojen bağları oluşturur. Sert odunlarda bulunan hemiselülozlar bol miktarda ksilan içerirken, yumuşak odunlarda bulunan hemiselülozlar ise daha çok glukomannan içermektedir. Üç ana bileşen arasında ısıya en duyarlı olanı hemiselülozlardır ve 200-260 °C arasında bozunurlar. Selüloza göre daha uçucu olduğundan bozunması sonucu oluşan katı ürün ve katran miktarı daha düşüktür (McMillan, 1993).

1.2.3 Lignin

Lignin, bitkilerdeki odunsu dokularda yer alan temel yapısal bileşenlerden bir tanesidir. Birçok bitki yapısal olarak sertliği arttırmak için odunun ağırlığının %30- 40'ı kadar lignine sahiptir. Lignin bol miktarda çapraz bağa sahiptir ve kimyasal parçalanmaya oldukça dirençlidir. Bununla birlikte, heterojen bir yapıya sahip olduğu da bilinmektedir. Bu heterojen yapı fenil propanoid birimlerin (aromatik halka + 3 karbonlu alkil zinciri) çeşitli karbon-karbon bağlarıyla bağlanmasından oluşmaktadır (Bugg, 2004).

Ligninin bozunması 280 °C’de başlar, 350-450 °C arasında en yüksek hıza ulaşır ve 450-500 °C’ ye kadar devam eder (Dinesh et al., 2006). Ligninin kimyasal yapısını incelediğimizde birbirine yakın üç aromatik bileşikten meydana geldiğini görürüz. Bu maddeler koniferil alkol, sinapil alkol ve *p*kumaril alkoldür. Ligninin birimleri Şekil 1.2’de gösterilmiştir (Valenzuela et al., 2006).



Şekil 1.2 Lignini oluşturan yapılar a) koniferil alkol; b) *p*-kumaril alkol; c) sinapil alkol

1.2.4 Organik ekstraktif ürünler

Bu maddeler polar ve apolar çözücülerle biyokütlenin ekstraksiyonu sonucunda elde edilen, yağlar, parafinler, proteinler, fenolikler ve reçineler gibi organik bileşiklerdir (Dinesh et al., 2006).

1.3 Hayvansal biyokütle kaynakları

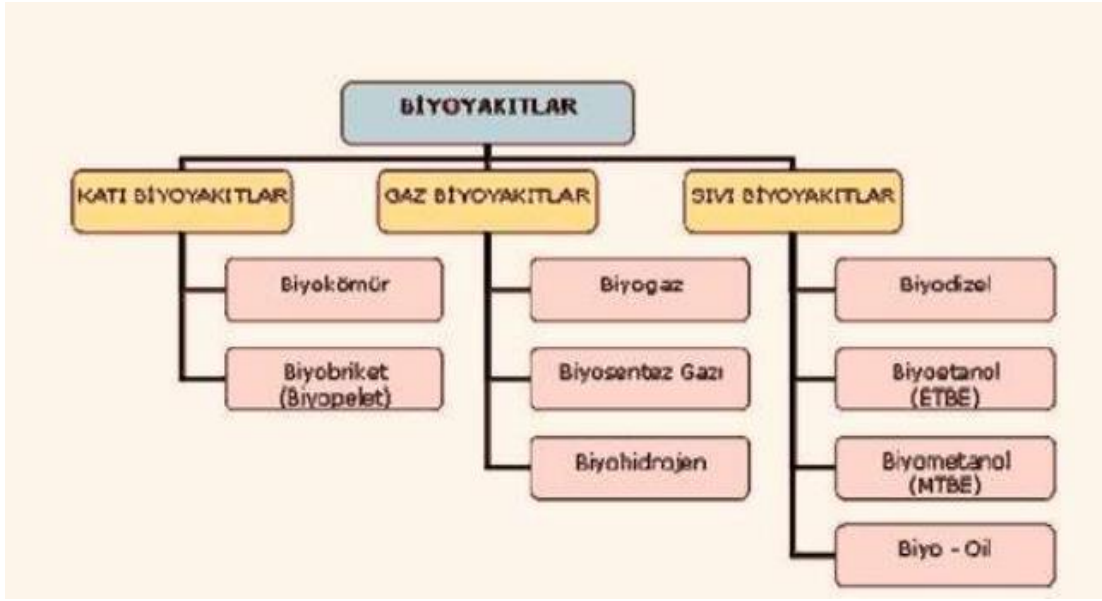
Hayvancılık işletmelerinin ortaya çıkardığı kirlilik kaynakları, endüstriyel ve kentsel kirlilik kaynaklarından farklı olarak noktasal kirlilik kaynakları olmayıp daha geniş alanlara yayılmış olması, bu kaynakların neden olduğu su kirliliğinin boyutlarının bilinmesini daha da güç kılmaktadır. Dağınık kirlilik kaynakları olarak nitelendirilen gübreler, hayvansal atıklar vb. yüzey sularına veya yer altı sularına ulaşarak su kaynaklarının kalitesini bozmakta ve kullanılamaz duruma getirmektedir (Karaman, 2006).

Ülkemizde tarımsal üretimin yanı sıra hayvancılık da önemli bir yer tutmaktadır. Hayvan yetiştiriciliğinin büyük bölümünü inek, koyun ve kümes hayvanları oluşturmaktadır. Hayvan yetiştiriciliğinden sağlanan atıkların modern biyokütle teknolojileri kullanılarak enerjiye dönüştürülmesi söz konusudur. Tavukçuluk endüstrisinin bir yan ürünü olan tavuk gübresi, sindirilmeyen yemler ve vücut artıklarından ibaret idrar ile karışık hayvan dışkısını ifade etmektedir.

Tavuk gübresinin bugün enerji kaynağı olarak kullanılması mümkündür. Türkiye’de kırsal kesimde büyükbaş hayvan gübreleri uzun süredir tezek şeklinde yakıt olarak kullanılmaktadır. Tavuk gübreleri ise bazı ülkelerde bunlardan elde edilen metan gazı veya biyogaz nedeniyle enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır (Şahin ve Altunal, 2008).

1.4 Biyokütle enerji dönüştürme teknolojileri

Biyokütleden ısı enerjisi veya elektrik üretmek amacıyla yakıt olarak yararlanılabilir. Biyokütlenin enerji olarak değerlendirilmesinde ise; katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek için çeşitli teknolojiler kullanılır. Biyokütleden elde edilen biyoyakıtlar, fosil yakıtlarla birlikte karıştırılarak da kullanılabilirler. Gaz biyoyakıtlar; biyohidrojen, biyogaz, singaz denilen sentetik gazlar, katı biyoyakıtlar; odun kömürü, biyokömür, biyopelet, biyobriket, sıvı biyoyakıtlar ise; biyoetanol, biyodizel, biyometanol, biyodimetileter, biyoiltersiyerbutileter ve bitkisel yağlar olarak anılmaktadır. Biyoyakıtların şematik olarak sınıflandırılması Şekil 1.3’te gösterilmektedir (Ar, 2008).



Şekil 1.3 Biyoyakıt çeşitleri

Biyokütle kaynakları genellikle homojen olmayan bir yapıda, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunluklu, düşük ısıl değerlidir. Bu özellikler yakıt kalitesine olumsuz etki etmektedir. Biyokütlenin bu olumsuz özellikleri fiziksel süreçler ve dönüşüm teknolojileri ile ortadan kaldırılabilir. Biyokütle kaynağına uygulanan çeşitli dönüşüm teknolojileriyle, fosil yakıtların yerine kullanılacak daha kullanışlı ve yüksek ısıl değerli katı, sıvı ve gaz yakıtlar ile kimya endüstrisi için önemli ürünler elde edilebilir.

Teknolojide, biyokütlenin en uygun şekilde kullanılabilmesi için onun bazı özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bunlar, nem oranı (% olarak su miktarı), karbon/nitrojen (C/N) oranı, kimyasal ve fiziksel özellikleridir. Enerji dönüşümünde kullanılacak biyoküteller için bu değerlerin bilinmesi son derece önemli olmaktadır. Ayrıca biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde; enerjinin az masrafla dönüştürülmesi, ekonomik olması, yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, doğadaki dengeyi bozmaması, su, hava ve çevre kirliliğine yol açmaması da önemli faktörlerdir.

Farklı uygulamalar için geliştirilmiş birçok teknoloji biyokömür uygulamaları için de modifiye edilmiştir. Saman gibi çok küçük partiküllü biyokütle için uygun olan sistemlerin yanı sıra daha büyük partiküllü

biyoküteller için de uygun olan sistemler vardır. Teknoloji seçiminde yakıtın karakteristik özelliklerinin önemli bir etkisi vardır. Birçok biyokütle, biyokömür üretim sistemine girmeden önce bir ön işleme (parça küçültme, kabuk soyma, eleme, vs. gibi) tabi tutulurlar. Tüm bu ön işlemler, işletme gideri kadar ilk yatırım maliyeti üzerine de etki etmektedir (Olgun vd., 2014).

1.4.1 Yakma

Biyokütlenin yakılması sonucunda oluşan enerji, bazı yöntemler ile ısı, mekanik ve elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Bu işlemler 800-1000 °C arasında gerçekleştirilmekte ve açığa sıcak gazlar çıkmaktadır. Ancak, nem oranı yükseldikçe elde edilen ısı değer azalır. Bu yöntem, nem oranı % 50' nin altında olan biyoküteller için uygundur (Mckendry, 2002).

Yanma, biyokütle içindeki yanabilir maddelerin hidrojenle hızlı kimyasal tepkimesi olarak tanımlanır. Örneğin mısır, ayçiçeği sapları gibi tarım atıkları içindeki yanabilir maddeler, karbon, hidrojen ve potasyum gibi bazı metalik elementlerdir. Bu kimyasal tepkime sonucu ortaya çıkan atık maddeler ise, karbondioksit, su buharı ve bazı metal oksitlerdir. Herhangi bir biyokütleyi yakmak mümkündür ancak pratikte yanma sadece kül miktarı < %50 olan biyokütle için uygundur. Biyokütleyi yakma prosesi kullanan yakma sistemine bağlı olarak farklı verimlerde ısı üretimine sebebiyet vermektedir (Fengel and Wegener, 1984).

1.4.2 Gazlaştırma

Biyokütlenin gazlaştırılması; katı yakıtların ısı çevirim teknolojisiyle yanabilen bir gaza dönüştürülmesi işlemidir. Sınırlandırılmış oksijen, hava, buhar veya bunların kombinasyonları reaksiyonu başlatmaktadır. Üretilen gaz karbonmonoksit, karbondioksit, hidrojen, metan, su ve azotun yanı sıra kömür parçacıkları, kül ve katran gibi artıkları da içermektedir. Üretilen gaz temizlendikten sonra kazanlarda, motorlarda, türbinlerde ısı ve güç üretilmek üzere kullanılmaktadır. Gazlaştırma tekniği ile biyokütleden, yüksek bir

randıman alarak petrolle çalışan güç ve ısı sağlayan türbünlerde kullanılacak bir gaz yakıt elde edilebilir.

Katı yakıt gazlaştırma, özellikle başta kömür, linyit, biyokütle ve katı atıklar olmak üzere tüm katı yakıtları katı halden gaz haline dönüştüren temiz enerji dönüşüm prosesidir. Hava ve/veya oksijen kontrollü olarak sisteme verilir ve böylece redüksiyon koşullarının kalıcılığı sağlanır. Gazlaştırma vakumlu, atmosferik ve basınçlı ortamda, gazlaştırıcı içinde gerçekleştirilir ve ürün CO ve H₂ karışımından oluşan ve sentez gazı olarak adlandırılan gazdır. Çıkan gaz temizlenir ve yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta oksijen veya hava ile yakılarak enerji üretilir veya metanol, amonyak, gübre gibi kimyasal maddelerle, benzin, dizel gibi sıvı yakıtların üretiminde kullanılır.

Tüm gazlaştırıcı tiplerinde biyokütlenin boyutu, nem ve kül içeriğinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Eksik yakıt hazırlığı gazlaştırma prosesinde teknik problemlerin sıkça oluşmasına sebep olur. Bu yüzden güzel bir organizasyon ve kontrol yakıt hazırlama yöntemi çok önemlidir.

Katran, kömür ve kül üretilen gazdan arta kalan atıklar olarak bilinen yan ürünlerdir. Üretilen gazın içten yanmalı motorlarda yanabilmesi için katran ve partiküllerin temizlenmesi gerekir. Üretilen gazın yanabilen içeriği başlıca karbon monoksit, hidrojen ve hidrokarbon gazlar (hammaddeye bağlı) ve azotun değişik oranlarda karışımıdır. Gazlaştırma reaksiyonu ile üretilen gaz bileşimindeki diğer gazlara nazaran azot içerikli gazın ısı değeri daha düşüktür. Isıl değeri düşük olmasına rağmen gaz motorları ve türbinlerinde, elektrik üretiminde veya içten yanmalı motorlarda katı biyokütle gazlaştırılarak enerji kaynağı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu metotla kullanılabilir ve modernize edilen gaz yakıtlar daha az zararlı emisyon salınımı ile geleneksel yakıtlar gibi kullanılabilir. Gazlaştırma katı biyokütle enerjisini değerlendirmenin bir yolu olarak bilinir (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2014).

1.4.3 Piroliz

Piroliz, organik materyallerin inert atmosfer ya da vakum ortamında ısı ile bozulması olayıdır. Isıtma veya kısmi yanma olan piroliz, biyokütleden ikincil yakıtların ve kimyasal ürünlerin üretiminde kullanılır. Biyokütlenin pirolizi 350-550 °C sıcaklıkta başlar ve 700 °C sıcaklığa kadar çıkar. Bu da sıvı yağ, gazlar ve katı ürünler gibi yararlı ürünlerin oluşumunu izler. Farklı durumlar farklı miktarlarda ürün oluşumunu sağlar.

Pirolizin hammaddesi odun, kömür, biyokütle atıkları ve yerel atıklar, ürünleri ise; gazlar, sıvılar (yoğunlaştırılmış buharlar), talar, yağlar, katılar (char) ve küldür. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen gaz ürünlerin miktarı ve enerji değerlerinin sıcaklık ve katalizörün cinsi ve miktarına göre değişmektedir. Pirolizden elde edilen yakıt ürünler orijinal biyokütleden elde edilen yakıt ürünlerden temizlik, kullanım ve nakliye bakımından çok daha uygundur. Elde edilen kimyasal ürünler, diğer prosesler için kimyasal besleme stoğu olarak veya doğrudan kullanım kolaylığı bakımından önemlidir (Twidell and Weir, 1986).

Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden en verimli ve en ekonomik olanı pirolizdir ve özellikle sıvı hidrokarbon üretiminde en çok kullanılan bir proses olarak dikkat çekmektedir (Soltej, 1988).

Lignoselülozik materyallerin pirolizi oldukça karmaşıktır. Çünkü lignoselülozik materyallerin ana bileşenleri olan selüloz, lignin ve hemiselüloz oldukça farklı reaktivite göstermektedirler. Sıcaklık ve dönüşüm parametrelerine bağlı olarak, her bir bileşenin termal parçalanmasında farklı birçok reaksiyon meydana gelmektedir. Bu durum materyalin özelliklerinde değişikliklere neden olmaktadır. Biyokütle bileşenleri ve tüm biyokütle örneklerinde çok az miktarda doğal olarak bulunan mineral maddeleri arasındaki etkileşimler, piroliz esnasında meydana gelen sayısız reaksiyonu kataliz etmektedir (Meier and Faix, 1999).

Piroliz 4 karakteristik bölgeye ayrılmaktadır. Birinci bölge 200 °C'a kadar olan sıcaklık bölgesi olup burada su, CO₂, formik asit ve asetik asit açığa çıkar. İkinci bölge 200-280 °C sıcaklık bölgesi olup; su buharı, formik asit, asetik asit, bir miktar CO ve glioksal açığa çıkar, reaksiyon hala endotermik olup gazların büyük bir kısmı yanamaz niteliktedir. Üçüncü bölge 280-500 °C arasında olup yoğun bir ekzotermik reaksiyon başlar. 280-400 °C arasında yaklaşık 880 kJ/kg ısı açığa çıkar. Yanabilir gazlar her şeyden önce CO ve CH₄ olup formaldehid, formik ve asetik asit, metanol ve sonraki aşamada bir miktar H₂ açığa çıkar. Küçük katran damlacıkları gaz akımıyla nakledilir. Dördüncü bölge 500 °C'in üstü olup burada reaksiyonlar yoğun bir şekilde devam eder. Yüksek düzeyde yanabilir maddeler, CO, H₂, metanol ve aseton oluşur. Karbonla su buharının temasından CO ve H₂ elde edilir.

Gaz, sıvı ve katı ürünlerin oranı kullanılan piroliz tekniğine ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Piroliz işlemi yavaş ısıtma hızı, orta sıcaklıklar ve uzun kalma zamanlarını içeren yavaş piroliz ile daha yüksek ısıtma hızını içeren hızlı veya flash piroliz olarak ikiye ayrılabilir. Uzun sürelerde gerçekleştirilen yavaş ısıtma prosesleri, orta miktarlarda sıvı ürün ve maksimum miktarlarda katı ürün verirken yüksek ısıtma hızları ve kısa kalma süreleri ile yüksek miktarlarda sıvı ürün elde edilebilmektedir. Aynı zamanda biyokütle türleri de, hem uçucu bileşenlerin giderilmesi hem de katı ürün dönüşümünde etkilidir. Piroliz koşulları katı ürün verimi ve reaktivitesini de etkilemektedir (Zanzi et al., 2002).

1.4.4 Torrefaction

Biyokütle yakıt özelliklerinin düşük sıcaklık kuru pirolizi (torrefaction) ile iyileştirilmesi uygulamaları son 5 yıl içerisinde artan bir önem kazanmaya başlamıştır. Proses sonucu biyokömür haline getirilen biyokütlenin enerji yoğunluğu ve ısı değeri artmakta, bozulmadan uzun süre depolanabilmekte ve ekonomik olarak taşınabilmektedir. Biyokömürün diğer bir önemli özelliği ise kömür gibi kolay nem almaması, depolama özelliğinin geliştirilmesi ve öğütülebilmesidir.

Torrefaction prosesinde biyokütle, yaklaşık 250-350 °C sıcaklığa kadar oksijensiz veya çok düşük oksijen konsantrasyonunda ısıtılır ve bünyesindeki nem ve uçucu madde bileşenlerinin bir kısmı uzaklaştırılır. Bu işlem de farklı sıcaklık bölgelerinde gerçekleşir. Yaklaşık 170 °C'a kadar suyun buharlaşması tamamlanır. 180 °C den yüksek sıcaklıklarda odun polimerlerinin parçalanma tepkimeleri açığa çıkmaya başlar. 200-350 °C sıcaklıklar arasında ekzotermik boşalma reaksiyonları meydana gelerek metanol, asetik asit, katran, CO ve su açığa çıkar. 350 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda ek katran ürünleri oluşur. 500 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda çatlama süreci ve dehidrasyon tepkimeleri oluşur. Torrefaction işlemi sonucu açığa çıkan gaz bileşenleri ise yaklaşık olarak %50 CO₂, %35 CO, %10 CH₄ ve %5 diğer hidrokarbon ve H₂ dir. Biyokütlenin karbonlaştırılmasındaki sıvı ürünler ise sulu kısım ve katrandır (Koppejan et al., 2012).

Proses giren kütlenin %30'u, enerjinin ise %10'u çıkışta kaybolmaktadır. Buna karşılık kg başına enerji yoğunluğu artmaktadır. Torrefaction işlemi sonucunda elde edilen ürünün/yakıtın tipik bazı özellikleri şunlardır: kırılmandır, öğütme direnci %70-90 oranında daha düşüktür, nem oranı ~%3'tür, su buharı (nem) ve uçucuların bir kısmı yakıttan uzaklaştırılmıştır, kütlesi orijinal kütleyle göre %20-30 oranında azalmıştır, yakıt proses öncesindeki enerjisinin %90'ını muhafaza eder, enerji yoğunluğu giriş yakıtına göre %30-40 oranında daha yüksektir. Torrefaction işlemi ile yakıt nem tutma (hydrophilic) özelliğini kaybederek nem almaz (hydrophobic) hale dönüşür. Hafif uçucu maddelerin biyokütleden uzaklaşması ile biyokömür daha az oksijen içerir. Biyokömürün ısıl değeri 19 MJ/kg değerlerinden 21-23 MJ/kg değerlerine ulaşır, hatta komple bir devolatization ile yani mangal kömürüne dönüşmesi durumunda ise 30 MJ/kg değerlerine ulaşabilir. Ancak, bu avantajlarına rağmen biyokömür üretim teknolojilerinin gelişmesindeki en önemli teknik problem: prosesten çıkan gazın kullanımı ve kirliliği, kapasitenin istenildiği gibi artırılmaması, ürün kalitesinin tutarlılığı, ısı entegrasyonunun zorluğu, farklı yakıtlara uygulanabilirlik olarak verilmektedir (Batidzirai et al., 2013).

Her biyokütle torrefaction için uygun bir hammadde kaynağı değildir. Temiz ve kuru lignoselülozik biyokütle kaynakları (bunlar selüloz, yarı selüloz ve lignin içerirler) biyokömür için uygun biyokütle kaynaklarıdır. Bu hammaddeler, mevcut kömür yakan pulverize kömür santrallerinde çok güzel bir şekilde ikincil bir yakıt olarak kullanılabilir. Biyokömür prosesi düşük sıcaklık prosesi olduğu için yakıtın içerisindeki kritik kimyasal bileşikler örneğin alkali metaller, klorlu bileşikler, kükürt, nitrojen, ağır metaller ve kül, biyokömür prosesinden sonra da yakıt içerisinde kalır. Bu nedenle temiz biyokütle kaynakları daha çok tercih edilmektedir. Biyokömür üretimi ile yüksek kaliteli bir yakıt üretimi amaçlanır. Bu yakıtın karakteristik özellikleri kömür ile benzer özellik taşımaktadır. Çizelge 1.1’de çeşitli yakıtların özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 1.1 Biyokütle kömür yakma sistemleri için yakıt özellikleri

	Odun	Odun peleti	Biyokömür peleti	Mangal kömürü	Kömür
Nem miktarı (% Ağ.)	30-45	7-10	1-5	1-5	10-15
Alt ısı değeri (MJ/Kg)	9-12	15-18	20-24	30-32	23-28
Uçucu madde (% kb)	70-75	70-75	55-65	10-12	15-30
Sabit karbon (kb)	20-25	20-25	28-35	85-87	50-55
Yığın yoğunluğu (kg/l)	0,2-0,25	0,55-0,75	0,75-0,85	0,20	0,8-0,85
Enerji yoğunluğu (GJ/m³)	2,0-3,0	7,5-10,4	15,0-18,7	6-6,4	18,4-23,8
Toz	Orta	Sınırlı	Sınırlı	Yüksek	Sınırlı
Su tutma özelliği	Nem alır	Nem alır	Nem almaz	Nem almaz	Nem almaz
Biyolojik bozulma	Var	Var	Yok	Yok	Yok
Ufalanma	Zayıf	Zayıf	İyi	İyi	İyi
Yükleme boşaltma	Özel	Özel	İyi	İyi	İyi
Kalite değişkenliği	Yüksek	Sınırlı	Sınırlı	Sınırlı	Sınırlı

Çizelge 1.1’de görüldüğü gibi, biyokömür üretimi ile biyokütlenin ısı değeri önemli ölçüde artmaktadır. Biyokömür ticari uygulamalarda taşıma, nakliye, yükleme, boşaltma, depolama açısından pelet haline getirilmektedir. Bu enerji yoğunluğunun önemli ölçüde artmasına neden olmaktadır. Bu da nakliyede (hem kamyon hem de gemi ile) ve depolamada önemli bir maliyet avantajı getirmektedir. Peletleme prosesi, daha az toz emisyonlarına neden olduğu için biyokömür peleti, pnömatik olarak da kolaylıkla depolama alanlarına, pulverize kömür sahalarına veya çekiçli kırıcılara kolayca transfer edilebilmekte, nem ve bozulmaya karşı odun parçaları ve pulverize kömüre

göre daha dayanıklı olmaktadır. Biyokömür peleti için yeterli güvenlikte veri olmamasına rağmen, bu peletlerin enerji yoğunluğunun 15-18 GJ/m³ seviyelerine çıktığı tahmin edilmektedir. Bu değer normal peletlerde 8-10 GJ/m³ civarındadır. Peletlenmiş biyokömür daha az hacim içerdiğinden taşınması, doldurulup boşaltılması, nakliyesinin daha kolay olacağı bir gerçektir. Ayrıca, peletlenmiş biyokömürün enerji yoğunluğu da yüksek olacağından odun peleti ile karşılaştırıldığında aynı enerji üretimi için daha az bir kütleye ihtiyaç duyulacaktır. Bu iki durumda da, güç santralleri için depolama ve işlemede önemli bir maliyet avantajı sunacaktır.

Diğer bir önemli faktör de, biyokömürün su geçirmeme özelliğidir. Bu özellik biyokömürün çürüme ve bozulmaya karşı daha dayanıklı olmasını sağlar. Biyokömür kırılındır. Orijinal odunsu biyokütle ile karşılaştırıldığında, biyokömürde %50-85 oranında daha az bir enerji tüketimi ile öğütülebilirlik gerçekleşebilmektedir (Kleinschmidt, 2010).

1.4.5 Hidrotermal karbonlaştırma

Hidrotermal karbonizasyon işlemi temel olarak biyokütlenin sıcaklık ve basınçla muamele edildiği biyokütle dönüşüm yöntemlerinden birisidir. Farklı reaksiyon mekanizması ve deneysel şartlar göz önüne alındığında iki farklı hidrotermal karbonizasyon işlemi mevcuttur. Bunlardan birincisi yüksek sıcaklık (300 – 800 °C) ve basınçta gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ve ikincisi 300 °C sıcaklığın altında gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon şeklindedir.

Yüksek sıcaklıkta yapılan işlemler ile nano yapıları karbon malzemeler elde edilirken, düşük sıcaklıkta yapılan hidrotermal karbonizasyon ile nano yapıları karbon ürünleri yanında kömür benzeri ürünlerde elde edilebilmektedir. HTC işleminde basınç kendiliğinden oluşmaktadır. Biyokütlelerin hidrotermal dönüşümü reaksiyon şartları ve ürünler yönünden süperkritik su ile hidrotermal gazlaştırma ve basınçlı sıcak su içerisinde hidrotermal karbonizasyon şeklinde iki ana gruba ayrılmaktadır. Hidrotermal karbonizasyon ile karbon içeriği yüksek katı ürün ve suda çözünebilir organik

sıvılar elde edilebilmektedir. Oluşan biyo-yağ, eter ve etil asetat gibi çözücüler ile ekstrakte edilebilir (Titirici et al., 2007).

1.4.6 Hidrotermal sıvılaştırma

Hidrotermal sıvılaştırma işlemi basınçlı sıcak su ortamında biyokütlenin sıvı yakıtlara dönüştürülme prosesidir. Bu proste katı biyopolimerik yapı başlıca sıvı bileşenlere parçalanır. Genel olarak hidrotermal koşullar 250-375 °C ile 4-22 MPa'dır. Proste ürün verimi ve içeriği üzerine katalizlerin (örneğin bazik tuzlar, metaller), indirgeyici gazların (örneğin H₂ ve CO) ve yardımcı çözücülerin (örneğin; aseton, gliserol, geri kazanılmış biyoyakıt) etkisinin olup olmadığı araştırılmaktadır. Hidrotermal proste yaş malzemeler kurutma işlemine gerek olmadan kullanılabilir.

1.4.7 Hidrotermal gazlaştırma

Hidrotermal gazlaştırma işleminde basınçlı sıcak su ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak iki farklı yaklaşım vardır. Yaş biyokütle 350-500 °C'de metanca zengin gaz eldesi için, 500-800 °C'de hidrojen zengin gaz eldesi için gazlaştırılır. Hidrotermal gazlaştırma işlemi geleneksel gazlaştırma proseslerine göre yaş biyokütleyi daha hızlı bir şekilde gazlaştırma avantajına sahiptir (Pala, 2013).

1.5 Torrefaction yönteminin ekonomik açıdan değerlendirilmesi

Günümüzde atıktan enerji elde etmek için çeşitli teknolojiler bulunmaktadır. Enerjiye dönüşüm çoğu zaman elektrik üretimi, ısı-elektrik üretimi veya yakıt üretimi şeklinde olmaktadır. Dönüşüm teknolojilerinden hangisinin seçileceği elde edilmek istenen nihai ürüne ve kullanılan atığın özelliğine bağlıdır.

Ekonomik ve verimli olması bakımından uçucu gazların hem kurutma hem de biyokömür üretimi için gerekli yeterli enerjiyi sağlayabilmesi için biyokömür üretim tesisinin doğru bir şekilde tasarlanması ve çalıştırılması gerekmektedir. Bununla birlikte, biyokütlenin nem içeriğine ve biyokömürleşme derecesine çok kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Biyokütle, biyokömür reaktörüne girmeden önce kurutulmalıdır. Çünkü reaktöre biyokütle ile giren nem, süreç sürecince uçucu madde gazına da karışacağından bu gazların yakılması adyabatik alev sıcaklığının düşmesine neden olacaktır.

Nemli biyoküteller, örneğin hayvan gübresi veya çamurlar direkt olarak biyokömür üretimi için çok uygun değildir. Bu tip atıkların, biyokömür prosesinden önce neminin %75'lerden %15-40'lara kadar düşürülmesi gerekmektedir. Bu da kurutma için ilave bir maliyet veya yeni bir proses yaklaşımı getirecektir. Koppejan et al., (2012) ECN (Hollanda), TorWASH olarak adlandırdıkları yeni bir teknoloji ile bu tür biyokütellerin biyokömürü üzerine çalışma yapmaktadırlar (Koppejan et al., 2012).

Termal yakma ve gazlaştırma sistemlerinde kömür ve biyokütlenin birlikte kullanılmasında, biyokütlenin biyokömür haline getirilerek değerlendirilmesi büyük avantaj sağlamaktadır. Ekonomik olarak temiz biyokütle kaynaklarından biyokömür üretilebilmesi durumunda, bu yakıtın ciddi bir ekonomik değeri olacaktır (Olgun vd., 2014).

Günümüzde, herhangi bir malzemenin, ürünün veya sürecin, bütün yaşam döngüsü boyunca çevreye yaptığı etkileri sistematik biçimde değerlendiren bir yöntem bulunmaktadır. Yaşam Döngüsü Analizi (YDA-Life Cycle Analysis) denilen bu yöntem fosil yakıtlar ve biyoyakıtlar için de kullanılmakta ve iki yakıt türünün sera gazı salımları birçok farklı etkenler de dikkate alınarak birlikte değerlendirilmektedir. YDA ile fosil yakıtların sera gazı salım miktarları hesaplanırken, ham petrolün çıkartılması, rafinerilere ulaştırılması, rafinaj işlemleri, rafineriden çıkan benzin ve motorin gibi ürünlerin petrol istasyonlarına taşınması ve son olarak nihai tüketicinin

araçlarında kullanması gibi bütün aşamalarda atmosfere yayılan sera gazı salımları hesaplanmaktadır.

Diğer yandan, biyoyakıtların YDA kullanılarak sera gazı salım miktarı hesaplanırken; biyoyakıt dönüşüm işleminin sera gazı salımına etkisi, biyoyakıt üretiminde kullanılan tarımsal hammaddelerin yetiştirilmesinde kullanılan gübre ve zirai ilaçların sera gazı salımlarının yanı sıra bu ürünlerin elde edilmesinde kullanılan traktör ve biçerdöver gibi motorlu araçların yaymış olduğu gazlar da analize dahil edilmektedir (Hatunoğlu, 2010).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Wannapeera et al., (2011) odunsu biyokütlenin (*Leucaena leucocephala*) farklı sıcaklık ve reaksiyon süreleri altında piroliz deneylerine etkisini incelemişlerdir. Torrefaction deneylerinde sıcaklık ve reaksiyon süresi arttırıldığında elde edilen biyokömürün karbon içeriği ve kalorifik değerinde artış olduğu gözlenmiştir. 800 °C'de elde edilen biyokömürün veriminin sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. 275 °C'nin altında ise biyokömür veriminin artması sonucu *leucaena*'nın yapısının değiştiği görülmüştür. Ayrıca daha uzun reaksiyon süresinde daha fazla çapraz bağ reaksiyonu gözlenmiştir.

Patel et al., (2011) pamuk sapı, prosopis ve şeker kamışı küspesinin 300 °C ve 1 saat reaksiyon şartları altında torrefaction deneylerini gerçekleştirmiştir. Biyokömürün kalorifik değerinin %27-41, sabit karbonun %9-24 oranında arttığını, nem içeriğinin %3,3-5,8, uçucu madde miktarının %14-18 ve kütesinin %27-46 oranında azaldığını gözlemlemişlerdir. Prosopis için kül miktarında bir artış olmaksızın enerji kazanımı 0,47 cal/g olmuştur. Prosopisin torrefaction için potansiyel bir biyokütle olduğu ve elde edilen biyokömürünün biyoyakıt olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Medic et al., (2012) biyokütlenin enerji yoğunluğu arttırmak ve nem oranının azaltmak için farklı reaksiyon koşulları üstünde çalışmışlardır. Mısır tarlası atıklarının torrefaction deneyleri, 3 farklı nem içeriğiyle (%30, %45 ve %50), 3 farklı sıcaklıkta (200, 250 ve 300 °C) ve 3 farklı reaksiyon süresinde (10, 20, 30 dakika) gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık artışıyla, enerji yoğunluğunda %2-19 oranında artış, kütle ve enerji veriminde ise sırasıyla %3-45 ve %1-35 oranında azalma gözlenmiştir. Ayrıca biyokütlenin nem içeriğinin artmasıyla kütle ve enerji kaybı olduğu görülmüştür.

Ibrahim et al., (2012) biyokütle olarak ökaliptus, söğüt, meşe ve çam odunu kullanarak 2 farklı sıcaklık (270 ve 290 °C) ve 2 farklı reaksiyon süresinde (30 ve 60 dakika) torrefaction deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Deneyler sırasında sıcaklığın çok önemli bir rol oynadığını gözlemlemişlerdir. Yüksek enerji verimi elde etmek için düşük sıcaklık ve kısa reaksiyon

süresinin en iyi yöntem olduğu sonucuna varmışlardır. Bu koşullarda üretilen çam odununun % 95, meşe odununun %80, söğüt odununun %79 ve ökaliptusun %75 enerji verimine sahip olduğu görülmüştür.

Al- Wabel et al., (2012) conocarpus atıklarının farklı piroliz sıcaklıklarının biyokütlenin kimyasal içeriği üzerindeki etkisini gözlemek için 200-800 °C'de pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça kül miktarı, pH, elektriksel iletkenlik, fonksiyonel gruplar ve C, N, P, K, Ca, Mg miktarında artarken; biyokömür verimi, O, H ve S miktarı ve asidik fonksiyonel gruplarda azalma gözlemişlerdir. Sıcaklık artışıyla biyokömürün aromatikliğinde artış olurken, polarlığında azalma görülmüştür.

Sadaka et al., (2014) darı kullanarak karbonlaştırma yöntemiyle elde ettikleri biyokömürün katı yakıt olarak kullanılabilirliğini incelemiştir. Biyokütleri kesikli reaktörde 300, 350 ve 400 °C reaksiyon sıcaklığında ve 1, 2 ve 3 saatlik reaksiyon süresinde karbonlaştırmışlardır. Sıcaklık ve süre arttıkça biyokütlenin kütle veriminin %82,6'tan %35,2'ye, uçucu madde miktarının da %72,1'den %43,9'a düştüğünü gözlemlemiştir. Diğer yandan aynı koşullar altında biyokömürün ısı değeri 17,6 MJ/kg'dan 21,9 MJ/kg'a ve sabit karbon içeriğinin %22,5'ten %44,9'a arttığı gözlemlenmiştir. Karbonlaştırma işlemiyle elde edilen biyokömürün enerji içeriği baz alınarak yüksek kaliteli yakıt olarak düşünülebileceği sonucuna varmışlardır.

Fuertes et al., (2010) mısır tarlası atıklarını kullanarak 550 °C'de piroliz (biyokömür) ve hidrotermal karbonlaştırma (hidrokömür) deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Hidrokömürlerin biyokömürlere göre daha düşük kül miktarı ve pH sahip, yüksek C dönüşümüne (%57) sahip olduğu gözlenmiştir. Hidrokömürlerin atomik O/C ve H/C oranının biyokömürlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Biyokömürler için C dönüşümünün (%46) hidrokömürlere göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Yan et al., (2009) çam odunu kullanarak 200-260 °C’de hidrotermal karbonlaştırma ve 250-300 °C’de torrefaction deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen biyokömürlerin biyokütleyle oranla kütle veriminin %57-89 oranında, enerji yoğunluğunun ise %108-136 oranında arttığı gözlenmiştir. Hidrotermal karbonlaştırma ve torrefaction deneylerinde; sıcaklık artışıyla birlikte kütle veriminin azaldığı, enerji yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Bunun sonucunda karbon içeriğinin arttığı, oksijen ve uçucu madde içeriğinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca biyokütlenin düşük yakıt karakteristiğindeki kömüre dönüştüğünü gözlemlemişlerdir.

Cao et al., (2011) domuz gübresi kullanarak hidrotermal karbonlaştırma (hidrokömür) ve yavaş piroliz (biyokömür) deneylerini karşılaştırmışlardır. Elde edilen hidrokömür ve biyokömürler ham biyokütleyle karşılaştırıldığında; düşük alkil karbonlarla (NCH, OCH₃, O-alkyl) ve COO/N-C=O gruplarıyla ama yüksek aromatik/olefinik ve aromatik C-O gruplarıyla birlikte değişik yapısal farklılıklar göstermiştir. Farklı proses koşullarında elde edilen 4 farklı hidrokömürün farklı kimyasal yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Elde edilen biyokömürlerin yapısal olarak hidrokömürlerden farklı olduğu görülmüştür. Biyokömürler için dominant bileşen aromatikler iken, hidrokömürler için alkil kısımların dominant olduğu gözlenmiştir. 620 °C’deki yavaş pirolizin daha aromatik bir yapı sağladığı sonucuna varılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneylerde kullanılan malzemeler

Deneylerde biyokütle olarak İzmir çevresi hasatlar sonrası tarımsal arazilerden sağlanan zeytin ağacı budama atıkları, asma budakları, mısır sapı ve CP Piliç, Manisa'dan sağlanan etlik tavuk pisliği kullanılmıştır. Biyokütle olarak kullanılan bu hammaddelerin bazı özellikleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.1 Hammaddelerin bazı özellikleri

	Hammadde			
	Zeytin Ağacı Budama Atıkları	Asma Budakları	Mısır Sapı	Etlik Tavuk Pisliği
Elementel Analiz (%)				
C	43,47	40,86	29,59	35,7
H	5,78	5,27	3,92	5,27
N	1,29	1,03	1,29	9,61
S	0,18	0,47	0,23	0,24
Kısa Analiz (%)				
Kül	2,78	3,90	5,66	6,76
Uçucu Madde	69,52	64,23	65,20	62,32
Sabit Karbon	12,10	23,59	19,14	12,50
Nem	15,60	8,28	10,00	18,42
Üst Isıl Değeri, MJ/kg	17,40	16,90	16,20	15,10
Bileşen Analizi (%)				
Lignin	20,50	22,80	15,20	-
Hemiselüloz	22,30	32,10	29,40	-
Selüloz	40,40	36,00	44,30	-
Ekstraktif	14,02	5,20	5,50	-

3.2 Yöntemler

3.2.1 Düşük sıcaklık kuru piroliz (Torrefaction) deneyleri

Torrefaction deneylerinde sabit yataklı paslanmaz çelik 6 cm çaplı ve 21 cm yüksekliğinde dikey reaktör (V= 1L) kullanılmıştır. Deneylerde tane boyutu 2 cm olacak şekilde öğütülmüş 25 gr biyokütle reaktöre yüklendikten sonra, reaktör içeriği azot gazı altında 5°C/dk ısıtma hızıyla istenilen

reaksiyon sıcaklığına ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dak bekletilmiştir. Deneyler sırasında oluşan uçucu maddeler azot gazı (25 ml/dk) ile reaktörden süpürülerek buzla soğutulan cam yoğuşurma kapanlarından geçirilerek sıvı ürünün bu kapanlarda yoğuşarak toplanması sağlanmıştır. Yoğuşmayan uçucu ürünler ise kontrollü bir şekilde atmosfere verilmiştir. Deney sonunda reaktör azot gazı altında oda sıcaklığına soğutulmuş ve reaktör içindeki katı ürün alınarak biyokömür olarak tartılmıştır. Torrefaction çalışmaları, 250 °C, 300 °C ve 350 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2 Deney planı

Biyokömür Örnekleri	Reaksiyon Sıcaklığı, °C		
	250	300	350
Zeytin Ağacı Budama Atıkları	T-ZB-250	T-ZB-300	T-ZB-350
Asma Budakları	T-AB-250	T-AB-300	T-AB-350
Mısır Sapı	T-MS-250	T-MS-300	T-MS-350
Etlik Tavuk Pisliği	T-TP-250	T-TP-300	T-TP-350

3.2.2 Elementel analiz

Biyokütlenin ve biyokömürün C, H, N, S içeriği LECO CHNS 932 element analiz cihazı ile Dokuz Eylül Üniversitesi İzmir Meslek Yüksekokulu Kimya bölümü laboratuvarında yapılmıştır. Oksijen miktarı ise farktan bulunmuştur (Medic et al., 2012).

3.2.3 Lignin, selüloz, hemiselüloz ve ekstraktif tayini

3.2.3.1 Ekstraktif tayini

Kurutulmuş biyokütle (B_0 , gr), hacimsel olarak 2:1 oranındaki benzene/ethanol karışımında 3 saat boyunca sabit sıcaklıkta tutulmuştur. Kalan kütle ortam sıcaklığında kurutulduktan sonra sabit tartıma gelmesi için 105 °C' lik fırında kurutulmuştur. Kurutulmuş kütle desikatör içerisinde oda

sıcaklığında soğutulup tartılmıştır (B_1 , gr). Ekstraktif madde miktarı aşağıdaki formül ile belirlenmiştir:

$$\% \text{ Ekstraktif} = \frac{B_0 - B_1}{B_0} \times 100$$

3.2.3.2 Hemiselüloz tayini

Ekstraktif analizden kalan kütle (B_1 , gr) bir balon içerisinde 150 ml NaOH solüsyonuyla (20gr/l) karıştırılmıştır. Karışım 3,5 saat boyunca geri soğutucu düzeneğinde kaynatılmıştır. Kalan kütle filtre edilip içerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca kadar saf suyla yıkanıp kurutulmuştur. Süzüntüdeki Na^+ iyonu varlığı pH kağıdıyla kontrol edilmiştir. Kurutulmuş kütle desikatör içerisinde oda sıcaklığında soğutulup tartılmıştır (B_2 , gr). Hemiselüloz miktarı aşağıdaki formül ile belirlenmiştir:

$$\% \text{ Hemiselüloz} = \frac{B_1 - B_2}{B_0} \times 100$$

3.2.3.3 Lignin tayini

Ekstraktif analizden kalan kütle (B_3 , gr) 30 ml sülfürik asitle (%72) karıştırılıp oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Bekletilen karışım bir balon içerisinde 300 ml saf suyla seyreltilip 1 saat boyunca geri soğutucu düzeneğinde kaynatılmıştır. Kalan kütle filtre edilip içerisinde hiç SO_4^{2-} iyonu kalmayınca saf suyla yıkanıp kurutulmuştur. Süzüntüdeki SO_4^{2-} iyonu varlığı %10'luk BaCl_2 solüsyonuyla kontrol edilmiştir. Kurutulmuş kütle desikatör içerisinde oda sıcaklığında soğutulup tartılmıştır (B_4 , gr). Lignin miktarı aşağıdaki formül ile belirlenmiştir:

$$\% \text{ Lignin} = \frac{B_4(1 - \% \text{ Ekstraktif})}{B_3} \times 100$$

3.2.3.4 Selüloz tayini

Selüloz miktarı aşağıdaki formül ile belirlenmiştir (Li et al., 2004):

$$\% \text{ Selüloz} = 100 - (\% \text{ Lignin} + \% \text{ Hemiselüloz} + \% \text{ Ekstraktif} + \% \text{ Kül})$$

3.2.4 Kül miktarı tayini

Kül miktarının tayini biyokütle ve biyokömürler için ayrı ayrı yapılmıştır. Sabit tartıma getirilmiş bir porselen krozenin içerisine yaklaşık 1 gr kütle konulmuştur. Kroze içindeki kütle tüm karbon giderilinceye kadar 800 °C'ye ayarlanmış fırında 2 saat boyunca yakılmıştır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğutulup yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Yakma işleminden sonra kroze içerisinde kalan kütle kül miktarı olarak belirlenmiştir.

3.2.5 Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş maddeden yaklaşık olarak 1 g tartılmış ve 830 °C'ye ayarlanmış fırında 3 dakika bekletilmiştir. Fırından çıkarılan kroze desikatörde soğutulup tartılarak uçucu madde miktarı belirlenmiştir (Maiti et al., 2006).

3.2.6 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz azot gazı ortamında termogravimetrik analiz cihazı (Perkin Elmer Diamond TG/DTA) kullanılarak yapılmıştır. Saf azot gazı (%99,99) 200 ml/dk akış hızıyla geçirilmiştir. Sistem 10 °C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 700 °C'ye ısıtılmıştır. TGA'da biyokömürlerin sıcaklık değişimiyle kütle kaybı hesaplanarak bulunmuştur (Li et al., 2004).

3.2.7 Polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) analizi

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) iki ya da daha fazla benzen halkasına sahip hidrofobik karakterli organik bileşiklerdir. PAH'lar organik bileşiklerin eksik yanması sonucu oluşurlar (Zhang et al., 2006). Doğada 100'ün üzerinde PAH bileşiği tespit edilmiştir. Ancak kanserojen ve toksik

etkisinin daha fazla olduğu düşünölen 16 PAH bileşigi öncelikli kirleticiler arasında kabul edilmiştir (EPA, 1999).

Polisiklik aromatik hidrokarbon analizi Soxhlet Ekstraksiyon yöntemi kullanılarak Leibniz Institute for Agricultural Engineering-Bornim, Potsdam/Almanya laboratuvarında yapılmıştır.

Soxhlet ekstraksiyon yönteminde, biyokömür örneği yüksek şeklindeki ekstraksiyon tüpüne yerleştirilip hassas terazide yaklaşık olarak 2-4 gram tartılmıştır. Daha sonra ekstraksiyon tüpü Soxhlet ekstraktörüne yerleştirilmiştir. Çözücü olarak kullanılan 150 ml toluen kullanılmıştır. Soxhlet ekstraksiyon yönteminde her döngü sonrasında, katının içerdiği bir miktar organik bileşik, çözücü içinde çözünüp döngüye tekrar katılmayarak balon içinde birikmektedir. Bu işlem biyokömür örneklerinde yaklaşık olarak 5 saat sürmüştür.

Soxhlet ekstraksiyonu sonunda balon içinde arta kalan çözücü, HEI-VAP ADVANTAGE G1 (ML) model rotary buharlaştırıcısı (HEIDOLPH) ile buharlaştırılmıştır. Sistem, toluenin tamamen buharlaşması için 77 mbar basınca, 50 rpm dönüş hızına ve su banyosu sıcaklığı da 60°C'ye ayarlanmıştır. Toluene tamamen buharlaştıktan sonra balonun içindeki ekstraktlar 10 ml Asetonitril ile seyreltilmiş ve PTFE şırınga filtreleri kullanılarak küçük şişelere aktarılarak örnek PAH analizi için hazırlanmıştır. PAH analizi için ICS-3000 (DIONEX) kullanılmıştır.

3.2.8 Enerji yoğunluğu ve verimi hesaplaması

Biyokütlenin hiçbir işlem görmeden doğrudan yakıt olarak yaygın bir şekilde kullanılmamasının nedeni biyokütlenin fosil yakıtlara göre daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olmasıdır. Daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olmak demek, aynı miktarda enerji elde etmek için daha fazla yakıt kullanmak anlamına gelir. Enerji yoğunluğu, birim hacimdeki depolanmış enerji olarak tanımlanmaktadır. Enerji yoğunluğu oranı ise, elde edilen biyokömürün yüksek ısı değeri için kullanılan biyokütlenin yüksek ısı

değerine oranıdır. Biyokömürün enerji verimi, kütle veriminin bu enerji yoğunluğu oranıyla çarpılmasıyla elde edilir. Bu çalışmada enerji yoğunluğu ve enerji verimi şu şekilde hesaplanmıştır (Yan and Acharjee, 2009):

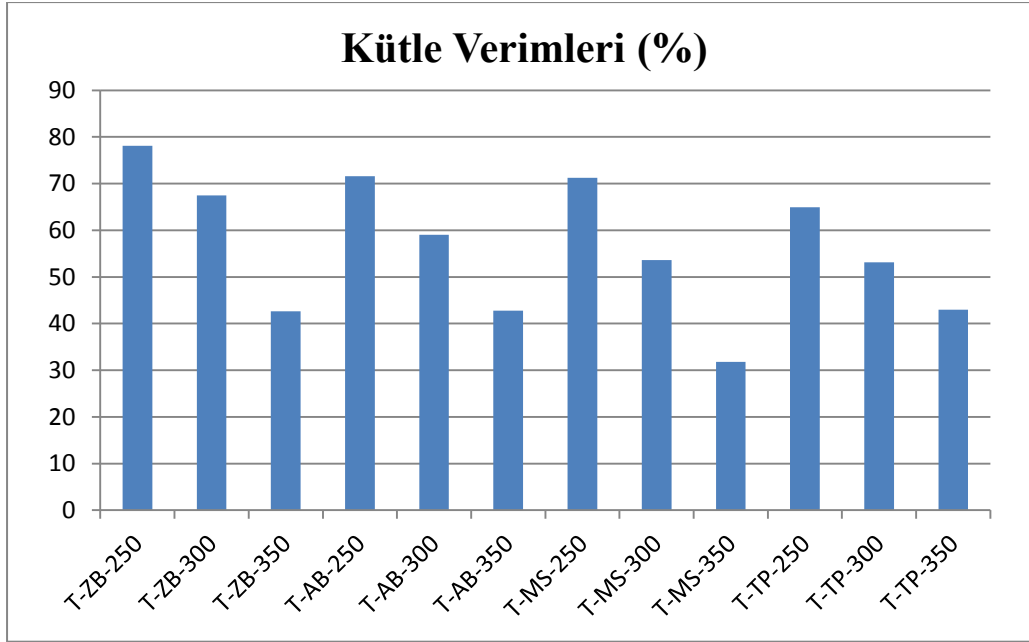
$$\text{Enerji yoğunluğu oranı} = \text{HHV}_{\text{biyokömür}} / \text{HHV}_{\text{biyokütle}}$$

$$\text{Enerji verimi} = \text{Kütle verimi} \times \text{Enerji yoğunluğu oranı}$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Biyokömür kütle ve enerji verimi

Biyokütle olarak zeytin ağacı budama atıkları, asma budakları, mısır sapı ve etlik tavuk pisliği kullanılarak elde edilen biyokömürlerin kütle verimi üzerine sıcaklığın etkisi Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi, sıcaklığın artmasıyla sıvı ve gaz ürünlere dönüşüm daha fazla olduğundan katı kütle verimi düşmüştür. Çalışılan koşullarda %32 - 78 aralığında kütlece verim elde edilmiştir. En yüksek biyokütle verimi %78 olarak 250 °C’de zeytin ağacı budama atıklarından elde edilmiştir.



Şekil 4.1 Biyokömür kütle verimleri

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça biyokömürlerin üst ısıl değeri ve enerji yoğunluğu artarken enerji verimi kütle verimine bağlı olarak düşmüştür. 250 °C’de elde edilen biyokömürlerin üst ısıl değeri hammaddesine kıyasla %15–40 oranında artış görülmüş ve bu oran sıcaklıkla %60’a kadar çıkmıştır. Enerji verimi ise, 250 °C’de elde edilen biyokömürler için %80-90 civarında iken, bu oran 350 °C’de % 40-60’a düşmüştür. Literatürdeki çalışmalara baktığımızda, Ibrahim et al., (2012) yüksek enerji

verimi elde etmek için düşük sıcaklık ve kısa reaksiyon süresinin en iyi yöntem olduğu sonucuna varmışlardır. Bu koşullarda üretilen çam odununun % 95, meşe odununun %80, söğüt odununun %79 ve ökaliptusun %75 enerji verimine sahip olduğu görülmüştür. Medic et al., (2012) mısır tarlası atıklarının torrefaction deneylerinde, sıcaklık artışıyla enerji yoğunluğunda %2-19 oranında artış, kütle ve enerji veriminde ise sırasıyla %3-45 ve %1-35 oranında azalma gözlemiştir.

Çizelge 4.1 Biyokömürlerin yakıt karakteristiği

	Üst Isıl Değeri, MJ/kg	Enerji Yoğunluğu	Enerji Verimi (%)
T-ZB-250	20,32	1,17	91,21
T-ZB-300	22,36	1,29	86,74
T-ZB-350	27,73	1,59	67,98
T-AB-250	19,85	1,17	84,04
T-AB-300	21,58	1,28	75,34
T-AB-350	25,54	1,51	64,58
T-MS-250	20,60	1,27	90,58
T-MS-300	21,48	1,33	71,14
T-MS-350	22,42	1,38	43,97
T-TP-250	20,93	1,39	89,98
T-TP-300	20,23	1,34	71,22
T-TP-350	22,50	1,49	64,08

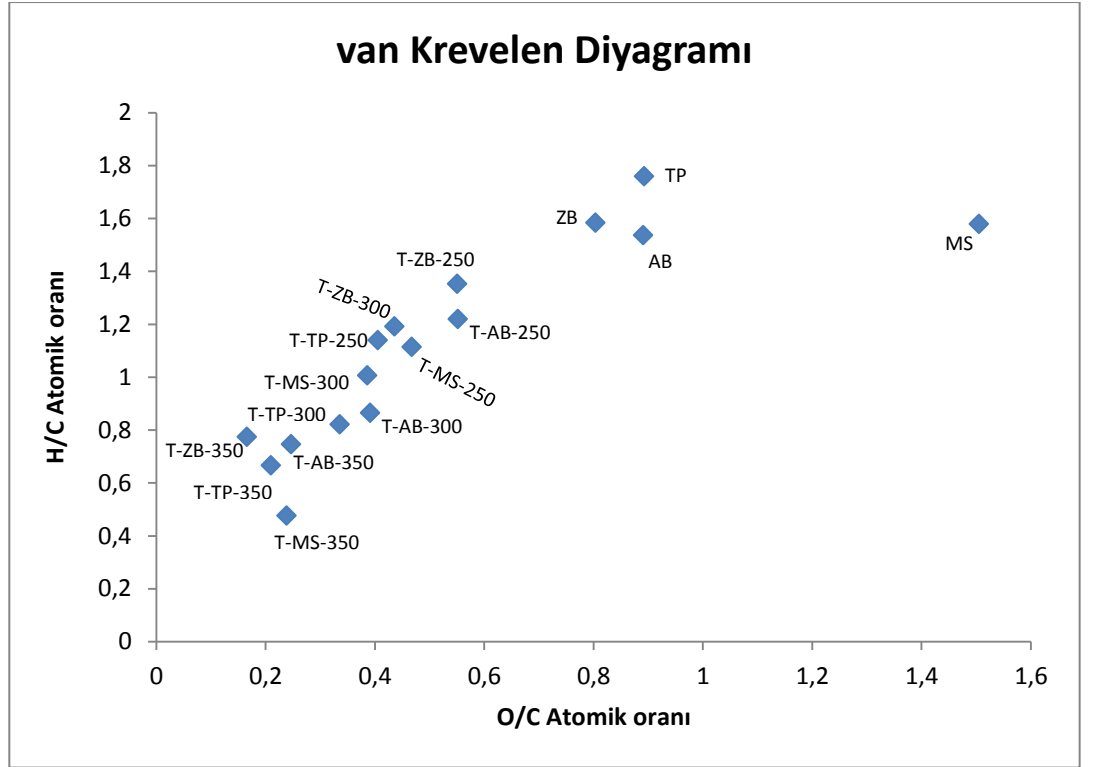
4.2 Biyokömürlerin elementel analizi

Çizelge 4.2’de biyokömürlerin elementel analiz sonuçları ve bazı özellikleri verilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte biyokömürün karbon içeriği artarken hidrojen ve oksijen içeriği azalmıştır. Kül, uçucu madde ve sabit karbon analizi de biyokömürün yakıt karakteristiğini belirlemek açısından önemli olan analizlerdir. Sıcaklık artışıyla birlikte torrefaction prosesinin sonucu olarak kül ve sabit karbon miktarı artarken uçucu madde miktarı azalmıştır.

Çizelge 4.2 Biyokömürlerin bazı özellikleri

	Elementel Analiz (%)				Kısa Analizler (%)		
	C	H	N	O	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon
T-ZB-250	50,20	5,70	2,30	36,80	4,80	63,18	27,52
T-ZB-300	55,19	5,52	1,59	32,01	5,30	50,96	40,44
T-ZB-350	69,30	4,50	2,30	15,30	8,50	30,89	58,31
T-AB-250	50,80	5,20	1,30	37,30	5,00	52,25	38,55
T-AB-300	57,01	4,14	2,09	29,69	6,70	40,52	49,18
T-AB-350	64,70	4,05	1,30	21,25	8,30	27,31	61,49
T-MS-250	52,40	4,90	1,00	32,60	8,40	57,10	31,20
T-MS-300	54,79	4,63	1,38	28,15	10,50	41,56	44,84
T-MS-350	62,50	2,50	1,40	19,80	13,70	30,34	53,26
T-TP-250	52,30	5,00	5,00	28,20	9,30	53,78	32,62
T-TP-300	53,57	3,69	5,41	23,94	13,20	40,32	42,68
T-TP-350	57,00	3,19	5,30	15,91	18,40	29,45	48,85

Biyokömürün elementel içeriği biyokütlenin torrefaction prosesine bağlı olarak değişmiştir. Bu değişimin biyokömürün yakıt karakteristiği üzerindeki etkisini göstermek için van Krevelen diyagramı kullanılmıştır (Şekil 4.2). 250 °C’de elde edilen biyokömürler için H/C oranı 1,11-1,35 iken O/C oranı 0,40-0,55 arasında, 350 °C için H/C oranı 0,48-0,77 ve O/C oranı 0,17-0,25 arasındadır. Biyokütller için ise H/C ve O/C oranları oldukça yüksektir. Torrefaction prosesiyle birlikte bu oranlar düşmüştür. H/C oranı ve O/C oranındaki düşüşle biyokömürün yakıt özelliği artırılmış ve sıcaklık artışıyla yakıt karakteristiği açısından linyit yapısında biyokömürler elde edilmiştir (Lee et al., 2013).

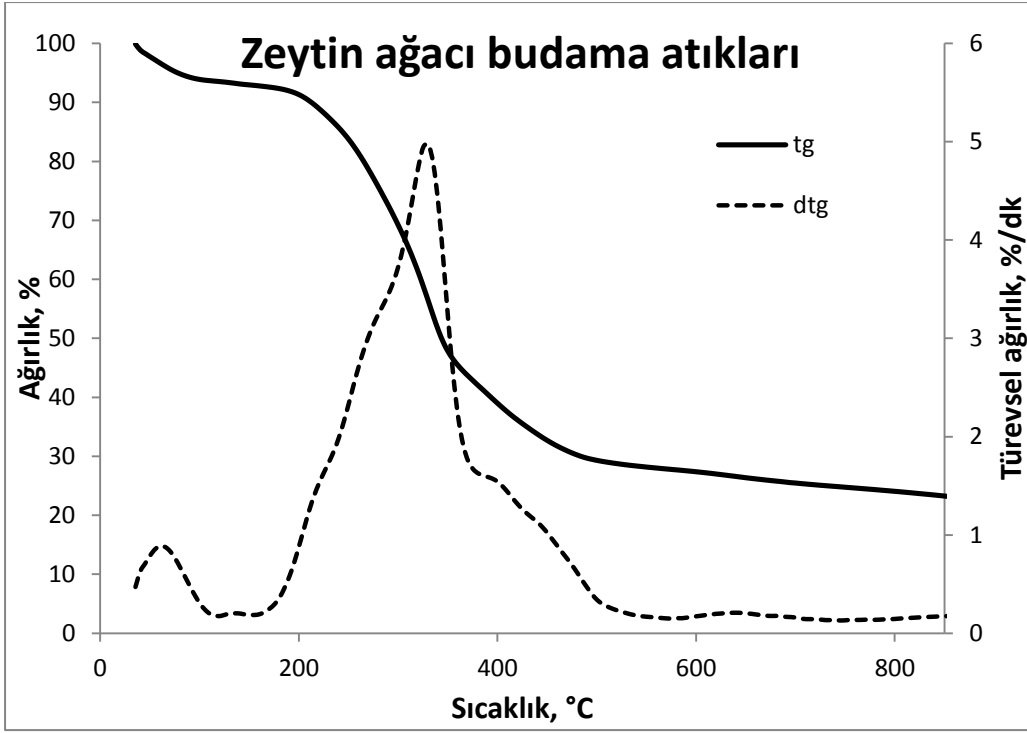


Şekil 4.2 van Krevelen diyagramı

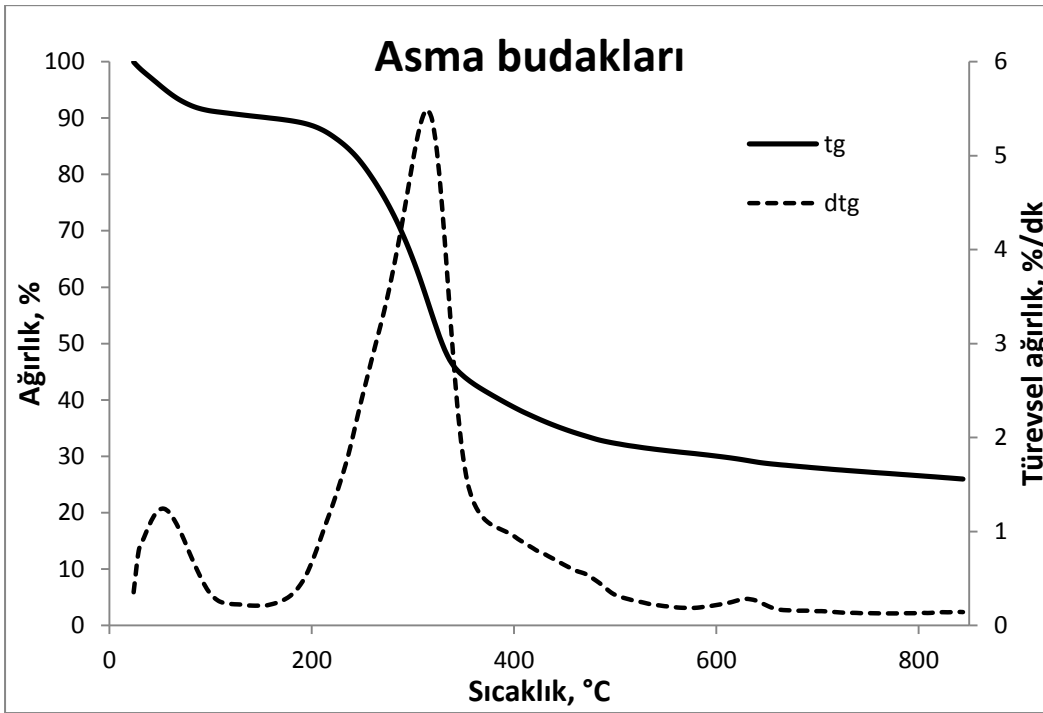
4.3 Termogravimetrik analiz (TGA)

Biyokömürlerin termal bozunma özelliği termogravimetrik analiz yapılarak incelenmiştir. Şekil 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6 biyokütlerin termal bozunma (TG/DTG) profillerini göstermektedir.

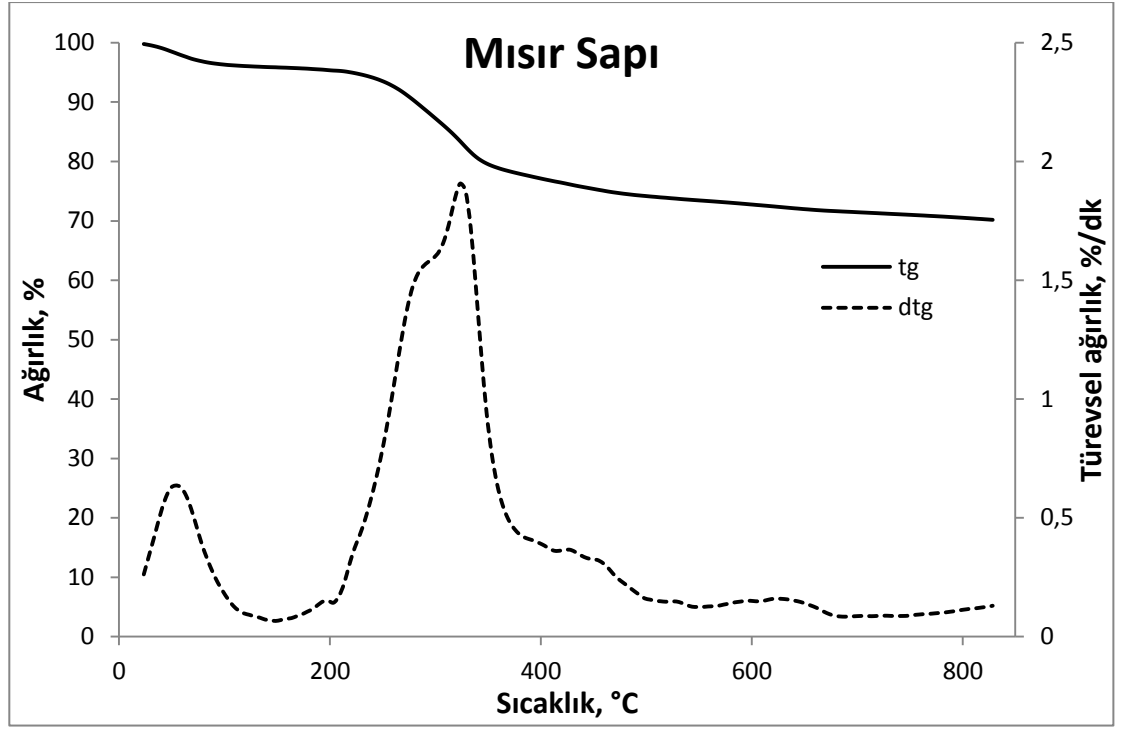
TGA eğrilerinden de görüldüğü gibi ilk belirgin ağırlık kaybı 120-140 °C arasında görülmektedir ve bu yapıdaki su kaybı olarak yorumlanabilir. Sıcaklığın daha da arttırılmasına paralel olarak ağırlık kaybı da artmıştır. Özellikle 200-500 °C arasında oldukça belirgin ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bilindiği gibi hemiselüloz 200-260 °C'da, selüloz 300-360 °C'de ve lignin de 280-500 °C'de bozunmaktadır (McMillan, 1993). Bu durumda düşük sıcaklıktaki ağırlık kaybının hemiselüloz ve selülozun, daha yüksek sıcaklıklardaki ağırlık kaybının ise ligninin ısı bozunmasından kaynaklandığı söylenebilir. (Li et al., 2004).



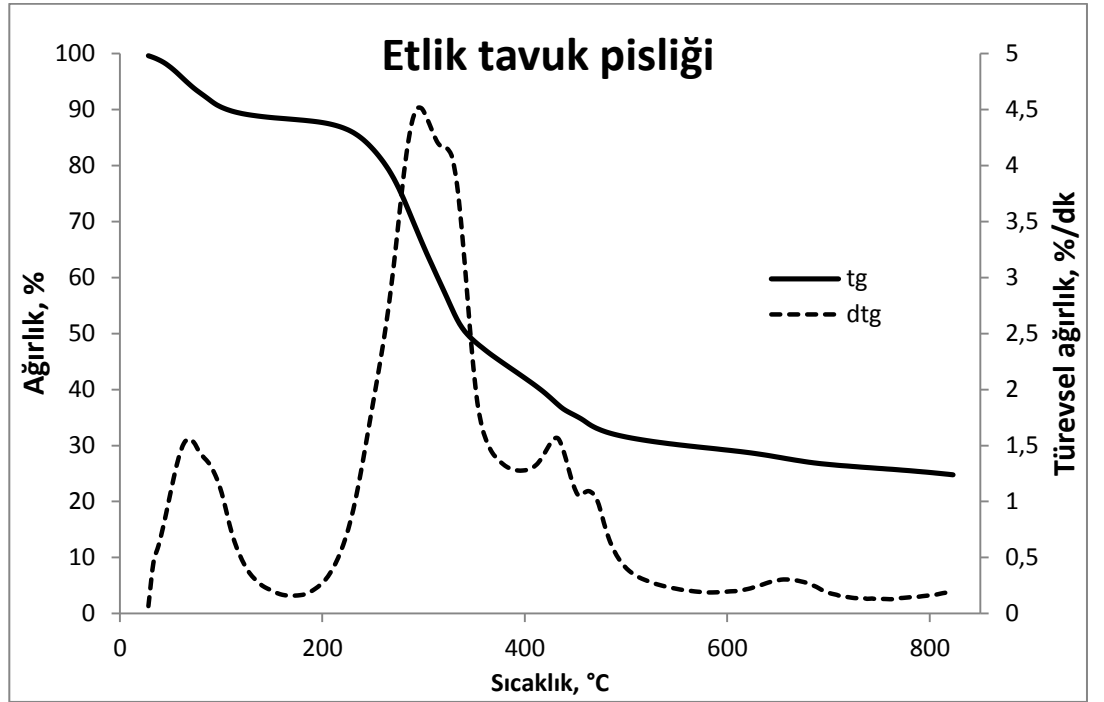
Şekil 4.3 Zeytin ağacı budama atıklarının TG/DTG profili



Şekil 4.4 Asma budaklarının TG/DTG profili



Şekil 4.5 Mısır sapının TG/DTG profili

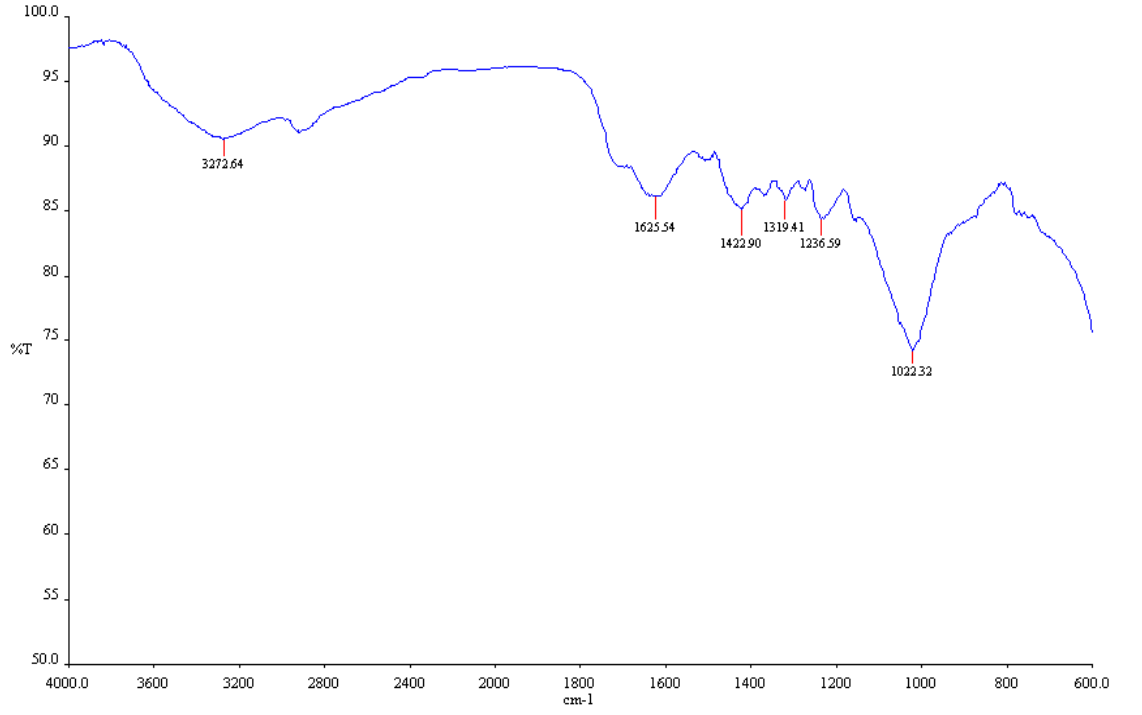


Şekil 4.6 Etlik tavuk pisliğinin TG/DTG profili

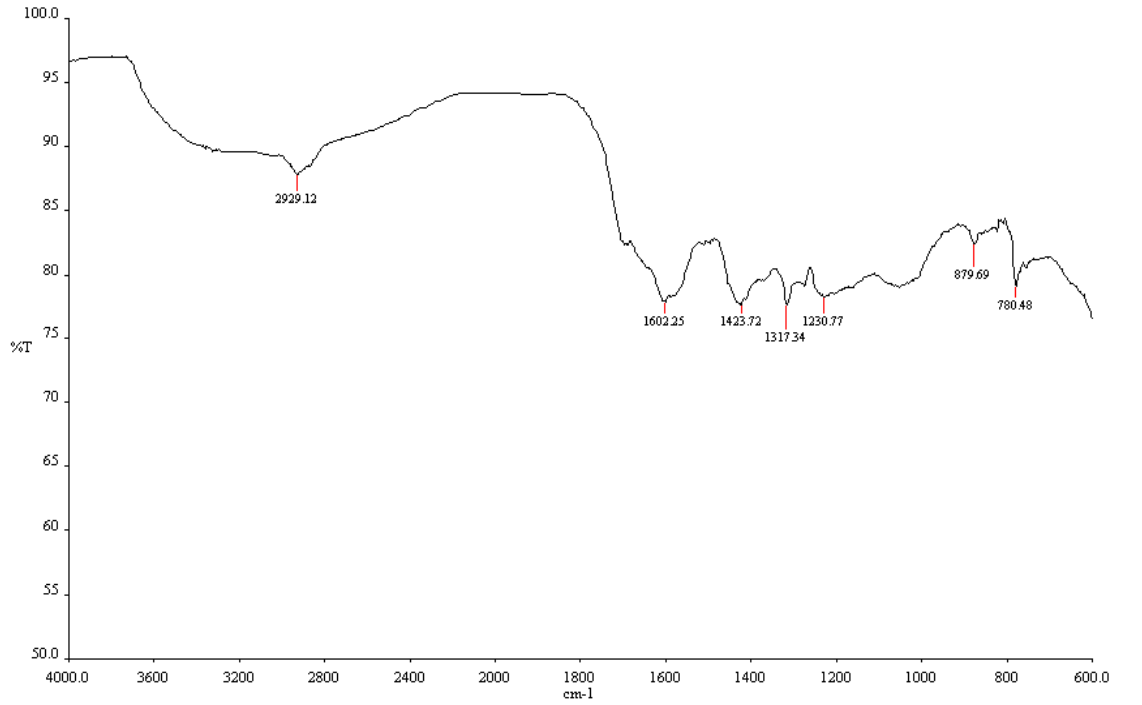
4.4 Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi

Organik maddelerin yapılarını aydınlatmada FT-IR analizi kullanılmıştır. Biyokütlelerin ve 300 °C’de elde edilen biyokömürlerin FT-IR analizleri Şekil 4.7- 4.14’te gösterilmiştir.

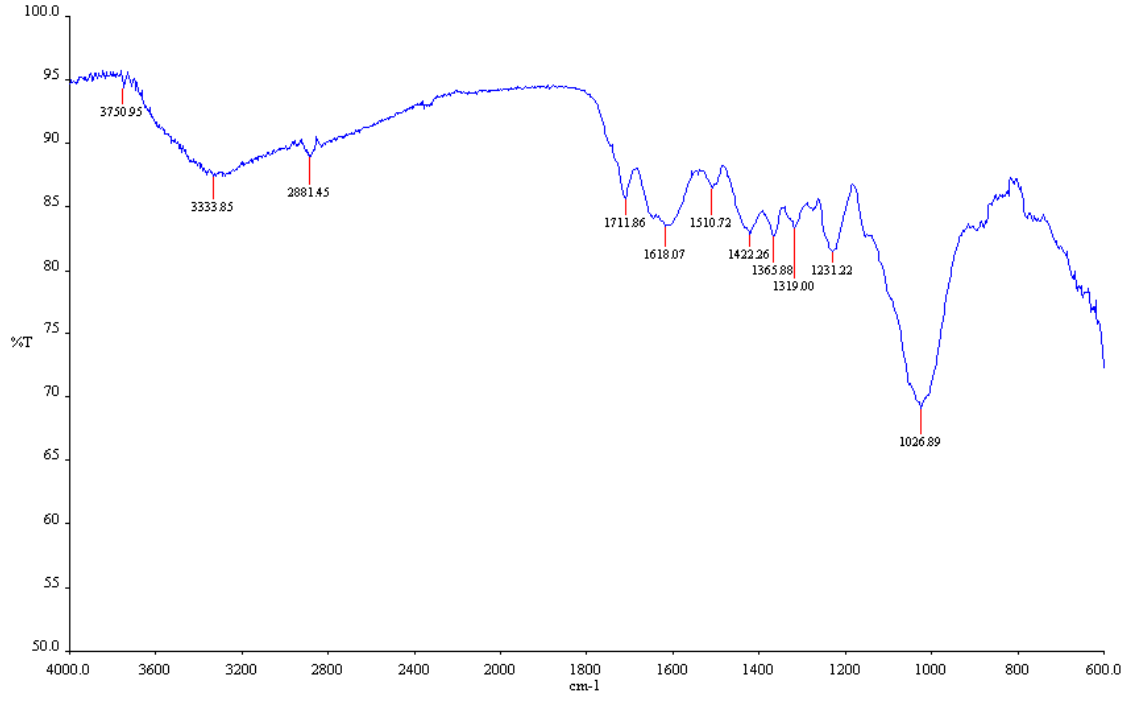
Spektrumlarında gözlenen piklerin açıklaması şu şekildedir: Hammaddeler için 3200 - 3600 cm^{-1} civarında gözlenen şiddetli ve yayvan pikler, O-H gerilme bandı pikleridir. Yapıda fenol ve alkollerin varlığından söz edebiliriz. 2800 - 3000 cm^{-1} arasındaki pikler ise alifatik CH gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilim titreşimleri olarak yorumlanabilir. 600 - 800 cm^{-1} ’de gözlenen küçük karakteristik pikler, yapıdaki aromatik C-H titreşimlerinin bir göstergesidir. Spektrumda 1600-1700 cm^{-1} ’da ki band ise C=O esnemesidir. Bu da yapıda aldehit, keton ve ester türevlerinin varlığını göstermektedir (Duygu et al., 2012). 300 °C’de elde edilen biyokömürlerin spektrumlarına bakılacak olursa —OH, —CH, C=O bandlarının şiddetleri genellikle azalmaktadır. Etlik tavuk pisliğinde ise belirgin bir azalma olmamıştır. 1024 – 1036 cm^{-1} ’de biyokütlelerde gözlenen pikler yapıdaki C-O-C titreşimleridir. 300 °C’de elde edilen biyokömürlerin spektrumlarına baktığımızda bu piklerin şiddetinde belirgin bir azalma vardır. Bu da yapıdaki selüloz ve hemiselülozun sıcaklığın etkisiyle bozunduğunu göstermektedir (Sevilla et al., 2011).



4.7 Zeytin ağacı budama atıklarının FT-IR spektrumları



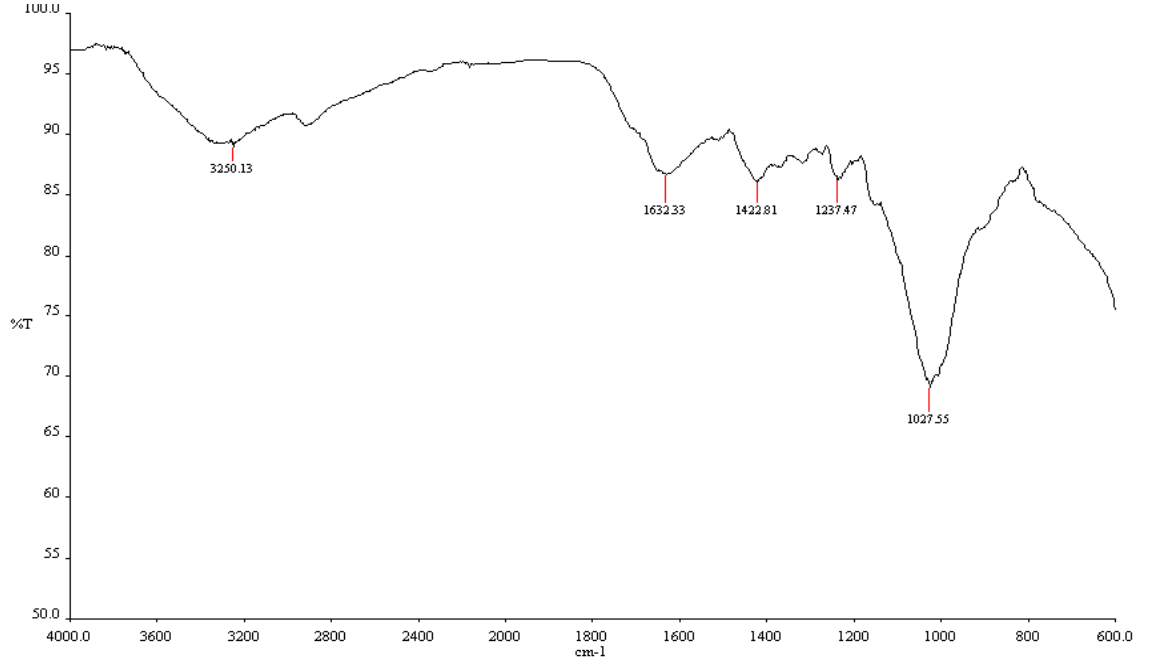
Şekil 4.8 300 °C'de zeytin ağacı budama atıklarından elde edilen biyokömürün FT-IR spektrumları



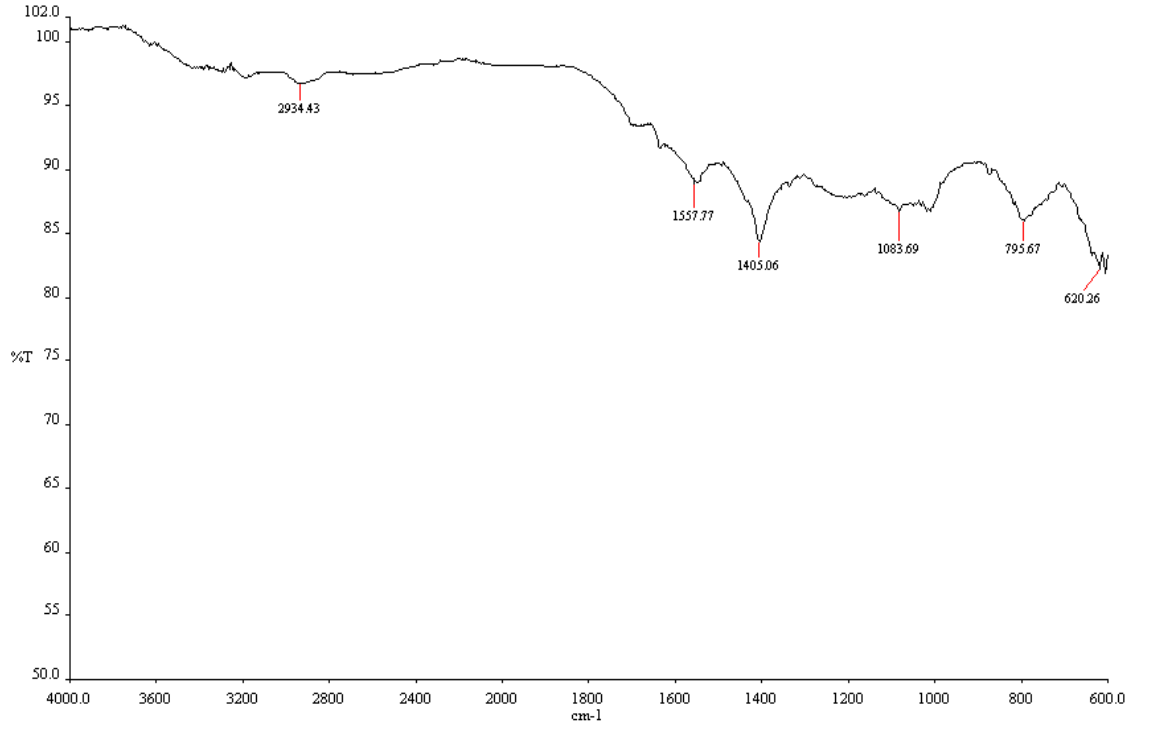
Şekil 4.9 Asma budaklarının FT-IR spektrumları



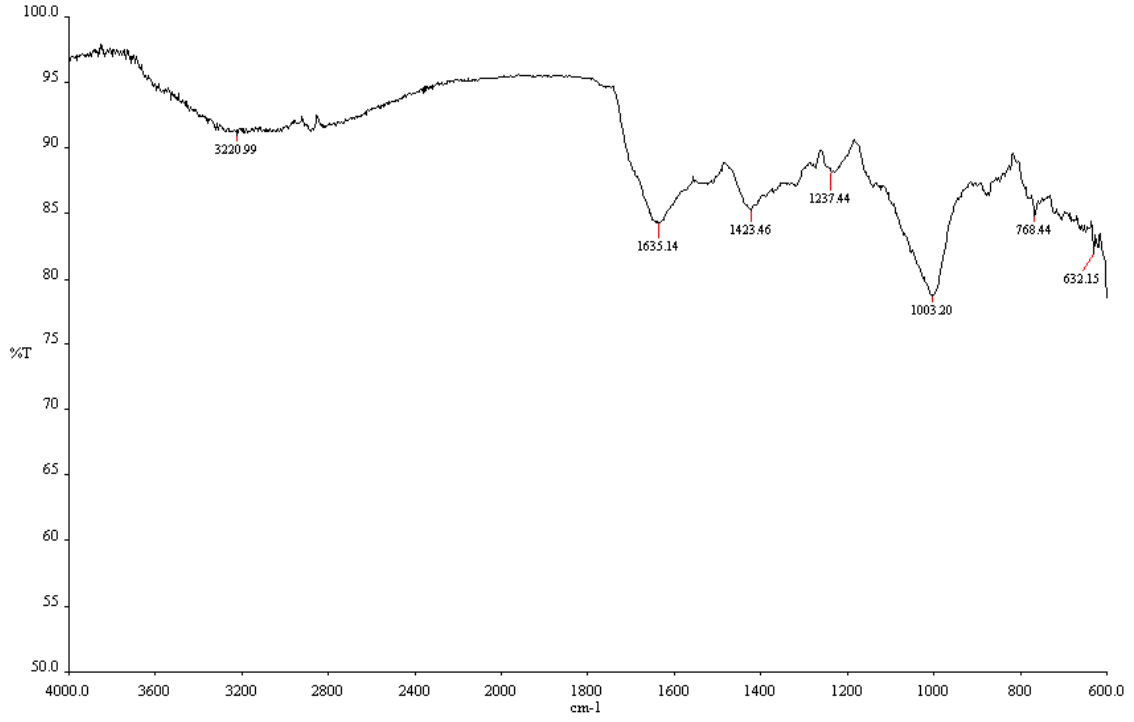
Şekil 4.10 300 °C'de asma budaklarından elde edilen biyokömürün FT-IR spektrumları



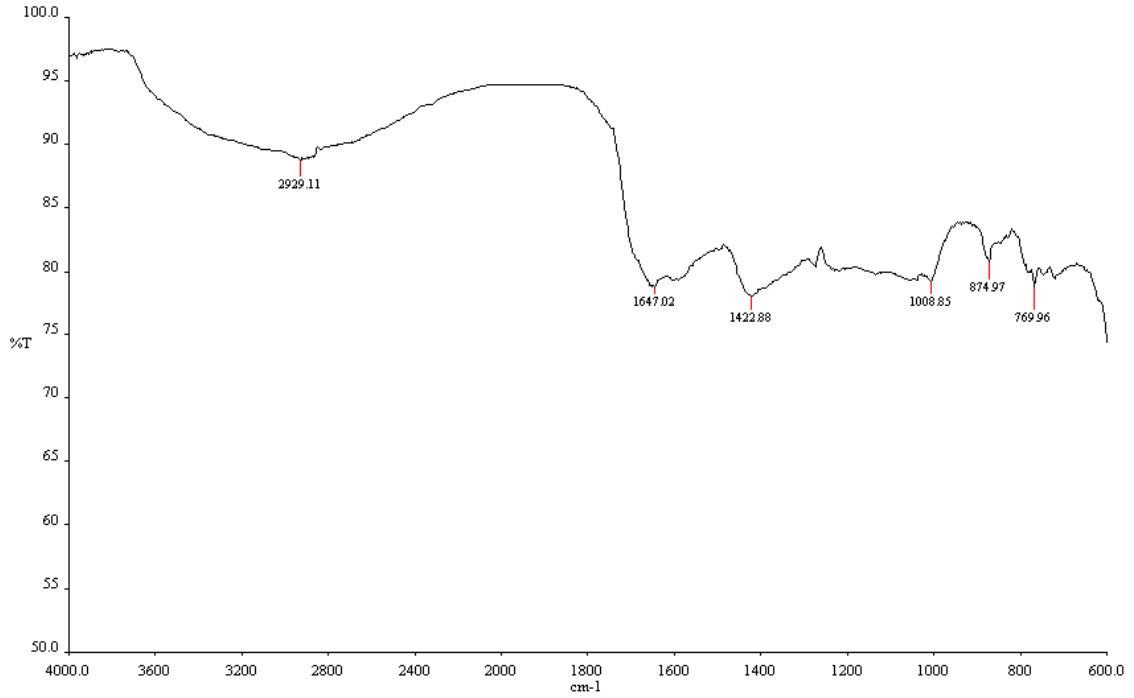
Şekil 4.11 Mısır sapının FT-IR spektrumları



Şekil 4.12 300 °C'de mısır sapından elde edilen biyokömürün FT-IR spektrumları



Şekil 4.13 Etlik tavuk pisliğinin FT-IR spektrumları



Şekil 4.14 300 °C'de etlik tavuk pisliğinden elde edilen biyokömürün FT-IR spektrumları

4.5 Polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) analizi

Biyokömürlerin PAH analiz sonuçları Çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Bu analize göre sıcaklığın PAH miktarı üzerinde etkili bir parametre olduğunu görmekteyiz. PAH oluşumu üzerinde sıcaklık kadar kullanılan biyokütle ve biyokömür elde etme yöntemi de etkilidir (Brown et al., 2006). Etlik tavuk pisiğinden elde edilen biyokömürlerde PAH miktarı sıcaklıkla artarken diğer biyokömürler için artış ve azalış göstermiştir. Ancak, 350°C'de zeytin budama atıklarından elde edilen biyokömürde PAH değeri çok fazla çıkmıştır. Bu değer deneysel bir hatadan kaynaklanmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalara baktığımızda, Hale et al., (2012) çeşitli hayvansal ve lignoselülozik atıklardan farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde elde edilen biyokömürlerin PAH değerlerini 0,07-3,37 mg/kg olarak bulmuştur. Anjum et al., (2014) odunsu biyokütlerden elde edilen biyokömürlerin PAH değerlerini 34,9 mg/kg ve 33,7 mg/kg olarak bulmuştur. Hilber et al., (2012) ticari olarak üretilen 40 farklı biyokömür için yaptıkları analizlerde PAH değerlerini 0,4-355 mg/kg arasında bulmuşlardır.

Çizelge 4.3 Biyokömürlerin PAH analizi

	c (EPA-PAH), mg/kg
T-ZB-250	10,38
T-ZB-300	15,47
T-ZB-350	7486,75
T-AB-250	8,64
T-AB-300	50,49
T-AB-350	1,49
T-MS-250	1,06
T-MS-300	0,88
T-MS-350	31,01
T-TP-250	3,56
T-TP-300	9,61
T-TP-350	123,54

5. SONUÇ

Bu çalışmada, torrefaction yöntemi ile farklı sıcaklıklar kullanılarak tarımsal arazilerden sağlanan zeytin ağacı budama atıklarının, asma budaklarının, mısır sapının ve etlik tavuk pisliğinin biyokömür haline getirilerek yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Sıcaklık artışıyla birlikte yakıt karakteristiği açısından linyit yapısında biyokömürler elde edilmiştir.

Elde edilen biyokömürlerin yakıt karakteristiğinin anlaşılması için elementel analiz, kül, uçucu madde ve sabit karbon tayini yapılmıştır. Biyokömürlerin termal bozunma özelliğinin belirlenmesinde termogravimetrik analiz, organik maddelerin yapılarını aydınlatmada FT-IR analizi ve içerisindeki zararlı aromatik bileşiklerin belirlenmesi için ise PAH analizi yapılmıştır.

Sıcaklığın artmasıyla sıvı ve gaz ürünlere dönüşüm daha fazla olduğundan katı kütle verimi düşmüştür. En yüksek biyokütle verimi %78 olarak 250 °C'de zeytin ağacı budama atıklarından elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça biyokömürlerin enerji yoğunluğu artarken enerji verimi kütle verimine bağlı olarak düşmüştür. Enerji verimi ise, 250 °C'de elde edilen biyokömürler için %80-90 civarında iken, bu oran 350 °C'de % 40-60'a düşmüştür. Torrefaction işlemiyle elde edilen biyokömürlerin üst ısıl değerinin hammaddesine kıyasla arttığı görülmüştür. 250 °C'de elde edilen biyokömürlerin üst ısıl değeri hammaddesine kıyasla %15-40 oranında artış görülmüş ve bu oran sıcaklık artışıyla %60'a kadar çıkmıştır.

H/O - O/C atomik oranları doğrultusunda çizilen van Krevelen diyagramındaki değişen bölgeler incelendiğinde, biyokütlelerin doğrudan yakılarak ısı enerjisi elde edilmesi yerine torrefaction işlemi uygulanarak ısı enerjisi elde edilmesinin daha doğru ve etkili bir yöntem olduğu ve elde edilen ürünlerin linyite benzer termal kararlılık ve ısıl değerleri olduğu görülmüştür.

FT-IR analizine göre 300 °C’de elde edilen biyokömürlerin spektrumlarına baktığımızda yapıdaki selüloz ve hemiselülozun sıcaklığın etkisiyle bozunduğunu görülmektedir.

PAH oluşumu üzerinde sıcaklık, kullanılan biyokütle ve biyokömür elde etme yönteminin etkili olduğu görülmüştür. Etlik tavuk pisiğinden elde edilen biyokömürlerde PAH miktarı sıcaklıkla artarken diğer biyokömürler için artış ve azalış göstermiştir.

Dünyada ve ülkemizde tarımsal üretimin artışıyla beraber hem bitkisel hasat atıkları hem de tarımsal endüstri atık miktarları yıldan yıla artış göstermektedir. Ayrıca tarımsal atıkların yanı sıra hayvancılık atıkları da önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmayla, tarımsal ve hayvan yetiştiriciliğinden sağlanan atıkların modern biyokütle teknolojileri kullanılarak yakıt olarak kullanılmasının mümkün olduğu gösterilmiştir. Doğru biyokütle dönüşüm teknolojileri kullanılarak biyokütle kaynaklarından biyokömür üretilmesi durumunda, bu yakıtın çevresel ve ekonomik anlamda ciddi getirileri olacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akdağ, N. F.**, 2007, Hidrolik ve yenilenebilir enerji çalışma grubu biyokütle enerjisi alt çalışma grubu raporu, Ankara.
- Al-Wabel, M.I., Al-Omran, A., El-Naggar, A.H., Nadeem, M. and Usman, R.A.**, 2012, Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes, *Bioresource Technology*, S0960-8524(12)02023-8.
- Ar, F.F.**, 2008, Biyoyakıtlar tehdit mi fırsat mı?, *Mühendis ve Makina* 49(581): 3-9s.
- Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı**, 2012, Biyokütle Sektör Raporu, Isparta, 24s.
- Batidzirai, B., Mignot, A. P. R., Schakel, W. B., Junginger, H. M. And Faaij, A. P. C.**, 2013, Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects, *Energy* 62, 196-214p.
- Brown, R. A., Kercher, A. K., Nguyen, T. H., Nagle, D. C. And Ball, W. P.**, 2006, Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Org. Geochem.*, 37 (3):321–333p.
- Bugg, T.**, 2004, Introduction to enzyme and coenzyme chemistry, Blackwell Publishing Ltd, ISBN: 1-4051-1452-5.
- Cao, X., Ro, K.S., Chappell, M., Li, Y. and Mao, J.**, 2011, Chemical Structures of Swine-Manure Chars Produced under Different Carbonization Conditions Investigated by Advanced Solid-State ¹³C Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy, *Energy & Fuels*, 25(1): 388–397p.
- Çevre ve Orman Bakanlığı**, 2008, Orman Genel Müdürlüğü, Ormandan Enerjiye Biyokütleden Enerji Üretimi Raporu, Ankara.
- Demir, İ.**, 2014, Biyoyakıt Üretiminde Türk Tarım Potansiyelinin Değerlendirilmesi, Enerji Tarımı ve Biyoyakıtlar 4. Ulusal Çalıştayı, Samsun.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dinesh, M., Charles, U., Pittman, Jr. and Philip, H.**, 2006, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil, A Critical Review, *Steele Energy Fuels*, 20; 848-889p.
- Duygu, D., Udoh, A.U., Ozer, T., Akbulut, A., Erkaya, I., Yildiz, K. and Guler, D.**, 2012, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for identification of *Chlorella vulgaris* Beijerinck 1890 and *Scenedesmus obliquus* (Turpin) Kützing 1833, *African Journal of Biotechnology* Vol. 11(16):3817-3824p.
- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı**, Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü, <http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyokutle.aspx> (Erişim Tarihi: 15 Aralık 2014)
- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı**, Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü, http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyo_gazlastirme.aspx (Erişim Tarihi: 15 Aralık 2014)
- EPA**, US Environmental Protection Agency (EPA), 1999, Compendium Method TO-13A, Cincinnati, OH, USA.
- Fengel, D. and Wegener, G.**, 1984, *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions Volume I.*, Walter de Gruyter, Berlin-New York.
- Fuertes, A. B., Arbestain, M.C., Sevilla, M., Macia-Agullo, J.A., Fiol, S., Lopez, R., Smernik, R.J., Aitkenhead, W.P., Arce, F. and Macias, F.**, 2010, Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover, *Australian Journal of Soil Research*, 48:618-626p.
- Hatunoğlu, E.E.**, 2010, *Biyoyakıt Politikalarının Tarım Sektörüne Etkileri*, DPT, Uzmanlık Tezleri İktisadi Sektörler ve Koordinasyon Genel Müd., Ankara.
- Ibrahim, H.H., Darvell, L.I., Jones, J.M. and Williams, A.**, 2012, Physicochemical characterisation of torrefied biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (in press).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kadiođlu, S. ve Telliđlu, Z.**, 1996, Enerji Kaynaklarının Kullanımı ve Çevreye Etkileri, TMMOB 1. Enerji Sempozyumu, Ankara, 67s.
- Karaman, S.**, 2006, Hayvansal üretimden kaynaklanan çevre sorunları ve çözüm olanakları, KSU, *Journal of Science and Engineering* 9(2): 133-139s.
- Kheshgi, H.S., Prince, R.C. and Marland, G.**, 2000, The potential of biomass fuels in the context of global climate change: Focus on transportation fuels, *Annu. Rev. Energy. Environ.*, 25: 199–244p.
- Kleinschmidt**, 2010, Overview of International Developments in Torrefaction, Kema Netherland BV, <http://www.dnvgl.com/energy/> (Erişim Tarihi: 5 Ocak 2015)
- Koç, E. ve Şenel, M.C.**, 2013, Dünyada ve Türkiye’de enerji durumu - Genel Deđerlendirme, Mühendis ve Makina, cilt 54, sayı 639, 32-44s.
- Koppejan, J., Sokhansanj, S., Melin, S. and Madrali, S.**, 2012, Status Overview of Torrefaction Technology, IEA Bioenergy Task 32 Final Report.
- Krässig, H.A.**, 1993, Cellulose, structure, accessibility and reactivity, Gordon&Breach Publishers, 5301 Tacony Street, Philadelphia, PA.
- Lee, Y., Euma, P., Ryu, C., Park, Y., Jung, J. and Hyun, S.**, 2013, Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of Geodae-Uksae 1, *Bioresource Technology*, 130:345–350p.
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C. and Lu, Q.**, 2004, Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Processing Technology*, 85:1201– 1211p.
- Maiti, S., Dey, S., Purakayastha, S. and Ghosh, B.**, 2006, Physical and thermochemical characterization of rice husk char as a potential biomass energy source, *Bioresource Technology*, 97: 2065–2070p.
- Mckendry, P.**, 2002a., Energy production from biomass (part1): Overview of biomass, *Bioresource Tech.*, 83: 37-46pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- McMillan, J.D.**, 1993, Pretreatment of lignocellulosic biomass, In: Enzymatic conversion of biomass for fuel production (Himmel, M.E., Baker, J.O. and Overend, R.P.), *American Chemical Society*, Washington, D.C., 292–323p.
- Medic, D., Darr, M., Shah, A., Potter, B. and Zimmerman, J.**, 2012, Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading, *Fuel* 91:14-154p.
- Meier, D. and Faix, O.**, 1999, State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials, A Review, *Bioresource Technology*, 68:71-77p.
- Olgun, H., Keivani, B., Ersöz, Ö. ve Koçar, G.**, 2014, Biyokömürün Termokimyasal Enerji Dönüştürme Sistemlerinde Kullanılması, Enerji Tarımı ve Biyoyakıtlar 4. Ulusal Çalıştayı, Samsun.
- Pala, M.**, 2013, Hydrothermal conversion of biomass, Phd Thesis, EU Institute of Natural and Applied Sciences, 18p.
- Patel, B., Gami, B. and Bhimani H.**, 2011, Improved fuel characteristics of cotton stalk, prosopis and sugarcane bagasse through torrefaction, *Energy for Sustainable Development* 15:372-375p.
- Sadaka, S., Sharara, M.A., Ashworth, A., Keyser, P., Allen, F. and Wright A.**, 2014, Characterization of biochar from switchgrass carbonization, *Energies*, 7:548-567.
- Sevilla, M., Maciá-Agulló, J.A. and Fuertes, A.B.**, 2011, Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products, *Biomass and Bioenergy*, 35(7): 3152–3159p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sluiter, J.B., Ruiz, R.O., Scarlata, C.J., Sluiter, A.D., and Templeton, D.W.**, 2010, Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks, 1. Review and Description of Methods, *J. Agric. Food. Chem.*, 58: 9043–9053p.
- Soetaert, W. and Vandamme, E.J.**, 2008, Biofuels, John Wiley & Sons, Ltd., ISBN: 978-0-470-02674-8.
- Soltej, E.J.**, 1988, Pyrolysis oils from biomass producing, analyzing and upgrading, *American Chemical Society symposium*, Washington D. C., 356 –365p.
- Şahin, S., ve Altunal, N.**, 2008, Etlik Piliç Dışkılarının Gübre Olarak Değerlendirilmesi ve Önemi”, *Veteriner Tavukçuluk Derneği Dergisi*, Cilt 6, Sayı 3, 6-7s.
- Titirici, M.M., Thomas, A., Yu, S.H., Muller, O. and Antonietti M.** 2007d., A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization, *Chem. Mater.*, Vol.19(17): 4205-4212p.
- Twidell, J. W. and Weir, A. D.**, 1986, Renewable energy resources, First Published, Cambridge University, Great Britain.
- Valenzuela, M.B., Jones, C.W. and Agrawal, P.K.**, 2006, *Energy Fuels* 20: 1744–1752p.
- Wannapeera, J., Fungtammasan, B. and Worasuwanarak, N.**, 2011, Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92: 99-105p.
- Wisconsin, B. and Iorefina N. G.**, Development Initiative, “Fermentation of lignocellulosic biomass”, <http://www.biorefine.org/index.php> (Erişim Tarihi: 18 Aralık 2014)

- Yan, W. and Acharjee, T.**, 2009, Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 28(3): 435–440p.
- Zanzi, R., Sjöström, K. And Björnbom, E.**, 2002, Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, *Biomass & Bioenergy*, 23:357-366p.
- Zhang, J.L.G., Li, X.D., Qi, S.H., Liu, G.Q. and Peng, X.Z.**, 2006, Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in subtropical city, Guangzhou, South China, *Science of the Total Environment*, 355:145–155p.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ezgi ERDOĞAN

Uyruđu : T.C.

Dođum Yeri : KIRIKKALE

Dođum Tarihi : 16.01.1990

Medeni Hali : Bekar

EĞİTİM BİLGİLERİ

2004 - 2007 Kırıkkale Fen Lisesi / KIRIKKALE

2007 - 2012 İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliđi Bölümü, İZMİR

2013 - 2015 Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri
Anabilim Dalı, Bornova / İZMİR