

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**ÇEŞİTLİ BİYOKÜTLELERDEN HİDROTERMAL KARBONİZASYON  
YÖNTEMİ İLE BİYOKÖMÜR ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Tuğrul YUMAK**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2016**

**Her hakkı saklıdır**

## TEZ ONAYI

Tuğrul YUMAK tarafından hazırlanan “**Çeşitli Biyokütlelerden Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi İle Biyokömür Eldesi ve Karakterizasyonu**” adlı tez çalışması 18/01/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Ali SINAĞ  
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

### Jüri Üyeleri:

**Başkan:** Prof. Dr. Muammer CANEL  
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

**Üye** : Prof. Dr. Metin GÜRÜ  
Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Üye** : Prof. Dr. Zeki AKTAŞ  
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Üye** : Prof. Dr. Ali SINAĞ  
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

**Üye** : Doç. Dr. Kamran POLAT  
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylarım.**

**Prof. Dr. İbrahim DEMİR**  
Enstitü Müdürü

## ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

18.01.2016

Tuğrul YUMAK

## ÖZET

Doktora Tezi

### ÇEŞİTLİ BİYOKÜTLELERDEN HİDROTERMAL KARBONİZASYON YÖNTEMİ İLE BİYOKÖMÜR ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Tuğrul YUMAK

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali SINAĞ

Bu çalışmada çeşitli biyokütlelerden hidrotermal karbonizasyon tekniği ile biyokömür elde edilmesinde deney sıcaklığı, deney süresi ve biyokütle/su oranı gibi birincil deney değişkenleri ile ön basınç ve katalizör kullanımı gibi ikincil deney değişkenlerinin biyokömür verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen ürünler kristal yapılarının belirlenmesi için XRD, ısıl değerinin belirlenmesi için bombalı kalorimetre, C, H, N, O ve S içeriğinin belirlenmesi için element analizi, yanma özelliklerinin belirlenmesi için TGA-DTA, mineral içeriklerinin belirlenmesi için XRF teknikleri ile karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar MKP Alpagut linyitleri ile kıyaslanmıştır. Gerçek biyokütle olarak ülkemizde ciddi atık potansiyeline sahip olan fındikkabuğu ve pirina ile su tipi biyokütleye örnek olması bakımından alg (Spirulina), model biyokütle olarak glikoz ve selüloz kullanılmıştır. Tez kapsamında yapılan deneyler sonucunda pirina ve fındikkabuğundan elde edilen biyokömürlerin MKP linyitine göre daha yüksek üst ısıl değere ve daha düşük kükürt ve mineral içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Böylelikle fındikkabuğu ve pirinanın çevre dostu katı yakıt kaynağı olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

**Ocak 2016, 106 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Hidrotermal karbonizasyon, Biyokömür, Atık biyokütle, Biyokömür karakterizasyonu, Biyokömürün yanma özellikleri

## ABSTRACT

Ph.D. Thesis

### PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIOCHAR OBTAINED FROM DIFFERENT TYPES OF BIOMASSES

Tuğrul YUMAK

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ali SINAĞ

In this thesis, the effect of primary (temperature, time and biomass/water ratio) and secondary (pre-pressure and catalysts) experimental parameters on the biochar yield obtained from various biomasses via hydrothermal carbonization were examined. The obtained biochars were characterized by XRD to determine the crystal structure, calorimeter to determine the heating value, elemental analysis to find out the C, H, N, O, and S amounts, TGA-DTA to determine the combustion characteristics and XRF to determine the mineral content. All the results were compared with MKP Alpagut lignite. Hazel nut shell and olive oil residue which has a great waste potential in our country and seaweed (*Spirulina*) for an example of water-type biomass were used as real biomasses, glucose and cellulose were used as model biomasses. As a result, biochars obtained from hazelnut shell and olive oil residue have higher gross heating value and lower sulphur and mineral content than MKP lignites. Thus hazelnut shell and olive oil residue can be assessable as a source to obtain environment- friendly solid fuel.

**January 2016, 106 pages**

**Key Words:** Hydrothermal Carbonization, Biochar, Waste Biomass, Characterization of biochar, Combustion properties of biochars

## ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarımın her aşamasında gösterdiği ilgi, anlayış ve her türlü destek için tez danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Ali SINAĞ'a (Ankara Üniversitesi Kimya A.B.D) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezin teorik kısmına yaptıkları katkı, yönlendirme ve her konuda yardımları için Prof. Dr. Muammer CANEL'e (Ankara Üniversitesi Kimya A.B.D) ve Prof. Dr. Zeki AKTAŞ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği A.B.D) teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım sırasında 2211-Yurtiçi Doktora Bursu ile maddi olarak beni destekleyen TÜBİTAK BİDEB'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında bana destek olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tuğrul YUMAK

Ankara, Aralık 2015

## İÇİNDEKİLER

|  |      |
|--|------|
| TEZ ONAY SAYFASI   |      |
| ETİK.....  | i    |
| ÖZET.....  | ii   |
| ABSTRACT.....  | iii  |
| ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....   | iv   |
| KISALTMALAR DİZİNİ.....  | vii  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....   | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....   | x    |
| 1. GİRİŞ.....  | 1    |
| 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ.....                                   | 8    |
| 2.1 Biyokütle.....   | 8    |
| 2.2 Biyokütlenin Özellikleri.....  | 9    |
| 2.2.1 Nem içeriği.....   | 9    |
| 2.2.2 Isıl Değer.....  | 10   |
| 2.2.3 Sabit karbon ve uçucu madde.....   | 10   |
| 2.2.4 Kül/ kalıntı içeriği.....  | 11   |
| 2.2.5 Alkali metal içeriği.....  | 11   |
| 2.2.6 Selüloz/lignin içeriği.....  | 12   |
| 2.2.7 Yığın yoğunluğu.....   | 12   |
| 2.3 Termokimyasal Biyokütle Dönüşüm Teknikleri.....                            | 12   |
| 2.3.1 Yanma.....   | 13   |
| 2.3.2 Gazlaştırma.....   | 15   |
| 2.3.3 Piroлиз.....   | 18   |
| 2.3.4 Hidrotermal karbonizasyon.....   | 19   |
| 2.4 Termokimyasal Biyokütle Dönüşüm Tekniklerinin Kıyaslanması.....            | 21   |
| 2.5 Hidrotermal Karbonizasyon ile Biyokömür Oluşum Mekanizması.....            | 22   |
| 2.6 Literatür Özeti.....   | 23   |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM.....   | 28   |
| 3.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler.....                                      | 28   |
| 3.2 Deneylerin Yapılışı.....   | 28   |
| 3.3 Karakterizasyon Yöntemleri ve Kullanılan Cihazlar.....                     | 29   |
| 3.3.1 Element analizi.....   | 30   |
| 3.3.2 Bombalı kalorimetre (Üst ısıl değer analizleri).....                     | 30   |
| 3.3.3 TGA-DTA Analizleri.....  | 31   |
| 3.3.4 XRD analizleri.....  | 31   |
| 3.3.5 XRF analizleri.....  | 32   |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....   | 33   |
| 4.1 Temel Deney Değişkenlerinin Biyokömür/Katı Ürün Verimi Üzerine Etkisi..... | 33   |
| 4.1.1 Glikozdan katı ürün eldesi.....  | 33   |
| 4.1.2 Selülozdan katı ürün eldesi.....   | 37   |
| 4.1.3 Fındıkkabuğundan biyokömür eldesi.....                                   | 41   |
| 4.1.4 Pirinadan biyokömür eldesi.....  | 44   |
| 4.1.5 Alglerden biyokömür eldesi.....  | 47   |
| 4.2 İkincil Deney Değişkenlerinin Biyokömür Verimi Üzerine Etkisi.....         | 51   |

|   |     |
|---|-----|
| 4.2.1 Basıncın biyokömür/katı ürün verimi üzerine etkisi .....                              | 51  |
| 4.2.2 Katalizör olarak kullanılan çeşitli tuzların biyokömür verimi üzerine etkisi .....    | 53  |
| 4.3 Biyokömürlerin/Katı Ürünlerin Kristal Yapı Analizleri.....                              | 54  |
| 4.4 Biyokömürlerin/Katı Ürünlerin Isıl Analizleri ve Yanma Özellikleri .....                | 60  |
| 4.5 Biyokömürlerin/Katı Ürünlerin Element ve Üst Isıl Değer Analizleri .....                | 68  |
| 4.6 Biyokömürlerin/Katı Ürünlerin Van Krevelen Diyagramları.....                            | 78  |
| 4.7 Biyokömürlerin/Katı Ürünlerin XRF analizleri .....                                      | 79  |
| 5. SONUÇ.....   | 82  |
| KAYNAKLAR .....   | 85  |
| EKLER .....   | 91  |
| EK 1 MKP Linyit (üstte) ve G200-2-1:10 (altta) kodlu katı ürüne ait termogramlar .....      | 92  |
| EK 2 G200-4-1:10 (üstte) ve G175-6-1:10 (altta) kodlu katı ürünlere ait termogramlar .....  | 93  |
| EK 3 G150-6-1:10 (üstte) ve S175-6-1:10 (altta) kodlu katı ürünlere ait termogramlar .....  | 94  |
| EK 4 S200-6-1:50 (üstte) ve S200-6-1:20 (altta) kodlu katı ürünlere ait termogramlar .....  | 95  |
| EK 5 FK200-4-1:20 (üstte) ve FK175-4-1:20 (altta) kodlu biyokömürlere ait termogramlar..... | 96  |
| EK 6 FK150-4-1:20 (üstte) ve FK200-6-1:20 (altta) kodlu biyokömürlere ait termogramlar..... | 97  |
| EK 7 FK200-6-1:50 (üstte) ve P200-6-1:10 (altta) kodlu biyokömürlere ait termogramlar.....  | 98  |
| EK 8 P175-6-1:10 (üstte) ve P150-6-1:10 (altta) kodlu biyokömürlere ait termogramlar.....   | 99  |
| EK 9 P200-6-1:50 (üstte) ve A200-2-1:20 (altta) kodlu biyokömürlere ait termogramlar.....   | 100 |
| EK 10 A200-4-1:20 (üstte) ve A175-6-1:20 (altta) kodlu biyokömürlere ait termogramlar ..... | 101 |
| ÖZGEÇMİŞ.....   | 102 |

## KISALTMALAR DİZİNİ

|     |                            |
|-----|----------------------------|
| BK  | Biyokömür kazanımı         |
| DTA | Diferansiyel termal analiz |
| ETE | Enerji tutulma etkinliği   |
| EY  | Enerji yoğunluğu           |
| HHV | Üst ısıl değer             |
| HMF | Hidroksimetilfurfural      |
| HTC | Hidrotermal karbonizasyon  |
| KDK | Karbon dönüşüm kesri       |
| Kİ  | Karbon içeriği             |
| KK  | Karbon kesri               |
| KY  | Karbon yoğunluğu           |
| LHV | Alt ısıl değer             |
| NCV | Net ısıl değer             |
| TGA | Termogravimetrik analiz    |
| VM  | Uçucu madde                |
| XRD | X-ışını kırınım deseni     |
| XRF | X-ışını flüoresans         |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 1.1 Kaynaklar bazında Dünyada ve Türkiye’de birincil enerji tüketimi (%)<br>(Anonymous 2014) ..... | 1  |
| Şekil 1.2 Yenilenebilir enerji kaynakları .....  | 2  |
| Şekil 1.3 Biyokütle dönüşümü ile değişik formlarda enerji eldesi<br>(Pande ve Bhaskarwar 2012) .....     | 3  |
| Şekil 1.4 Termokimyasal biyokütle dönüşüm teknikleri ve elde edilen ürünler.....                         | 5  |
| Şekil 2.1 Biyokütle tipleri .....  | 8  |
| Şekil 2.2 Van Krevelen Diyagramı (Anonymous 2015).....   | 11 |
| Şekil 2.3 Doğrudan yakma işleminin şematik gösterimi .....   | 14 |
| Şekil 2.4 Gazlaştırma sisteminin şematik gösterimi .....   | 17 |
| Şekil 2.5 Gazlaştırma işlemindeki temel tepkimeler<br>(Damartzis ve Zabaniotou 2011) .....               | 17 |
| Şekil 2.6 Piroliz sonrası elde edilen ürünler .....  | 18 |
| Şekil 2.7 Su ve karbondioksit için p-T faz diyagramları.....   | 19 |
| Şekil 2.8 Biyokömür oluşum mekanizması .....   | 23 |
| Şekil 3.1 Tez kapsamında kullanılan biyoküteller .....   | 28 |
| Şekil 3.2 HTC deneylerinin gerçekleştirildiği deney sistemleri .....                                     | 29 |
| Şekil 4.1 Deney sıcaklığının glikozdan elde edilen katı ürün verimi üzerine<br>etkisi .....              | 34 |
| Şekil 4.2 Deney süresinin glikozdan elde edilen katı ürün verimi üzerine etkisi .....                    | 35 |
| Şekil 4.3 Biyokütle/su oranının glikozdan elde edilen katı ürün verimi üzerine<br>etkisi .....           | 36 |
| Şekil 4.4 Deney sıcaklığının selülozdan elde edilen katı ürün verimi üzerine<br>etkisi .....             | 38 |
| Şekil 4.5 S175-6-1:10 ve S200-6-1:10 kodlu katı ürün örneklerine ait fotoğraflar .....                   | 38 |
| Şekil 4.6 Deney süresinin selülozdan elde edilen katı ürün verimi üzerine etkisi.....                    | 39 |
| Şekil 4.7 Biyokütle/su oranının selülozdan elde edilen katı ürün verimi üzerine<br>etkisi .....          | 40 |
| Şekil 4.8 Deney sıcaklığının fındikkabuğundan elde edilen biyokömür verimi<br>üzerine etkisi.....        | 42 |
| Şekil 4.9 Deney süresinin fındikkabuğundan elde edilen biyokömür verimi üzerine<br>etkisi .....          | 43 |
| Şekil 4.10 Biyokütle/su oranının fındikkabuğundan elde edilen biyokömür verimi<br>üzerine etkisi .....   | 44 |
| Şekil 4.11 Deney sıcaklığının pirinadan elde edilen biyokömür verimi üzerine<br>etkisi .....             | 45 |
| Şekil 4.12 Deney süresinin pirinadan elde edilen biyokömür verimi üzerine<br>etkisi .....                | 46 |
| Şekil 4.13 Biyokütle/su oranının pirinadan elde edilen biyokömür verimi üzerine<br>etkisi .....          | 47 |
| Şekil 4.14 Deney sıcaklığının alglardan elde edilen biyokömür verimi üzerine<br>etkisi .....             | 48 |
| Şekil 4.15 Deney süresinin alglardan elde edilen biyokömür verimi üzerine<br>etkisi .....                | 50 |

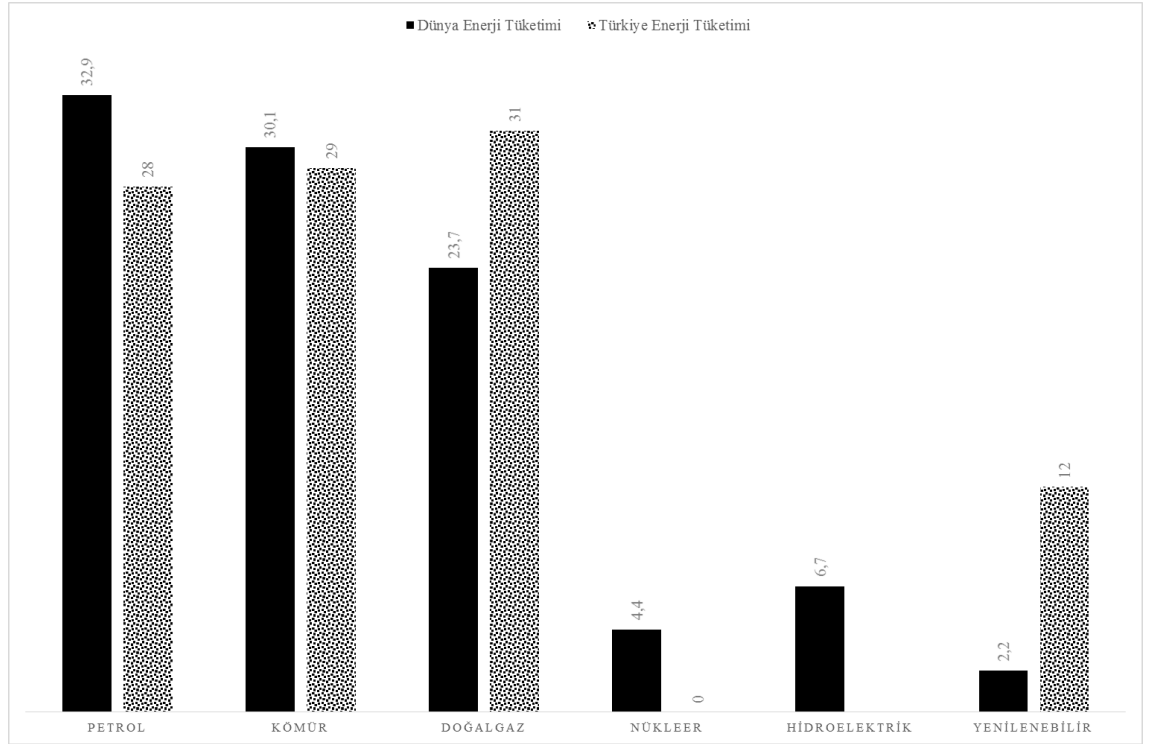
|  |    |
|--|----|
| Şekil 4.16 Biyokütle/su oranının alglerden elde edilen biyokömür verimi üzerine etkisi .....   | 50 |
| Şekil 4.17 Ön basıncın biyokömür/katı ürün verimi üzerine etkisi .....   | 52 |
| Şekil 4.18 NaCl ve Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> tuzlarının biyokömür verimi üzerine etkisi.....   | 53 |
| Şekil 4.19 Glikozun X-ışınları kırınım desenleri .....   | 55 |
| Şekil 4.20 MKP linyit, G175-6-1:10, G200-6-1:10 ve G220-6-1:10 kodlu katı ürün örneklerine ait X-ışınları kırınım desenleri .....                    | 55 |
| Şekil 4.21 Selülozun X-ışınları kırınım desenleri .....  | 56 |
| Şekil 4.22 MKP linyit, S150-6-1:10 ve S200-6-1:10 kodlu katı ürün örneklerine ait X-ışınları kırınım desenleri .....                                 | 57 |
| Şekil 4.23 Fındıkkabuğu, MKP linyit ve FK200-4-1:20, FK200-6-1:20 ve FK200-6-1:50 kodlu biyokömür örneklerine ait X-ışınları kırınım desenleri ..... | 57 |
| Şekil 4.24 Pirina, MKP linyit ve P200-6-1:10, P175-6-1:10 ve P200-6-1:50 kodlu biyokömür örneklerine ait X-ışınları kırınım desenleri.....           | 59 |
| Şekil 4.25 Alg, MKP linyit ve A200-1-1:20 ve A200-4-1:20 kodlu biyokömür örneklerine ait X-ışınları kırınım desenleri .....                          | 59 |
| Şekil 4.28 Tutuşma ve yanma sıcaklığının belirlenmesi 2015) .....  | 65 |
| Şekil 4.29 Biyoküteller ve bazı biyokömürlerin/katı ürünlerin van Krevelen diyagramları .....  | 78 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Çizelge 2.1 Koşullara bağlı olarak yapılan gazlaştırma yöntemleri .....                            | 15 |
| Çizelge 2.2 Sıcaklık ve basınca bağlı olarak biyokütle dönüşümünden elde edilen ürünler.....       | 21 |
| Çizelge 2.3 Elde edilen ürün verimine bağlı olarak termokimyasal biyokütle dönüşüm teknikleri..... | 22 |
| Çizelge 4.1 Glikozun hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen katı ürün verimleri .....          | 35 |
| Çizelge 4.2 Selülozun hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen katı ürün verimleri .....         | 39 |
| Çizelge 4.3 Fındıkkabuğu ve pirinanın içerik analizleri .....                                      | 42 |
| Çizelge 4.4 Fındıkkabuğunun hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen biyokömür verimleri.....    | 43 |
| Çizelge 4.5 Pirinanın hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen biyokömür verimleri .....         | 45 |
| Çizelge 4.6 Alglerin hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen katı fazların verimleri .....      | 49 |
| Çizelge 4.7 MKP linyit, biyoküteller ve biyokömürlerin/katı ürünlerin kaba analizleri              | 65 |
| Çizelge 4.8 Biyokömürlerin/katı ürünlerin element analizleri (%) ve HHV (kJ/kg)değerleri .....     | 69 |
| Çizelge 4.9 Karbon ve enerji bağlantılı eşitlikler ve açıklamaları (Lu vd. 2013).....              | 73 |
| Çizelge 4.10 Biyokömür/katı ürün eldesinde karbon dönüşümüne ilişkin hesaplamalar .....            | 74 |
| Çizelge 4.11 Biyokömür toksin raporu .....   | 80 |
| Çizelge 4.12 MKP linyit, biyokütle ve biyokömürlere ait mineral analizleri.....                    | 81 |

## 1. GİRİŞ

Ülkemiz nüfusunun son 5 yılda yıllık ortalama % 1,37 artmasına karşılık sadece elektrik talebi % 7 artmaktadır (www.tuik.gov.tr 2015). Bu durum artan nüfus ile birlikte enerjiye olan ihtiyacımızın da ne kadar ciddi bir şekilde arttığını ortaya koymaktadır. Hali hazırda kullanılan enerji temel olarak fosil kaynaklı yakıtlardan sağlanmaktadır. Şekil 1.1’de Dünya’da ve Türkiye’de kaynaklar bazında birincil enerji tüketim miktarları yüzde olarak görülmektedir. 2013 yılı verilerine göre, enerji ihtiyacının Dünya’da % 86,7’si, Türkiye’de ise % 88’i fosil kaynaklı yakıtlardan sağlanmaktadır.



Şekil 1.1 Kaynaklar bazında Dünyada ve Türkiye’de birincil enerji tüketimi (%) (Anonymous 2014)

Bilindiği üzere fosil kaynaklı yakıtların kullanımına bağlı olarak çok ciddi çevresel kirlilikler oluşmaktadır. “Küresel ısınma” adı verilen dünya yüzeyindeki sıcaklığın artmasının en temel nedeni fosil kaynaklı yakıtların kullanımından karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ve benzeri gazların salınımıdır. Küresel ısınma nedeniyle dünyanın ikliminde önemli değişiklikler olmakta ve insan sağlığı bundan doğrudan etkilenmektedir. Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi içinde, küresel ısınma ve iklim

değişikliği konusunda mücadeleyi sağlamaya yönelik uluslararası tek çerçeve programı olan “Kyoto Protokolü” ile “atmosferdeki sera gazı yoğunluğunun, iklime tehlikeli etki yapmayacak seviyelerde dengede kalmasını sağlamak” amaçlanmaktadır. Kyoto Protokolü’nü imzalayan ülkeler karbondioksit ve sera etkisine neden olan diğer beş gazın salınımını azaltmaya veya bunu yapamıyorlarsa salınım ticareti yoluyla haklarını arttırmaya söz vermişlerdir.

Küresel ısınma ile ilgili tartışmalar devam ederken artan enerji ihtiyacının karşılanması amacıyla alternatif/yenilenebilir kaynaklar konusundaki araştırmalar son yıllarda oldukça ilgi çekici hale gelmiştir. En genel olarak, yenilenebilir enerji kaynağı; enerji kaynağından alınan enerjiye eşit oranda veya enerjinin tükenme hızından daha çabuk bir şekilde kaynağın kendini yenileyebilmesi ile tanımlanır.



Şekil 1.2 Yenilenebilir enerji kaynakları

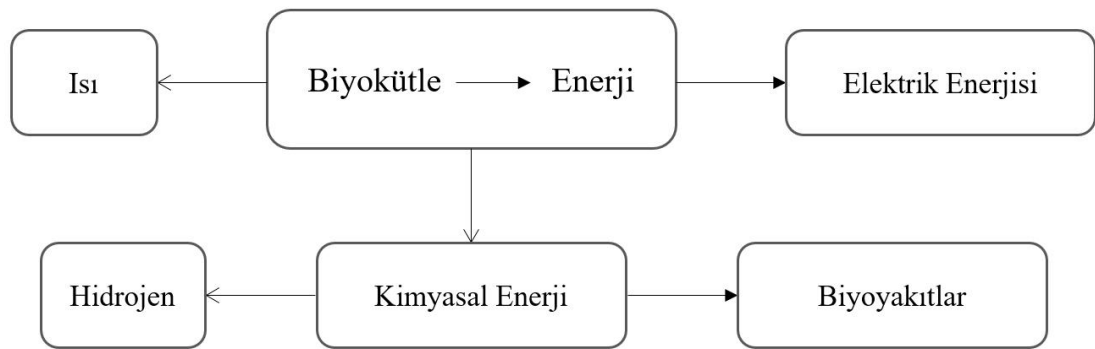
Şekil 1.2’de yenilenebilir enerji kaynakları görülmektedir. Güneş enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji, rüzgâr enerjisi, dalga(gel-git) enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları olarak adlandırılmaktadır. GEKA (Güney Ege Kalkınma Ajansı)

Yenilenebilir Enerji Çalışma raporuna göre, dünyadaki enerji ihtiyacının % 18'i yenilenebilir kaynaklardan sağlanmakta ve bu enerjinin % 71 gibi en büyük payını biyokütle enerjisi oluşturmaktadır (<http://geka.gov.tr> 2011). Yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik üretimi, su ısıtma, seraların ısıtılması, kurutma, aydınlatma, ısınma, kimyasal işlemler gibi çok sayıda alanda faydalanılmasına rağmen en büyük pay elektrik üretimine aittir (<http://geka.gov.tr> 2011).

Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, genelde güneş enerjisini fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak adlandırılır. Biyokütle, yaşayan tüm canlı varlıklar olarak bir genellemeye tabi tutulabilir ancak söz konusu enerji ve biyokütle dönüşümü olduğunda yalnızca özel olarak yetiştirilen bazı enerjistik bitkiler ve tarımsal atıklardan bahsedilmektedir.

Biyokütleden enerji elde edilmesi temel olarak karbon nötral bir işlemdir. Biyokütleden enerji eldesinde, fotosentez sırasında atmosferden absorplanan CO<sub>2</sub> kaynaklı karbon kullanılması ve sonrasında yine aynı karbondan oluşan CO<sub>2</sub> atmosfere salındığı için işlem sırasındaki net karbon çevrimi sıfır olmaktadır.

Biyokütle çeşitli teknikler kullanılarak çok farklı enerji formlarına dönüştürülmektedir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 Biyokütle dönüşümü ile değişik formlarda enerji eldesi (Pande ve Bhaskarwar 2012)

Biyokütle yakılarak doğrudan ısınma amaçlı kullanılabilceği gibi, yanma sırasında elde edilen ısı, borulardan geçirilerek sisteme ısı sağlamak; buhar üretimi yoluyla sisteme ısı sağlanması veya buhar türbinleri vasıtası ile elektrik enerjisi elde edilmesi amacıyla da kullanılabilir (Pande ve Bhaskarwar 2012). Ancak yakma yoluyla biyokütleden ısı elde edilmesi enerji verimliliği açısından oldukça verimsiz bir yöntemdir (Sınağ 2012). Daha ileri teknikler kullanılarak biyokütleden verimli bir şekilde enerji elde edilebilmektedir. Biyokütle dönüşüm teknolojileri temel olarak 4 basit başlık altında toplanır (Demirbaş 2001).

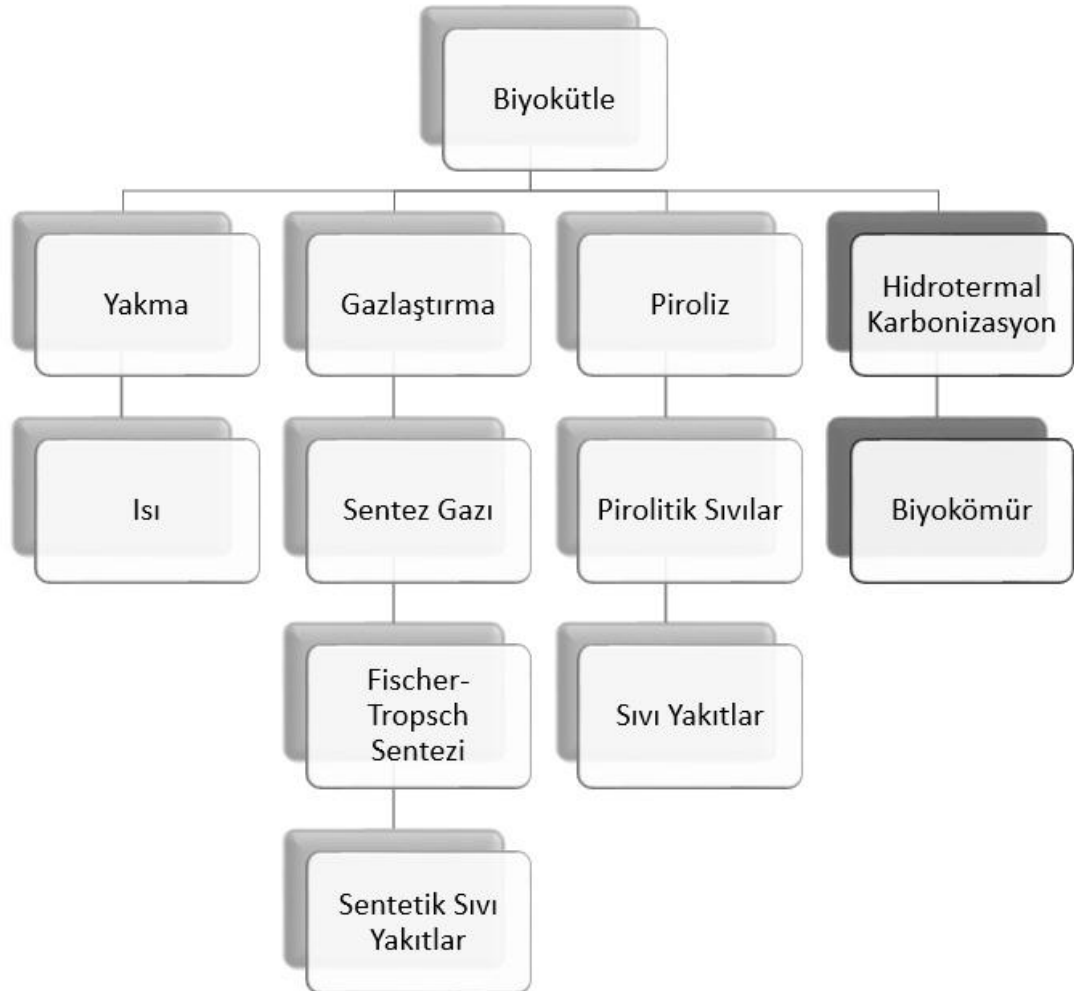
- Doğrudan Yakma
- Biyokimyasal Dönüşüm
- Agrokimyasal Dönüşüm
- Termokimyasal Dönüşüm

Biyokimyasal dönüşüm terimi genel olarak, biyokütleden çeşitli biyolojik süreçler yoluyla etanol gibi sıvı yakıtların üretimi olarak kullanılmaktadır. Bu biyolojik süreçler, selülozun asidik/enzimatik hidroliz yoluyla glikoza dönüşümü ve glikozun fermantasyon ile alkole dönüşümünü içermektedir (McKendry 2002). Son zamanlarda bu süreçlere görünür bölge ve karanlık fermantasyonları, fotosentez ve biyolojik su gazı tepkimesi gibi işlemler eklenerek biyolojik H<sub>2</sub> sentezi üzerine yoğunlaşmaktadır (Saxena vd. 2009).

Agrokimyasal dönüşüm bazı kaynaklarda sadece madde olarak yer almakla birlikte bu başlık altında deneysel veri sunan makalelere rastlanmamıştır. Agrokimyasal dönüşüm, çeşitli ders notlarında “fiziksel ve agrokimyasal dönüşüm” olarak geçmekte ve briketleme, pelletleme ve yakıt eldesi alt konularını içermektedir. Oysa briketleme ve pelletleme fiziksel işlemler olup fiziksel dönüşüm başlığı altında, yakıt eldesi ise termokimyasal ve/veya biyokimyasal dönüşüm başlığı altında incelenmektedir.

Termokimyasal dönüşüm başlığı altında, bazı kaynaklarda 3 farklı teknik, bazı kaynaklarda ise “doğrudan yakma” işlemi de dâhil edilerek 4 farklı teknik gösterilmektedir (Ciubota-Rosie vd. 2008, Demirbaş 2001).

En çok bilinen termokimyasal dönüşüm tekniği olarak bilinen gazlaştırma işlemi en basit haliyle, yüksek sıcaklıklarda kontrol edilebilir miktarda hava varlığında biyokütleden bir gaz karışımı elde edilmesi işlemi olarak tanımlanabilir. Gaz karışımı  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  gibi enerjitik gazları içermekle birlikte azot ve kükürt gibi kirlilikleri de içerebilmektedir (Damartzis ve Zabaniotou 2011). Gazlaştırma işlemi hava, oksijen, su buharı veya bunların karışımları ile de gerçekleştirilebilir. Kullanılan ortama ve sıcaklığa göre elde edilen gazların bileşimi dolayısıyla ısı değeri değişmektedir. Hava ile gerçekleştirilen gazlaştırma sonrası elde edilen gaz bileşimi 4-7 MJ/Nm ısı değere sahip iken su buharı ile yapılan gazlaştırma işlemi sonrası elde edilen bileşim yaklaşık olarak 10-14 MJ/Nm ısı değere sahiptir (Damartzis ve Zabaniotou 2011).



Şekil 1.4 Termokimyasal biyokütle dönüşüm teknikleri ve elde edilen ürünler

Piroliz işlemi oksijensiz ortamda gerçekleştirilen termokimyasal bir dönüşüm tekniğidir (Bridgwater 2012). Piroliz sonucu gerçekleştirilen işlem koşullarına bağlı olarak değişik bileşimlerde katı, sıvı ve gaz ürünler oluşmaktadır (Sınağ vd. 2011, Lee vd. 2007). Ayrıca piroliz işlemi atık yağlar gibi endüstriyel organik sıvı atıkların reformasyonu için de önemli bir seçenektir (Sınağ vd. 2011). Kullanılan katalizöre tipine göre istenilen bileşimlere yakın gaz ya da sıvı bileşimleri elde edilmesine karşın, piroliz temel olarak sıvı yakıtların elde edilmesinde kullanılmaktadır (Lee vd. 2007).

Hidrotermal karbonizasyon (HTC), “wet torrefaction”, “treatment with hot compressed water” (Hoekman vd. 2011) gibi isimlerle de anılan 160-250°C’ler (Kruse vd. 2013) arasında ve en çok 2-3 MPa basınçta yürütülen bir dönüşüm tekniğidir (Hu vd. 2010). HTC işlemi sonrasında genellikle katı ürün üzerine odaklanılmakta olup, bu katı ürün karbon temelli malzeme olarak adlandırılmaktadır. İşlem sonrası elde edilen katı ürünün özellikleri (kimyasal yapısı, yüzey morfolojisi gibi özellikleri) yüksek oranda karbonizasyon koşullarına ve kullanılan biyokütlenin tipine bağlıdır.

Biyokütle olarak tarımsal atıklar ülkemizde yılbasına yaklaşık olarak 38.220.000 ton atık miktarı ile önemli bir yer tutmakla beraber verimli bir şekilde değerlendirilmesi konusunda ciddi eksiklikler görülmektedir. Mevcut atıkların çok az bir kısmı kırsal bölgelerde ısınma amaçlı kullanılmakta geri kalanı ise anız olarak yakılmakta ya da çöp olarak bertaraf edilmektedir. Ciddi miktardaki bu atıkların etkin bir şekilde değerlendirilmesinin hem çevre hem de ülke ekonomisine katkısı yadsınamaz bir katma değer yaratacaktır. Bu atıkların yakılması ile elektrik elde edilmesine yönelik yeni kanun teklifleri olumlu gelişmeler olarak değerlendirilse de atıkların değerlendirilme alanını sınırlandırmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında çeşitli biyoküteller kullanılarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile biyokömür elde edilerek ayrıntılı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Model biyokütle olarak glikoz ve selüloz, gerçek biyoküteller olarak ülkemizde ciddi bir atık potansiyeline sahip olan fındıkkabuğu (133.000 ton/yıl) ve pirina (670.000 ton/yıl); sulak alanlarda kendiliğinden yetişen bir alg türü olan *Spirulina* seçilmiştir. Hidrotermal

karbonizasyon deneylerinde sıcaklık, basınç, süre, biyokütle/su oranı gibi birincil deney değişkenleri ile ön basınç ve katalizör kullanımı gibi ikincil deney değişkenlerinin elde edilen biyokömürün verimine etkisi incelemiştir. Ayrıca birincil deney değişkenlerinin, biyokömürlerin kristal yapısındaki değişime, üst ısıl değere, kül ve nem içeriğine ve yanma davranışları üzerine etkisi incelenmiştir. Tez kapsamında elde edilen biyokömürlerin zehirli element ve mineral içeriği analizleri de gerçekleştirilerek geniş çaplı kullanımı için çevreye etkileri tartışılmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar Bursa-Mustafakemalpaşa Alpagut linyitleri ile karşılaştırılmıştır.

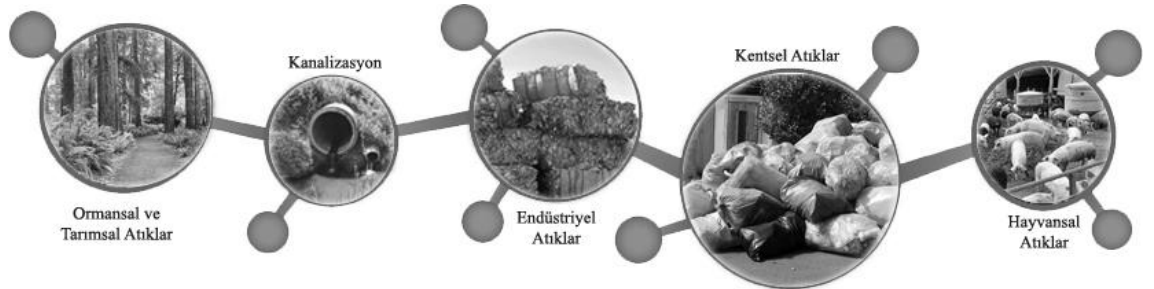
## 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

Gelişen teknoloji, tüketim bağımlılığı ve artan dünya nüfusuna bağlı olarak artan enerji ihtiyacının karşılanması hala birincil enerji kaynağı olarak nitelendirilen fosil kaynaklı yakıtlardan sağlanmaya çalışılmaktadır. Ancak fosil kaynaklı yakıtların çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinin mümkün olduğunca en aza indirilmesi için hazırlanan Kyoto Protokolü çerçevesinde CO<sub>2</sub> salınımının azaltılması yönünde önemli adımlar atılmaktadır.

Fosil yakıtlara alternatif yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütle önemli bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır. Biyokütle çok farklı tekniklerle enerjetik katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmektedir.

### 2.1 Biyokütle

Biyokütle temel olarak canlı ve cansız varlıklardan geriye kalan biyolojik madde olarak tanımlanabilir. Bu nedenle karbon temelli her türden madde biyokütle olarak adlandırılabilir. Ayrıca biyokütle, hidrojen ve oksijen içeren çeşitli organik moleküllerin yanı sıra azot, kükürt ve az miktarda alkali, toprak alkali ve ağır metalleri de içermektedir. Biyokütlenin temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Şekil 2.1’de çeşitli biyokütle tipleri görülmektedir. İçerikleri oldukça farklı olmakla birlikte, biyokütle tiplerini beş farklı başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar, ormansal ve tarımsal atıklar, kanalizasyon, endüstriyel atıklar, kentsel atıklar ve hayvansal atıklardır.



Şekil 2.1 Biyokütle tipleri

Her yıl binlerce ton biyokütle ortaya çıkmaktadır. Söz konusu enerji olduğunda sürdürülebilirlik en önemli faktör olduğundan, biyokütle enerji çalışmaları kapsamında değerlendirilebilecek önemli bir kaynaktır (Baratieri vd. 2008). Biyokütleyi enerji çalışmalarında önemli bir faktör haline getiren diğer etken ise çevreci oluşudur (Lora ve Andrade 2009). Biyokütle kullanımıyla atmosferden alınan CO<sub>2</sub> yeniden atmosfere salınacağı için teorik net CO<sub>2</sub> çevrimi sıfır olmaktadır.

## **2.2 Biyokütlenin Özellikleri**

Enerji alanında biyokütlenin kullanımı için hem yöntem seçmek hem de işlem sırasında doğabilecek problemleri öngörebilmek için biyokütlenin doğasının iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu özellikler makroskobik ve mikroskobik özellikler olarak sınıflandırılmaktadır (Demirbas 2004). Makroskobik özellikler temel analiz, ısı değer, nem içeriği, parçacık boyutu, yığın yoğunluğu ve külün erime sıcaklığı olarak, mikroskobik özellikler ise ısı davranış, bozunma (parçalanma) kinetiği ve mineral içeriği olarak tanımlanmaktadır (Ciubota-Rosie 2008, Demirbas 2004).

### **2.2.1 Nem içeriği**

Nem biyokütlenin yapısında iki türlü bulunabilir. Gerçek nem (intrinsic), ortam ve hava etkisi olmadan biyokütlenin yapısında bulunan, harici nem (extrinsic) hasat sırasındaki koşullar nedeni ile biyokütle yüzeyinde tutunan nem olarak tanımlanır.

Isıl dönüşüm için düşük nem içeriği beklenirken (<%50), biyokimyasal dönüşüm tekniği ile daha yüksek nem içeriğine sahip (>%50) biyokütleler kullanılabilir (McKendry 2002).

### 2.2.2 Isıl değer

Isıl değer, bir madde hava ortamında yandığı zaman salınan ısı olarak tanımlanır. Katı, sıvı ve gaz ürünler için sırasıyla ölçü birimleri de dikkate alınarak MJ/kg, MJ/L, MJ/m<sup>3</sup> olarak verilir. Isıl değer iki farklı değerde belirlenmektedir. İlki üst ısıl değer (HHV) ikincisi ise alt ısıl değer (LHV) ya da net ısıl değerdir (NCV).

Üst ısıl değer (HHV) hava ortamında yanma sonucu açığa çıkan tüm enerjiyi temsil etmektedir. Alt ısıl değer (LHV) ise üst ısıl değerden farklı olarak su buharından kaynaklanan gizli enerjiyi kapsamamaktadır. Çünkü nem içeriği kullanılabilir enerji miktarını azalttığı için su buharından kaynaklanan bu gizli enerji etkin olarak kullanılamamaktadır.

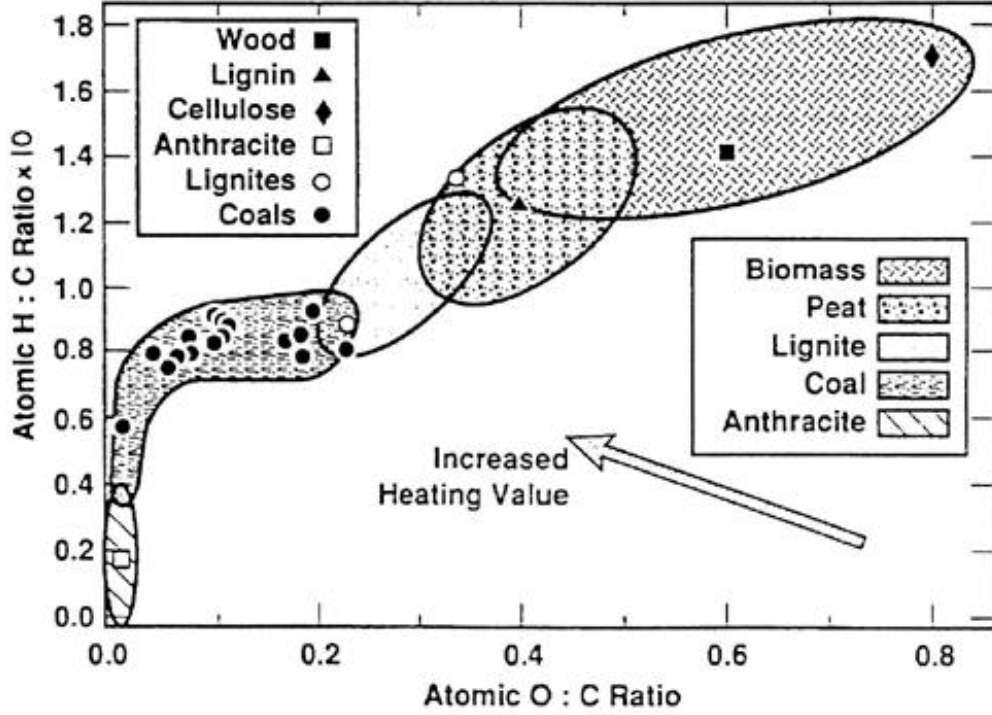
### 2.2.3 Sabit karbon ve uçucu madde

Katı yakıtların bünyesinde bulunan enerji içeriği iki farklı yapıda tutulur: sabit karbon ve uçucu maddeler. Katı bir yakıtın uçucu madde içeriği (VM), yakıtın 950°C'de 7 dakika süre ile ısıtılması ile açığa çıkan gaz miktarı (nem dâhil) olarak tanımlanır. Sabit karbon ise, kül, nem ve uçucu maddeler uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan kütle olarak tanımlanır.

Genellikle uçucu madde miktarı, kül ve nem analizleri gerçekleştir, sabit karbon miktarı ise % farktan hesaplanır. Bu analizler katı yakıtların kaba analizi (proximate analysis) olarak bilinir. Kül içeriği ile birlikte element analizi sonuçlarının verildiği analiz şekli ise temel analiz (ultimate analysis) olarak verilir.

Ayrıca O/C ve H/C oranlarına bağlı olarak çizilen Van Krevelen diyagramı da biyoyakıtların fosil yakıtlar ile kıyaslanmasına ilişkin bilgi veren önemli bir yöntemdir. C-O ve C-H bağlarının C-C bağlarına göre daha düşük enerjiye sahip olmaları nedeni

ile oksijen ve hidrojen oranlarının artmasıyla katı yakıtın enerji potansiyeli azalmaktadır. Şekil 2.2’de örnek Van Krevelen diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.2 Van Krevelen Diyagramı (Anonymous 2015)

#### 2.2.4 Kül/ kalıntı içeriği

Biyokütlenin, kimyasal veya biyokimyasal dönüşümü sonucu geride katı bir ürün kalmaktadır. Eğer işlem yanma işlemi ise bu katı ürün mineral maddelerden oluşan kül adını almaktadır. Kül içeriği nakliye ve işletim maliyetlerini önemli ölçüde etkilemektedir.

#### 2.2.5 Alkali metal içeriği

Biyokütlenin doğası gereği yapısında bulunan Na ve K gibi alkali metaller, Mg ve Ca gibi toprak alkali metaller ve P gibi ametaller özellikle termokimyasal süreçler için oldukça önemlidir. Çünkü bu metaller külün yapısında bulunan silika ile etkileşime girerek yapışkan, viskoz bir faz meydana getirir. Bu madde kullanılan sistemde yer alan

boruları tıkkayabilir. Bu durumda biyokütlenin yapısında bulunan silika içeriği de önem arz etmektedir. Biyokütlenin yetiştiği toprak ve hasat işlemi silika içeriği açısından oldukça belirleyicidir.

### **2.2.6 Selüloz/lignin içeriği**

Selüloz/lignin içeriği sadece biyokimyasal dönüşüm için önemli bir değişkendir. Selülozun biyo-bozunurluğu ligninden daha fazla olduğundan, model ve gerçek biyokütlelerin biyokimyasal dönüşümünde önemli farklılıklar ortaya çıkmaktadır.

### **2.2.7 Yığın yoğunluğu**

Yığın yoğunluğu ve yığın hacmi olarak verilen analiz, katı yakıtın iletim ve depolama maliyetleri açısından oldukça önemli bir veridir.

## **2.3 Termokimyasal Biyokütle Dönüşüm Teknikleri**

Hammadde olarak biyokütle ya katı yakıt olarak kullanılabilir ya da elektrik, ısı, değerli kimyasallar, sıvı veya gaz yakıtların elde edilmesi amacı ile katı, sıvı veya gaz ürünlere dönüştürülür (Demirbaş 2001). Biyokütlenin doğrudan yakma amaçlı kullanıldığı zaman elde edilen ısı değer, yaş biyokütle için yaklaşık 8 MJ/kg, kuru biyokütle için yaklaşık 20 MJ/kg (Demirbaş 1998) olmasına karşılık bu değer metan için 55 MJ/kg'a ulaşabilmektedir. Isıl değer kömür için yaklaşık 27 MJ/kg'dır. Isıl değer düşük olması yanında kurutma, öğütme ve metal içeriğinin uzaklaştırılması gibi çeşitli fiziksel ön işlemlere ihtiyaç duyulması (Nussbaumer 2003) ve yanma oranının kontrolündeki zorluklar, sürekli beslemedeki mekanize problemler ve düşük yanma sıcaklığı (Luo vd. 2009) gibi dezavantajlar nedeni ile biyokütlenin doğrudan yakma amaçlı kullanımı oldukça verimsiz bir yöntemdir. Bu sebeplerden biyokütlenin daha etkin ürünlere dönüştürülerek kullanılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Termokimyasal dönüşümler temel olarak yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen dönüşüm işlemleridir ve 3 ana basamak altında incelenebilirler, bunlar yakma, piroliz ve gazlaştırmadır (Sınağ 2012). Hidrotermal karbonizasyon işlemi ise temelde termokimyasal bir dönüşüm olmakla beraber yukarıda sayılan yöntemlere göre oldukça düşük sıcaklıklarda, daha uzun sürelerde gerçekleştirilen, çözücü olarak suyun kullanıldığı, uzun yıllardan beri bilinen ancak son zamanlarda yeniden gündeme gelen oldukça etkin bir yöntemdir.

### **2.3.1 Yanma**

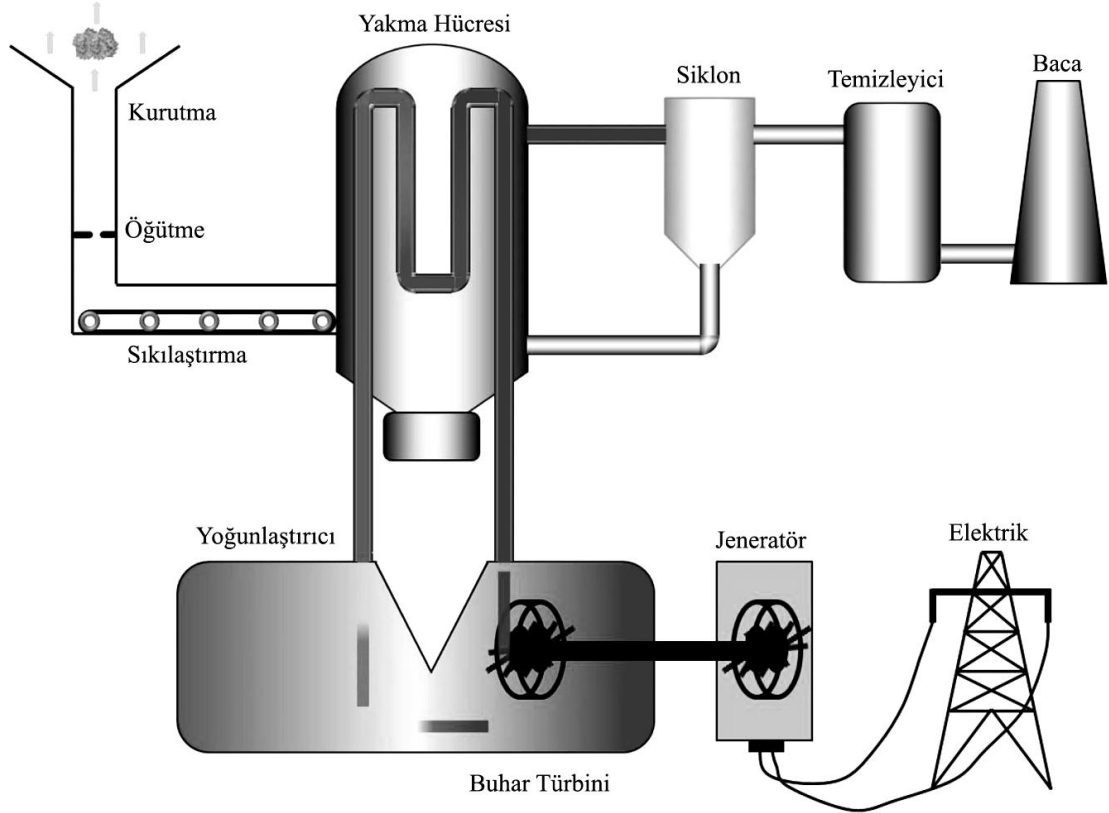
Yanma işlemi yüksek miktarda ısının açığa çıktığı ve tepkimenin açığa çıkan bu enerji ile devam ettiği ekzotermik bir tepkimedir. Endüstriyel olarak yanma, biyokütlenin yapısında bulunan elementlerin (karbon, hidrojen, azot, kükürt) hava veya oksijen ile tepkimesi olarak tanımlansa da durum gerçekte buharlaşma, karışım, difüzyon, konveksiyon, ısı iletimi ve ışınım gibi aşamaları içerdiğinden biraz daha karmaşıktır. Gaz fazındaki bileşenler direkt olarak yanarken, sıvı fazdaki bileşenler için önce yüzey buharlaşması gerçekleşmektedir. Yanma olayı bu olaydan sonra gerçekleşmektedir. Geriye kalan ve ağır yağları içeren kısım sıvı ve gazların yanması ile açığa çıkan ısı ile gaz fazına geçerek yanma işlemine katılmaktadır. Aslında basit gibi görünen yanma işlemi buharlaşma yanması, parçalanma yanması, yüzey yanması ve dumansız yanma gibi oldukça karmaşık işlemler dizisidir. Şekil 2.3'te doğrudan yakma işlemi şematik olarak görülmektedir.

Buharlaşma yanmasında, basit molekülleri ve diğer bileşenlere göre daha düşük kaynama noktasına sahip bileşenleri içeren yakıt, sıcaklık etkisiyle buharlaşır, kaynar ve gaz fazında bulunan oksijen ile birleşerek yanar.

Parçalanma yanmasında ise ısı parçalanma sonrası oluşan gazlar ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $C_xH_y$ ,  $H_2O$  ve  $CO_2$ ) gaz fazında bulunan oksijen ile birleşerek yanar. Bu yanma türleri sonrası geride genellikle "char" adı verilen katı ürün kalır ve yüzey yanması adı verilen bir tür yanma ile yanar.

Yüzey yanması olayı geride kalan bileşenin küçük oranlarda uçucu madde içermesi durumunda gerçekleşmekte ve oksijen, su buharı ve karbondioksit gibi türlerin katı bileşenin içinde ve yüzeyinde yer alan gözeneklere difüzyon sonucu meydana gelen yüzey tepkimeleri sonucu gerçekleşen bir yanma türüdür.

Dumansız yanma (için için yanma) reaktif türlerin tutuşma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda meydana gelen ısıl bozunma tepkimesidir. Eğer tutuşma dumanlı yanmaya dönerse ya da ortam sıcaklığı tutuşma sıcaklığını geçerse alevli yanma oluşur.



Şekil 2.3 Doğrudan yakma işleminin şematik gösterimi

Fosil yakıt teknolojisinin aynen uygulanabilmesi,  $NO_x$ ,  $SO_x$ , HCl ve dioksin emisyonunun düşük olması ve alevli yanmanın neredeyse mükemmel seviyede olması gibi avantajları nedeniyle ısı üretimi için biyokütlenin kullanılacağı en basit yöntem yanma yöntemidir. Yanma sonucu ortaya çıkan enerji güç üretimi için kullanılacağı gibi su buharı ya da sıcak suyun dolaşımı yoluyla ısınma amaçlı olarak ta kullanılabilir.

### 2.3.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma, katı haldeki biyokütlenin gaz fazında yakıtı ya da sentez gazına dönüştürüldüğü termokimyasal bir dönüşümdür. Çizelge 2.1’de koşullara bağlı olarak yapılan gazlaştırma yöntemleri görülmektedir.

Çizelge 2.1 Koşullara bağlı olarak yapılan gazlaştırma yöntemleri

| Sınıflandırma                        | Koşullar  |
|--------------------------------------|---|
| Basınç                               | Normal basınç (0,1 MPa – 0,12 MPa)<br>Yüksek basınç (0,5 MPa – 2,5 MPa)   |
| Sıcaklık                             | Düşük sıcaklık (<700°C)<br>Yüksek sıcaklık (>700°C)   |
| Katkı Maddesi                        | Hava, oksijen, su buharı veya bunların karışımları; bazı özel durumlarda karbondioksit  |
| Isıtma<br>(sıcaklık bölgesi oluşumu) | Direk gazlaştırma (hammadenin kısmı gazlaştırılması ve oksijen ile elde edilen ısı)<br>Dolaylı gazlaştırma (hammadenin ve katkı maddesinin dışarıdan verilen ısı ile işleme tabi tutulması) |
| Sistem tipi                          | Sabit yatak, akışkan yatak, dönen akışkan yatak, katmanlı yatak, karışık yatak, dönen fırın, ikiz kule, eriyik fırını   |

Gazlaştırma işlemi tıpkı yanma işleminde olduğu gibi 5 farklı aşamadan oluşmaktadır. Bunlar yüzeydeki nemin buharlaşması, hammaddenin içindeki nemin buharlaşması, buharlaşma - uçucuların ayrılması, buharlaşma ve gazlaşma, geride kalan katı ürünün gazlaşması ve geride kalacak olan katı ürünün oluşumudur.

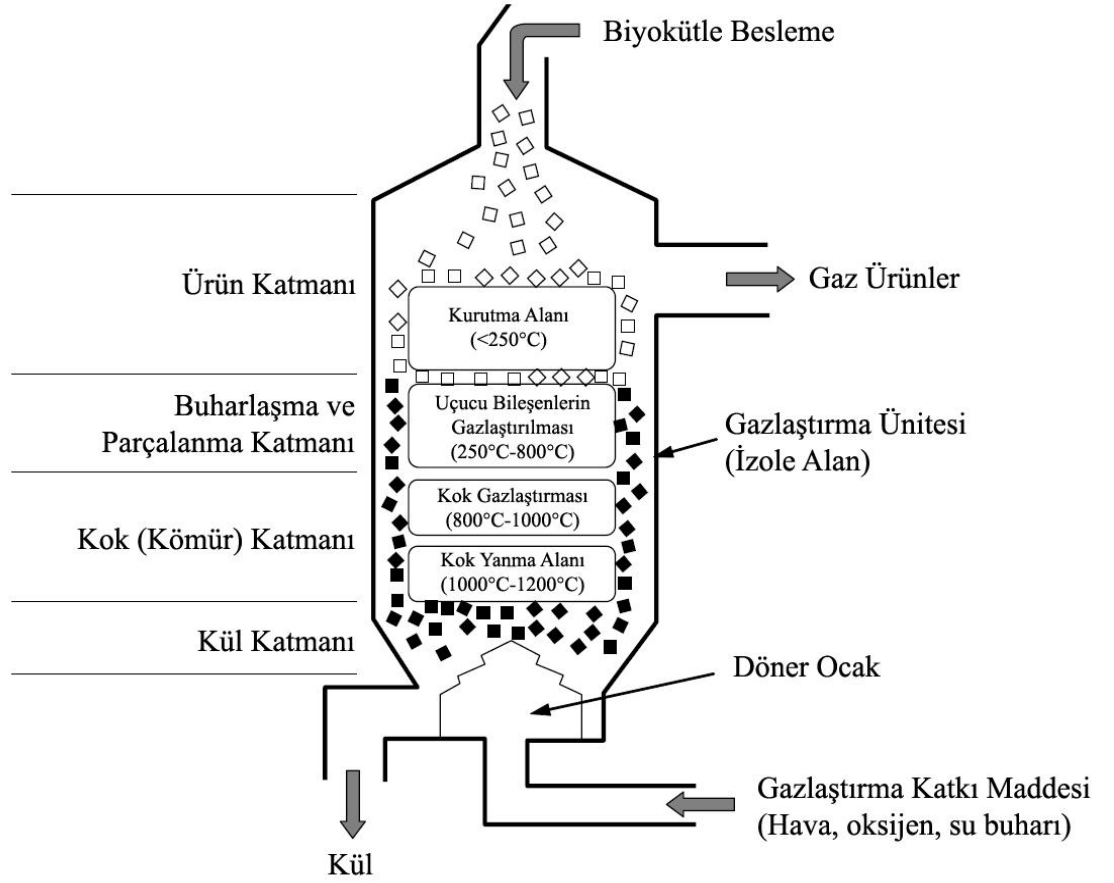
Hammaddenin yüzeyinden nemin buharlaşması uygulanan basınca bağlı olarak suyun kaynama noktası olan 100°C’de gerçekleşir. Eğer hammadde çok miktarda ise içeride bulunan nem geride kalacaktır. Yüzeydeki nemin buharlaşmasını takiben 110-120°C’ler arasında hammaddenin içindeki nem buharlaşmaktadır. Biyokütlenin ısıl bozunması

200-300°C'lerde başlamaktadır ve bu sıcaklıklarda CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gaz fazına geçmektedir. Bu ısıl bozunma tepkimesi ekzotermiktir. Sıcaklık artışı ile birlikte düşük mol kütleli hidrokarbonlar, yüksek kaynama sıcaklığına sahip yüksek mol kütleli ağır hidrokarbonlara dönüşür. Daha sonra C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> yapısındaki ağır hidrokarbonlar katkı maddesi ile tepkimeye girerek düşük mol kütleli gaz ürünlere dönüşür. Ayrıca bu sırada, eğer katkı maddesinin difüzyon hızı düşük ise C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> formundaki hidrokarbonlar yoğunlaşarak sıvı ürünlerin oluşumu gerçekleşir. Uçucuların uzaklaşması sonucu, geride kalan serbest karbon ve kül "char" adı verilen katı ürünü oluşturur. Katkı maddesi ile bu katı ürün tepkimeye girerek CO ve CO<sub>2</sub> oluşumu gerçekleşir. Katkı maddesinin fazla miktarda su buharı içermesi ve sıcaklığın da 750°C'den fazla olması durumunda sulu gaz tepkimesi oluşarak CO, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> oluşumu gerçekleşir. Ancak sulu gaz tepkimesi oldukça yavaş bir tepkimedir ve artık kok kolaylıkla oluşabilir (Demirbas 2004). Sıvı ürün, artık kok ve is oluşumu gazlaştırma işleminin verimini düşürmekte ve sistemde sorunlara yol açmaktadır.

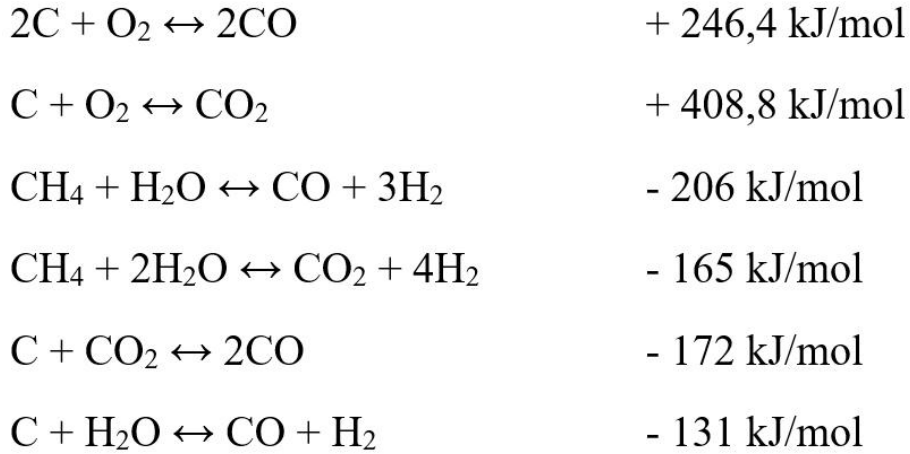
Gazlaştırma için genellikle normal basınçlarda direk gazlaştırma yöntemi kullanılır ve sıcaklığın yükseltilebilmesi için hammaddenin kısmi yanması sağlanır. Katkı maddesi olarak, reaktör sıcaklığını 800°C ve üzeri sıcaklıklarda tutabilmek için hava, oksijen, su buharı karışımı kullanılmalıdır. Bu karışımdaki oksijen oranı yaklaşık olarak 1/3 olmalıdır.

Gaz ürünlerin ısıl değeri, ürün karışımında bulunan yanıcı gazların (CO, H<sub>2</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) oranına bağlıdır. Gaz ürünler ısıl değer miktarına göre, düşük kalorili gaz ürünler (4-12 MJ/m<sup>3</sup>), orta dereceli kalorili gaz ürünler (12-28 MJ/m<sup>3</sup>) ve yüksek kalorili gaz ürünler (>28 MJ/m<sup>3</sup>) olarak üç kısımda sınıflandırılabilirler. Gazlaştırma sonrası genellikle düşük kalorili gaz ürünler elde edilir. Gazlaştırma sonrası elde edilen gazın oda sıcaklığındaki ısıl değerinin, biyokütlenin ısıl değerine oranı soğuk gaz verimi olarak tanımlanır.

Şekil 2.4'te temel olarak gazlaştırma sistemi şematik olarak ve şekil 2.5'te gazlaştırma işlemindeki temel tepkimeler görülmektedir.



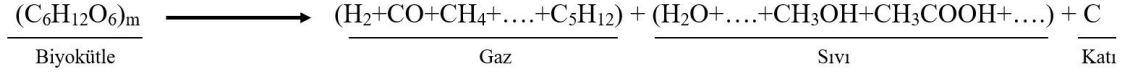
Şekil 2.4 Gazlaştırma sisteminin şematik gösterimi



Şekil 2.5 Gazlaştırma işlemindeki temel tepkimeler (Damartzis ve Zabaniotou 2011)

### 2.3.3 Piroliz

Piroliz işlemi temel olarak oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıklarda (500-800°C) gerçekleştirilen termokimyasal dönüşüm işlemidir. Piroliz işlemi sonrası katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilir. Piroliz sonrası elde edilen ürünler Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6 Piroliz sonrası elde edilen ürünler

Piroliz sırasında ilk olarak, 110°C civarında nem buharlaşmaktadır. Daha sonra 200-260°C'ler arasında hemiselülozun parçalanması, 240-340°C'ler arasında selülozun parçalanması ve 280-500°C'ler arasında ise ligninin parçalanması gerçekleşmektedir.

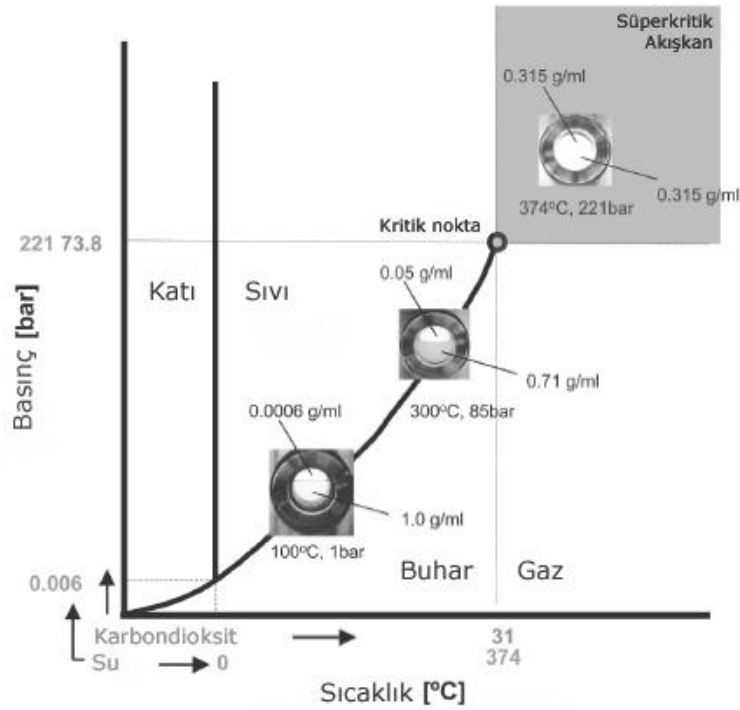
Isıtma hızı ve sıcaklık gibi değişkenlere bağlı olarak elde edilen ürünlerin verimleri değişiklik göstermektedir. Biyokütle pirolizi ile en yüksek verimle sıvı ürün elde edilmek isteniyorsa düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve kısa süreli gaz geçişi faktörleri; katı ürün için, düşük sıcaklık ve düşük ısıtma hızı faktörleri; gaz ürün için, yüksek sıcaklık, düşük ısıtma hızı ve uzun süreli gaz geçişi faktörleri tercih edilmelidir (Demirbaş ve Arin 2002).

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürün -deney koşullarına bağlı olmakla birlikte- genellikle yüksek nem içeriğine (% 8-40) ve polar organik bileşenlerin karışımına sahiptir. Bu sıvının ısı değeri 12,5-21 MJ/kg civarındadır. Sıvı içeriğindeki nem miktarının fazla olması ürünün viskozitesini azaltmakla ve beklendiği gibi ısı değerini düşmesine yol açmaktadır. Ayrıca bu sıvı ürün genellikle kararsızdır ve iyileştirilmesi gerekmektedir. Piroliz sonrası elde edilen gaz ürün yüksek miktarda CO<sub>2</sub> ve yanıcı gaz olarak CO, H<sub>2</sub>, C1-C5 arası hidrokarbonları içermektedir. Katı ürün ise yaklaşık olarak 32 MJ/kg ısı değere sahip olup, ya aktif karbon üretimi için hammadde olarak ya da sisteme geri verilerek yakıt kaynağı olarak kullanılır.

### 2.3.4 Hidrotermal karbonizasyon

Karbonizasyon, en genel tanımı ile biyokütleden yüksek verimle ısıl değeri yüksek katı ürün yani biyokömür üretimini amaçlayan termokimyasal dönüşüm tekniğidir. Her ne kadar amaç katı ürün olsa da sıvı ve gaz ürünler de dönüşüm sonrası ortaya çıkmaktadır. Ancak tüm termokimyasal dönüşüm tekniklerinde olduğu gibi elde edilen ürünün verimi ve özellikleri deney değişkenleri ile yakından ilgilidir.

Yakın zamanlarda yüksek basınç altında yapılan karbonizasyon işlemleri ile elde edilen ürünlerin özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanmıştır. Ancak sıvı ürün hem düşük verimle (<%30) elde edilmiş hem de kalitesi oldukça düşmüştür (yüksek akıcılık, yüksek oksijen içeriği, düşük ısıl değer, düşük pH). Bu nedenle ve hızlı piroliz tekniğinin gelişmesi ile bu yöntemden vazgeçilmiştir. Yüksek basınçla birlikte yapılan karbonizasyon işlemi kritik altı-kritik yakını ve kritik üstü ekstraksiyon gibi isimlerle anılmaktadır.



Şekil 2.7’de su ve karbondioksite ait p-T faz diyagramları görülmektedir. Yüksek basınçlı yapılan karbonizasyon işleminde zehirli olmamaları, kolayca bulunabilir ve ucuz olmaları, çalışılan sistemlerin diğer sistemlere göre ucuz olması gibi avantajları nedeni ile su ve karbondioksit çözücü olarak en çok kullanılan maddelerdir.

Kritik bölge yakınında yapılan ekstraksiyon-karbonizasyon işlemi sıkça hidrotermal karbonizasyon tekniği ile karıştırılmaktadır. Bu iki teknik işlem koşulları açısından benzerlikler taşısa da hedef ürünleri ve ürün özellikleri bakımından oldukça farklıdır.

Öncelikle kritik altı veya üstü ekstraksiyon işlemi ile sıvı ürün, hidrotermal karbonizasyon ile ise katı ürün hedeflenmektedir. İşlem koşulları açısından bakıldığında kritik bölge yakını yapılan ekstraksiyon işlemi 250-400°C sıcaklıklar arasında ve 4-22 MPa basınç aralığında kendiliğinden oluşan basınçta (Hawthorne vd. 1994) gerçekleştirilirken hidrotermal karbonizasyon işlemi 150-250°C sıcaklıklar arasında ve 0-2 MPa basınç aralığında (Kruse vd. 2013) gerçekleştirilmektedir. Buna rağmen bazı kaynaklarda terminolojik olarak hidrotermal karbonizasyon işlemine, tıpkı kritik bölge yakını ekstraksiyona denildiği gibi “treatment with hot compressed water” denilmektedir (Hoekman vd. 2011).

Hidrotermal işlem koşullarında çözünürlük artar (değişir), kristal yapılar erir, çözücü ve çözünen arasındaki kimyasal ve fiziksel etkileşimler hızlanır, iyonik ve asit/baz tepkimeleri hızlanır ve son olarak karbon yapılarının oluşumu (çökmesi) gerçekleşir (Hu vd. 2010). Dönüşüm tepkimesi sırasında 180°C’nin altındaki sıcaklıklarda HMF’nin sakkaritlerde furanik yapı, atık biyokütlelerde ise aromatik yapı oluşumunda temel yapı taşı olduğu belirtilmektedir (Aydincak vd. 2012). Ayrıca HTC yönteminin, kükürt içeriğinin ve nem içeriğinin azaltılması için de etkin bir yöntem olduğu belirtilmektedir (Acharjee vd. 2011, Broch vd. 2014).

## 2.4 Termokimyasal Biyokütle Dönüşüm Tekniklerinin Kıyaslanması

Termokimyasal biyokütle tekniklerinin kıyaslanması, iki farklı değişken üzerinden gerçekleştirilebilir. Bunlardan ilki sıcaklık ve basınca bağlı olarak elde edilen ürünlerin gösterildiği, ikincisi ise işlem koşullarına bağlı olarak elde edilen ürün verimlerinin baz alındığı kıyaslamadır. Çizelge 2.2’de sıcaklık ve basınca bağlı olarak, çizelge 2.3’te ise elde edilen ürün verimleri baz alınarak yapılan kıyaslamalar görülmektedir.

Diğer tekniklere göre daha ılıman şartlarda gerçekleştirilmesi, yüksek katı ürün verimi gibi avantajları, termokimyasal dönüşüm teknikleri arasında hidrotermal karbonizasyon tekniğini ön plana çıkarmaktadır. Buna ek olarak, elde edilen biyokömürün kendiliğinden tutuşmaya meyilli olmaması (Sevilla vd. 2011), H/C ve O/C oranlarının linyite daha yakın olması ve işlem sırasında zehirli gazların salınımının çok daha az olması nedeni ile bu tez kapsamında hidrotermal karbonizasyon tekniği kullanılmıştır.

Çizelge 2.2 Sıcaklık ve basınca bağlı olarak biyokütle dönüşümünden elde edilen ürünler

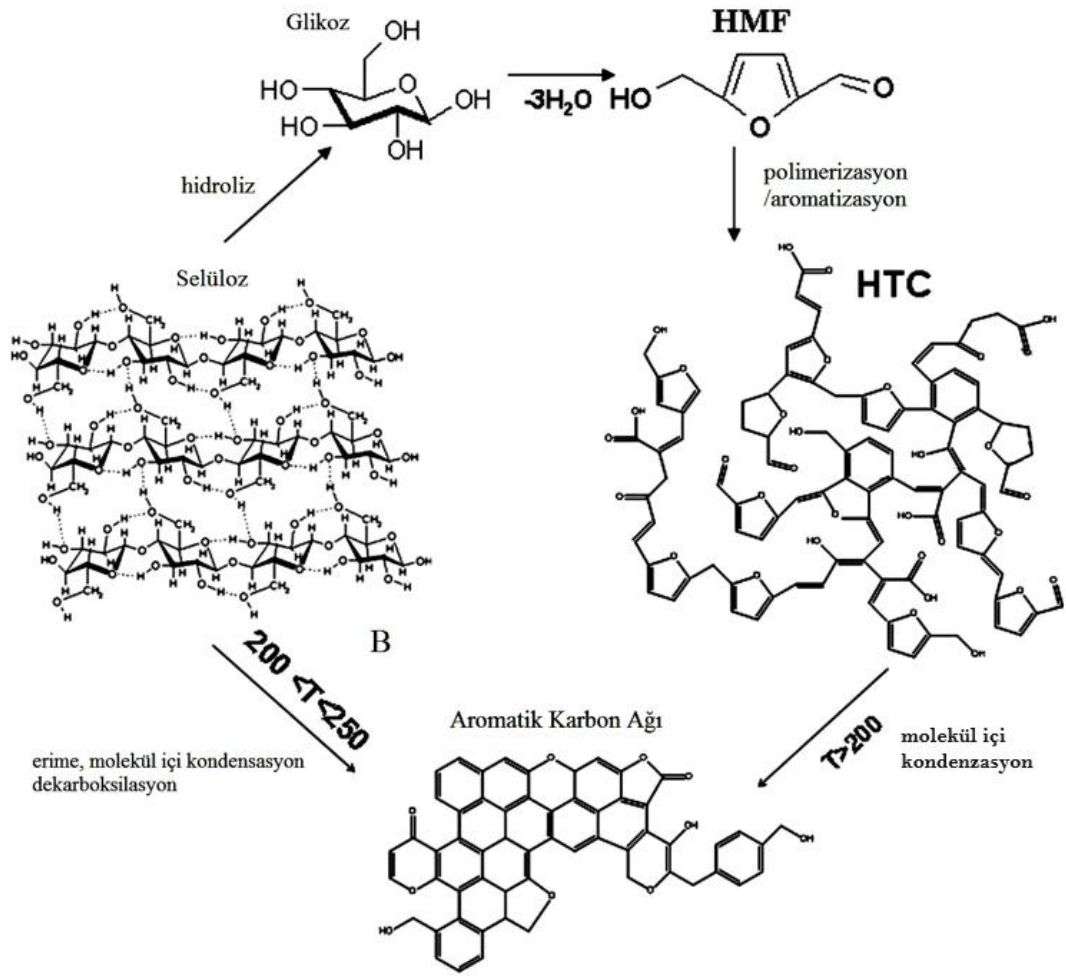
| Sıcaklık  | Basınç   | İşlem               | Ürün   |
|-----------|----------|---------------------|--|
| <200°C    | 1-5 bar  | Kurutma             | Temel olarak biyokütle yapısında bulunan H <sub>2</sub> O buhar olarak ayrılır   |
| 180-250°C | 1-5 bar  | Buharlaştırma       | -OH yapılarının ayrılması, asetik asit gibi küçük organik moleküllerin ve CO <sub>2</sub> 'nin ayrılması gerçekleşir. Selüloz parçalanmaya başlar. |
|           | 5-20 bar | HTC                 | Temel ürün olarak biyokömür elde edilir.   |
| 250-300°C | 1-5 bar  | Torrefikasyon       | Deoksijenasyon gerçekleşir, hemiselüloz parçalanır.  |
| 300-500°C | 1-5 bar  | Piroliz             | Temel ürün olarak biyokömür elde edilir.   |
| >500°C    | 1-5 bar  | Gazlaştırma – Yakma | Aromatikler, H <sub>2</sub> O, sentez gazı ve yüksek mol kütleli hidrokarbonlar  |

Çizelge 2.3 Elde edilen ürün verimine bağlı olarak termokimyasal biyokütle dönüşüm teknikleri

| İşlem         | Koşullar<br>(Sıcaklık ve İşlem süresi) | Katı ürün | Sıvı ürün               | Gaz ürün |
|---------------|--|-----------|-------------------------|----------|
| Yavaş piroliz | ~400°C / saat-hafta                    | ~35 %     | ~30 %                   | ~35 %    |
| Piroliz       | ~500°C / 10-20 saniye                  | ~20 %     | ~50 %                   | ~30 %    |
| Hızlı Piroliz | ~500°C / 2 saniye                      | ~12 %     | ~75 %                   | ~13 %    |
| Gazlaştırma   | 800-1400°C / 10-20 saniye              | ~10 %     | ~5 %                    | ~85 %    |
| HTC           | 160-250°C / 1-12 saat                  | 50-80 %   | 5-20 (suda çözünebilir) | 2-5 %    |

## 2.5 Hidrotermal Karbonizasyon ile Biyokömür Oluşum Mekanizması

Hidrotermal karbonizasyon tekniği ile biyokömür oluşum mekanizması şekil 2.8'de görülmektedir. Falco vd. (2011a) yılında yayımladıkları çalışmada selülozdan biyokömür oluşum mekanizmasının sırasıyla hidroliz, dehidratasyon, polimerizasyon/aromatikleşme ve molekül içi kondenzasyon basamakları üzerinden yürüdüğü belirtilmektedir. Buna göre ilk olarak selüloz birimleri hidroliz olarak glikoz oluşumu gerçekleşmekte daha sonra glikozun hidrolizi ile HMF oluşmaktadır. HMF moleküllerinin polimerizasyonu/aromatikleşme tepkimeleri ile düzensiz gelişigüzel polimerik bir yapı oluşmaktadır. Daha sonra deney sıcaklığına bağlı olarak gerçekleşen dehidratasyon ve dekarboksilasyon tepkimeleri molekül içi kondenzasyon gerçekleşerek karboksil ve karbonil fonksiyonlu gruplarını içeren aromatik yapıya sahip biyokömür meydana gelir. Gerçek biyokütlelerin kullanılması durumunda ise erime, dehidratasyon ve dekarboksilasyon tepkimeleri ve molekül içi kondenzasyon sonucu biyokömür oluşumu gerçekleştiği bildirilmektedir (Aydıncak vd. 2012). Bu nedenle tez kapsamında gerçek biyokütlelere model olması bakımından seçilen selüloza ilişkin sonuçların net olarak anlaşılabilmesi için glikoz ile de deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.8 Biyokömür oluşum mekanizması

## 2.6 Literatür Özeti

Hidrotermal karbonizasyon tekniği ile biyokömür üretimi yaklaşık 100 yıldır bilinen bir tekniktir (Hu vd. 2010). İlk olarak 1913 yılında Friedrich Bergius tarafından selülozdan kömür benzeri malzemelerin elde edilmesi ile tanıtılmıştır (Hu vd. 2010). Bergius bu çalışması ile "yüksek basınçta kimyasal metotların gelişimine katkısı" başlığı ile 1931 yılında Carl Bosch ile birlikte Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür.

Hidrotermal karbonizasyon işlemi, deney sıcaklığına göre yüksek sıcaklık HTC ve düşük sıcaklık HTC olarak iki sınıfa ayrılır. 250°C üzeri sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve katma değeri yüksek karbon nanotüp, grafitik karbon ve aktif karbon gibi

malzemelerin sentezini amaçlayan yüksek sıcaklık HTC işlemi (Patzke vd. 2002, Sun ve Li 2004, Salvador vd. 2007) özellikle 1991 yılında karbon nanotüplerin keşfi (Hu vd. 2010) ile hızla geliştirilmeye başlanmıştır.

Düşük sıcaklık HTC işlemi 160-250°C arası sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve en genel şekli ile karbon temelli malzeme elde etme amacı güden bir dönüşüm tekniğidir. Biyokütleden biyokömür eldesi doğal kömürleşme sürecine benzemektedir (Titirici vd. 2007). Düşük sıcaklık HTC işleminin en önemli avantajı işlemin ekzotermik olmasıdır.

Düşük sıcaklık HTC işleminde hidroliz, kondenzasyon, dekarboksilasyon ve dehidratasyon tepkimelerinin gerçekleşmesi ile hammaddenin oksijen ve hidrojen içeriğinin azaltıldığı belirtilmektedir (Sevilla ve Fuertes 2009a,b). Selülozdan biyokömür oluşumu sırasıyla şu basamaklarla gerçekleşmektedir: (1) Selüloz hidrolizi, (2) dehidratasyon ve parçalanma, (3) polimerizasyon veya kondenzasyon, (4) polimer aromatikleşmesi, (5) nükleasyon, (6) parçacık büyümesi (Lu vd. 2012).

2000'li yılların başından itibaren şekerler ve glikoz kullanılarak düşük sıcaklık HTC işlemi ile tekdüze karbon temelli malzemeler sentezlenmiştir (Wang vd. 2001, Sun ve Li 2004). Hali hazırda HTC işlemi ve karbonizasyon mekanizması ile ilgili çok fazla veri bulunmakta (Titirici vd. 2008), hala yeni karbon ve karbon temelli malzemelerin sentezi gerçekleştirilmektedir (Hu vd. 2008).

HTC işlemi ile karbon ve karbon temelli nano yapıların sentezi ve uygulamaları üzerine literatürde çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen (Demir-Cakan vd. 2009, Sevilla ve Fuertes 2009a,b, Aydincak vd. 2012, Qi vd. 2015), biyokömür sentezi ve karakterizasyonu üzerine çok sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Tez konusu ile ilgili yapılan çalışmalarda genel olarak biyokütle tipi farklılaştırılmış olmakla birlikte, ısı değer ve yanma özellikleri yanında yüzey ve gözeneklilik özellikleri de incelenmiştir. Ayçiçeği sapı, ceviz kabuğu (Román vd. 2012), fındık kabuğu, pirina (Aydincak vd. 2012), talaş (Sevilla vd. 2011, Lynam vd. 2012), kentsel

atıklar (Lu vd. 2012), ormansal atıklar (Hoekman vd. 2011), ananas ve meşe bitkisine ait kalıntılar, portakal kabuğu (Titirici vd. 2007) kullanılan atık biyokütlelerden sadece birkaçıdır.

Roman vd. (2012) yaptıkları çalışmada biyokütle olarak ay çiçeği sapı ve ceviz kabuğu kullanılmış ve 190 ve 230°C sıcaklıkta, 20 ve 45 saat süreyle hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen biyokömürler ısı değer ve verim açısından incelendiğinde sıcaklık ve biyokütle/su oranının etken değişkenler olduğu, deney süresinin ise etkili olmadığı belirlenmiştir (Roman vd. 2012).

Aydıncak vd. tarafından (2012) yayımlanan bir çalışmada model biyokütle olarak glikoz ve laktoz, gerçek biyokütle olarak fındık kabuğu ve pirina kullanılmış olup, biyoküteller 180°C'de 4 saat süreyle hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yüzey özellikleri yanında element analizi ve teorik HHV hesaplarının yapıldığı çalışmada, biyokömürün H/C ve O/C oranlarının linyite oldukça benzer olduğu, ısı değerlerinin hammaddeye göre yüksek olduğu belirtilmektedir (Aydıncak vd. 2012).

Sevilla vd. (2011) yaptıkları çalışmada, biyokütle olarak talaş kullanılmış ve 250°C'de 2 saat süreyle HTC işlemine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak % 50-60 verimle biyokömür elde edilmiş ve elde edilen biyokömürün 1-10 µm büyüklüğe sahip mikro kürelerden oluştuğu belirtilmektedir (Sevilla vd. 2011).

Lynam vd. (2012) yaptıkları çalışmada, biyokütle olarak talaş kullanılmış ve 260°C'de 5 dakika süre ile hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş ve çeşitli tuzların işlem sırasında oluşan basıncın azaltılması ve elde edilen ürünün ısı değeri üzerine etkisi incelenmiştir. Tepkime ortamına tuz eklenmesinin tepkime sırasında oluşan basıncı azalttığı, üst ısı değerinde artmaya yol açtığı belirtilmektedir (Lynam vd. 2012).

Lu vd. (2012) yaptıkları çalışmada karbon kaynağı olarak kentsel atıklar (kâğıt, yemek artığı ve karışımları) kullanılmış ve bu atıklar 250°C'de 5 gün süre ile HTC işlemine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak % 45-75 verimle karbon temelli kalıntı elde edilmiş ve

yemek atıkları ile yapılan deneylerde 20 saatten sonra, kağıt ile yapılan deneylerde 72 saatten sonra kararlılık elde edildiği belirtilmektedir (Lu vd. 2012).

Hoekman vd. (2011) yayımladıkları çalışmada biyokütle olarak ormansal atıklar kullanılmış ve 380°C'de HTC işlemi gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda, elde edilen katı, sıvı ve gaz fazları analiz edilmiştir. Sonuç olarak, elde edilen biyokömürün hammaddeye göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu, sıcaklık ve deney süresinin artmasıyla ürünün enerji yoğunluğunun da arttığı belirtilmektedir (Hoekman vd. 2011).

Titirici vd. (2007) yaptıkları çalışmada, biyokütle olarak ananas ve meşe bitkisine ait kalıntılar, portakal kabuğu kullanılmış ve sitrik asit katalizörlüğünde 180-250°C'ler arasında 16 saat süreyle HTC işlemine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak 180°C'den daha düşük sıcaklıklarda çok zayıf veya hiç dönüşüm olmadığı, 220°C'lerde dönüşümün başladığı, spektroskopik analiz ve element analizi sonuçlarına göre elde edilen biyokömürlerin turbaya benzediği belirtilmektedir (Titirici vd. 2007).

Ibrahim vd. tarafından (2014) yayımlanan bir çalışmada biyokütle olarak hasırotu bitkisi kullanılmış ve 180-230°C arası sıcaklıklarda 15 saat süreyle HTC işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyokömürlere kaba ve temel analizler yapılmıştır. Sonuç olarak biyokömürün hammaddeye göre daha yüksek karbon içeriğine sahip olduğu ve kimyasal açıdan linyite benzediği, sıcaklığın elde edilen ürün verimi ve özelliklerinde en belirleyici değişken olduğu belirtilmektedir (Ibrahim vd. 2014).

Weiner vd. (2014) yayımladıkları makalede karbon kaynağı olarak pelür kâğıdı kullanmışlar ve 200°C'de 16 saat süreyle HTC işlemini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada HTC işleminde kullanılan suyun yeniden kullanımı incelenmiş ve sonuç olarak işlem suyunun yeniden kullanımının biyokömür verimini arttırdığı ancak HHV ve karbon içeriği açısından bakıldığında kaliteyi azalttığı bildirilmektedir (Weiner vd. 2014).

Escala vd. (2013) yayımladıkları çalışmada biyokütle olarak alg kullanmışlar ve 180-200°C'lerde 5-7 saat süreyle HTC işlemi gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen biyokömürün yakıt özelliklerinin incelendiği makalede, H/C ve O/C oranlarının doğal kömüre göre yüksek olduğu, selüloza daha yakın olduğu, bu nedenle ileri karbonizasyon işlemine tabi tutulmasının gerekebileceği ve biyokömürlerin % 60-73 arası verimlerle elde edildiği bildirilmiştir (Escala vd. 2013).

Xu vd. (2013) yaptıkları çalışmada biyokütle olarak alg kullanılmış ve 180-210°C'ler arasında 2-16 saat arası sürelerde sitrik asit katalizörlüğünde HTC işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyokömürün yakıt özelliklerinin incelendiği çalışmada, biyokömürün karbon içeriğinin % 50'ye yükseldiği, yüksek verim ve düşük kül içeriği ile 25,1 MJ/kg ısı değere sahip biyokömür elde edildiği, alglerden elde edilen biyokömürün katı yakıt olarak kullanılabilceği, tepkime sıcaklığı, süresi ve hammaddenin parçacık boyutunun HTC işleminde en önemli değişkenler olduğu bildirilmiştir (Xu vd. 2013).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1 DeneYlerde Kullanılan Malzemeler

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerde model biyokütle olarak D(+)-Glikoz (Sigma Aldrich CAS No: 50-99-7), selüloz (mikrokristal) (Sigma-Aldrich CAS No: 9004-34-6), gerçek biyokütle olarak pirina (Muğla bölgesi yerel üreticiden temin edilmiştir), fındikkabuğu (Ordu bölgesi Gürsoy Fındık'tan temin edilmiştir) ve alg (Spirulina) (Adana bölgesi yerel üreticiden temin edilmiştir) kullanılmıştır. Model biyoküteller herhangi bir işleme tabi tutulmadan alındığı gibi, algler alındığı gibi toz halinde, fındikkabuğu ve pirina ise toz haline getirilerek kullanılmıştır. Şekil 3.1'de tez kapsamında kullanılan biyoküteller görülmektedir.



Şekil 3.1 Tez kapsamında kullanılan biyoküteller

#### 3.2 DeneYlerin Yapılışı

Tez kapsamında yapılan deneylerde kullanılan otoklav sistemleri Şekil 3.2'de görülmektedir. Otoklavlar 316 çelikten özel olarak imal edilmiş olup 75 mL iç hacme sahiptir. Her bir otoklavın sıcaklığı termojift ve sıcaklık kontrol sistemi ile kontrol edilmektedir. Otoklav içerisinde termojiftleri koruyabilmek için teflon ve çelik kaplı kılıflar bulunmaktadır. Üretici firma tarafından otoklavların en yüksek çalışma sıcaklığı 250°C ve en yüksek çalışma basıncı 200 bar olarak belirlenmiştir. Otoklavlar Şekil 3.2'de görüldüğü gibi alt ve üst olmak üzere iki parçadan oluşmaktadır. Belirlenen oranlarda biyokütle ve su (40 mL) önceden karıştırılarak otoklavın alt parçasına konulur. Üst parça yerine yerleştirildikten sonra sızdırmazlığın sağlanması için özenle sıkılır.



Şekil 3.2 HTC deneylerinin gerçekleştirildiği deney sistemleri

İstenilen sıcaklık ve sürelerde deney gerçekleştirildikten sonra otoklavın oda sıcaklığına kadar kendiliğinden soğuması beklenir. Otoklav soğuduktan sonra parçalar birbirinden ayrılarak alt parçada bulunan çözelti bir behere alınır. Çözelti içinde bulunan tanecikler vakum altında süzme yoluyla toplanarak 80°C sıcaklıkta gece boyunca kurutulur. Kurutulan numuneler analizler için ağzı vidalı kaplarda oda sıcaklığında saklanmıştır.

Literatür verilerine paralellik sağlaması açısından biyokömür/katı ürün verimi üzerine birincil deney değişkenleri olarak sıcaklık, deney süresi ve biyokütle/su oranı (Roman vd. 2012), ikincil deney değişkenleri olarak ön basınç ve çeşitli tuzların etkisi (NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) incelenmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneyler üç farklı sıcaklıkta (150°C -175°C -200°C), deney süresinde (2-4-6 saat) ve üç farklı biyokütle/ su oranında (1:10, 1:20, 1:50) gerçekleştirilmiştir. Ön basınçlı gerçekleştirilen deneylerde otoklava 5 bar N<sub>2</sub> gazı eklenmiştir. Katalizör olarak tuzlar kütlece % 2 oranında kullanılmıştır.

### 3.3 Karakterizasyon Yöntemleri ve Kullanılan Cihazlar

Tez kapsamında elde edilen ürünler kristal yapılarının belirlenmesi için XRD, ısıtılma değerinin belirlenmesi için bombalı kalorimetre, C, H, N, O ve S içeriğinin belirlenmesi

için element analizi, yanma özelliklerinin belirlenmesi için TGA-DTA, mineral içeriklerinin belirlenmesi için XRF teknikleri ile karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar MKP Alpagut linyitleri ile kıyaslanmıştır. Ayrıca elde edilen ürünlerin kül, nem, uçucu madde ve sabit karbon içerikleri ile tutuşma ve yanma sıcaklıkları da TGA-DTA analizleri kullanılarak belirlenmiştir.

### **3.3.1 Element analizi**

Element analizi tekniği, katı, sıvı veya gaz örneklerde, organik maddelerin yapısında bulunan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S)'ün aynı anda tayinine yönelik bir analizdir. Yeni tip element analizi cihazlarında oksijen miktarının da tayin edilebilmesi için pirolizer ünitesi de bulunmaktadır. Aksi durumda oksijen miktarı toplam farktan hesaplanmaktadır. Element analizi için homojen ve en az 1 mg en fazla 10 mg örnek gerekmektedir. Örneğin oksijen ile yakma sonucu ortaya çıkan gazların analizi ile örnekteki C, H, N ve S miktarı % olarak belirlenir. Karbon, hidrojen ve kükürt IR absorpsiyon detektörü, azot ise ısı iletkenlik detektörü ile tayin edilmektedir. Tez kapsamında elde edilen biyokömür örneklerinin element analizi LECO, CHNS-932 marka cihaz ile gerçekleştirilmiş olup, oksijen (O) miktarı % farktan hesaplanmıştır.

### **3.3.2 Bombalı kalorimetre (Üst ısı değer analizleri)**

Yanma tepkimelerinin ısı değişimlerini tayin etmek için kullanılan bir analiz tekniğidir. Bileşiğin bilinen miktarı 20-30 atm basınç altında oksijenle doldurulmuş olan, sabit hacimli kalorimetre bombası denilen çelik bir kaba konur ve yanma ısı ölçülür. Basınca dayanıklı olarak imal edilmiş bomba, miktarı bilinen suya daldırılır ve elektrik yolu ile ateşleme sağlanır. Yanma reaksiyonu ile üretilen ısı, suyun sıcaklığındaki yükselmeyi kaydederek kesin olarak hesaplanır. Tez kapsamında sentezlenen biyokömürlerin üst ısı değer analizleri ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü ve Ankara Üniversitesi Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (YEBİM) gerçekleştirilmiştir.

### 3.3.3 TGA-DTA Analizleri

Termogravimetrik analiz (TGA) yönteminde temel amaç sıcaklık değişimi ile birlikte maddenin kütlesindeki azalmanın belirlenmesidir. Kütle değişimi zamana karşı veya sıcaklığa karşı grafiğe geçirilerek termogram adı verilen grafikler elde edilir. Diferansiyel termal (DTA) analizde ise bir madde ile inert bir referans bileşik (alüminyum, silisyum karbür veya cam parçacıklar) arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek sistemin absorbladığı veya yaydığı ısı gözlenir. Çalışma sırasında analizi istenen madde ve referans maddenin sıcaklıkları sabit bir hızla arttırılırken, örnek ve referans arasındaki sıcaklık farklı sıcaklığın fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir.

Isıl analiz teknikleri uzun zamandır karbon temelli yakıtların karakterizasyonu için kullanılmakta ve herhangi bir ekstraksiyon basamağına ihtiyaç duyulmadan katı organik maddelerin kimyasal yapılarının belirlenmesi için avantaj sağlamaktadır (Gasco vd. 2012). Bu teknikler katı malzemelerin yapısında bulunan çabuk bozunan ve kararlı organiklerin miktarlarının belirlenmesi (Plante vd. 2009) ve sıcaklık uygulandığında organik maddelerin değişiminin incelenmesi için kullanılmaktadır (Barriga vd. 2010). Aynı zamanda kül, nem ve uçucu madde miktarlarının tayini için de oldukça kullanışlı bir yöntemdir (Kok vd. 1998, Kok ve Keskin 2001, Purevsuren ve Davaajav 2001).

Isıl analiz için deney şartları sıcaklık aralığı ve deney atmosferi açısından oldukça benzerdir ancak ısıtma hızı açısından farklılık görülmektedir (Gasco vd. 2012, Kok ve Özgür 2013). Elde edilen sonuçlar arasındaki benzerlikler nedeniyle tez kapsamında gerçekleştirilen TGA-DTA analizleri için analizler şu koşullarda gerçekleştirilmiştir: Sıcaklık aralığı: 25-800°C; Isıtma hızı: 20°C/dak; Deney atmosferi: Hava.

### 3.3.4 XRD analizleri

X-ışını kırınım desenleri yöntemi (XRD) her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına

dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım desenleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar (Anonim 2015).

X-ışını kırınım deseni, malzemenin kristal sistemi, uzay grubu simetrisi, birim hücre büyüklükleri hakkında bilgi verdiği için, nicel ve nitel faz analizi uygulamalarında kullanılmaktadır. Aynı zamanda malzemenin içerdiği fazların kantitatif miktarlarını ve bağıl oranlarının, sıcaklık ve basınç gibi değişkenlere bağlı olarak faz değişimlerinin ve kristal boyutunun belirlenmesi ile örgü sabitlerinin belirlenmesi için kullanılır.

Termokimyasal dönüşüm sırasında oluşan tepkimeler sonucu biyokütlenin kristal yapısında değişimler meydana gelmektedir (Rojith ve Bright 2013). Hem değişimlerin takip edilmesi hem de özellikle adsorpsiyon özellikleri için önemli bir faktör olan kristal yapısının belirlenmesi için biyokömürlere XRD analizleri uygulanmaktadır (Cao ve Harris 2010, Prakongkep vd. 2013, Rojith ve Bright 2013).

Tez kapsamında sentezlenen biyokömür/katı ürün örnekleri ve kıyaslama için kullanılan kömürün XRD analizleri Rigaku D/Max-2200 Ultiman X-ışını difraktometresiyle Eti Maden İşletmeleri Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı'nda yapılmıştır. Analizlerde  $\text{CuK}\alpha$  ışını ( $\lambda=1,54046 \text{ \AA}$ ) kullanılmış olup X ışını tüpüne 30 kV voltaj ve 40 mA akım uygulanmıştır. Yarık genişliği 0,3 mm ve tarama hızı 1°/dak olarak belirlenmiştir.

### **3.3.5 XRF analizleri**

Her element kendine özgü bir enerji seviyesi spektrumuna sahip olduğu için X-ışınları flüoresans analizleri ile elementler birbirinden kolayca ayrılıp analiz edilebilir. Biyokömürlerin kül içeriği ve toksik özelliklerine referans olması açısından tez kapsamında çalışılan kömür ve tüm biyokömür/katı ürün örneklerine XRF analizleri uygulanmıştır.

#### **4. BULGULAR ve TARTIŞMA**

Deneysel çalışmalardan elde edilen biyokömür/katı ürün örnekleri BiyokütletipiSıcaklık-DeneySüresi-Biyokütle/Su Oranı şeklinde kodlanmıştır. Örnek olarak, G200-6-1:20 kodlu numune, glikozun 200°C sıcaklıkta, 6 saat süre ile ve 1:20 biyokütle/su oranında gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon deneyi sonucu elde edilen biyokömürü/katı ürünü nitelemektedir. Kodlamada biyokütle tipi için seçilen biyokütlelerin baş harfi kısaltma olarak kullanılmıştır. Tezin buradan sonraki kısmında bu kodlamalar kullanılacaktır.

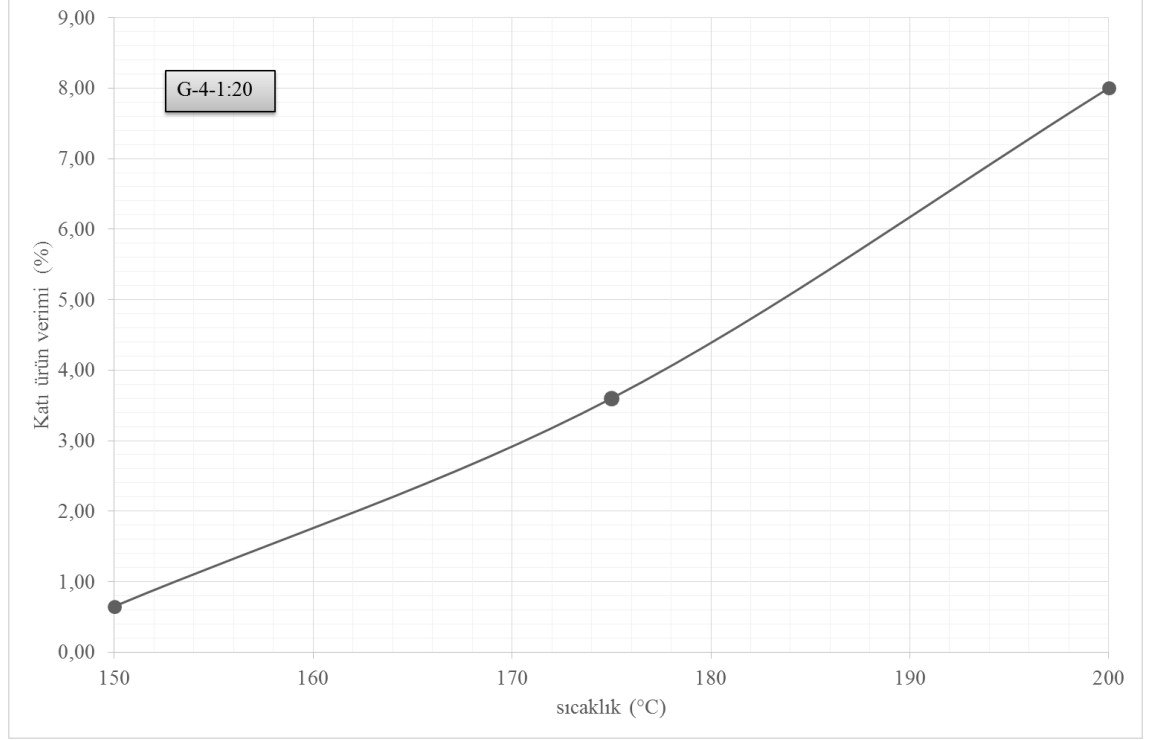
##### **4.1 Temel Deney Değişkenlerinin Biyokömür/Katı Ürün Verimi Üzerine Etkisi**

Tez kapsamında elde edilen ürünler için “biyokömür” ve “katı ürün” terimleri birlikte kullanılmaktadır. Bu durum literatürde net bir biyokömür tanımının yapılmamasından/yapılamamasından kaynaklanmaktadır. Böyle bir tanımın yapılabilmesi için tez kapsamında birçok değişken (ısı değeri, karbon içeriği, vs.) incelenmiş olup bu değişkenler üzerinden bir tanım yapılamamıştır. Bu durumda biyokömür ya da katı ürün ayrımının yapılabilmesi için en etkili durumun çıkış hammaddesine göre tanımlamak olduğu görülmektedir. Böylece bu tez kapsamında model biyokütlelerden elde edilen ürünler “katı ürün”, gerçek biyokütlelerden elde edilen ürünler “biyokömür” olarak adlandırılmıştır.

##### **4.1.1 Glikozdan katı ürün eldesi**

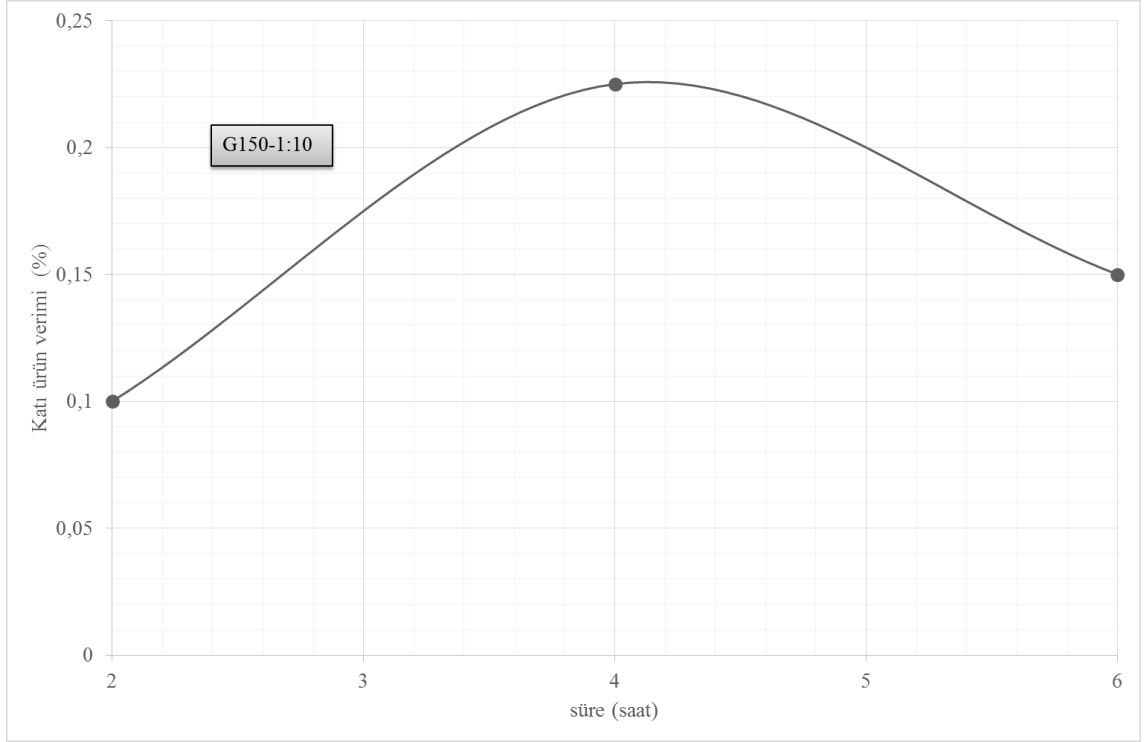
Şekil 4.1’de glikoz ile 1:20 biyokütle/su oranında 4 saat süreyle gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon deneyinden elde edilen katı verimine sıcaklığın etkisi görülmektedir. Belirtilen şartlar için sıcaklık arttıkça katı fazın veriminin arttığı açıkça görülmektedir. Bu durum katı ürün oluşum mekanizmasına sıcaklığın etkisi ile açıklanabilir. Glikozdan katı ürünlerin oluşumu, glikozun dehidratasyon tepkimesi ile furfural ve HMF’ye parçalanmasıyla başlar (Aydıncak vd. 2012). Daha sonra polimerizasyon, nükleasyon (çekirdeklenme) ve parçacık büyümesi gibi basamaklarla

sonuçlanır (Lu vd. 2012). Sıcaklığın artması ile birlikte katı ürün verimindeki artış, ürünün oluştuğu polimerizasyon basamağının sıcaklık artışı ile ürünler yönüne doğru kaydığını düşündürmektedir. Bu durumda sıcaklık artışının HMF türlerinin yeniden birleşme oranını arttırdığı söylenebilir.



Şekil 4.1 Deney sıcaklığının glikozdan elde edilen katı ürün verimi üzerine etkisi

Şekil 4.2’de glikoz ile 150°C sıcaklıkta 1:10 biyokütle/su oranında yapılan hidrotermal karbonizasyon deneyinden elde edilen katı ürün verimine deney süresinin etkisi görülmektedir. Şekil 4.2 incelendiğinde belirtilen şartlar için deney süresi arttıkça katı ürün veriminin önce arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. Ancak çizelge 4.1 incelendiğinde (G200-4-1:20 için verim % 8; G200-6-1:20 için verim %16,75) sıcaklık 200°C’ye çıktığında deney süresindeki artışın katı ürün verimini sürekli olarak arttırdığı görülmektedir. Dolayısıyla deney süresinin de glikozun hidrotermal karbonizasyonda bağımsız bir değişken olmadığı ancak sıcaklığa bağlı olarak katı ürün verimini etkileyen bağımlı bir değişken olduğu düşünülmektedir.



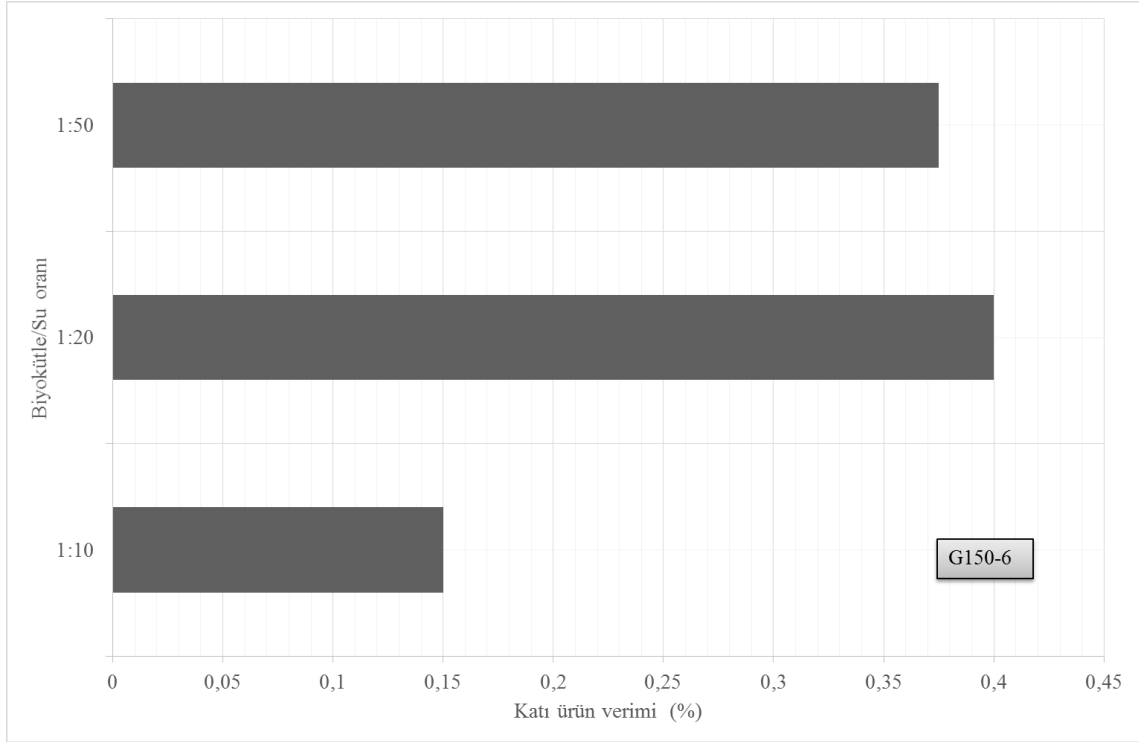
Şekil 4.2 Deney süresinin glikozdan elde edilen katı ürün verimi üzerine etkisi

Çizelge 4.1 Glikozun hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen katı ürün verimleri

| Numune Kodu | Verim (%) | Numune Kodu | Verim (%) |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| G150-2-1:10 | 0,10      | G175-4-1:20 | 3,60      |
| G150-2-1:20 | 0,35      | G175-6-1:10 | 12,50     |
| G150-4-1:10 | 0,23      | G200-2-1:10 | 14,50     |
| G150-4-1:20 | 0,65      | G200-4-1:10 | 16,75     |
| G150-4-1:50 | 1,00      | G200-4-1:20 | 8,00      |
| G150-6-1:10 | 0,15      | G200-6-1:10 | 24,18     |
| G150-6-1:20 | 0,40      | G200-6-1:20 | 16,50     |
| G150-6-1:50 | 0,38      | G220-6-1:10 | 34,50     |

Çizelge 4.1’de farklı deney koşullarında glikoz ile gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon deneyleri sonucu elde edilen katı ürün verimleri yer almaktadır. Çizelge

4.1 incelendiğinde verim değerlerinin özellikle 200°C altındaki sıcaklıklarda çok düşük olduğu görülmektedir. Bu durum glikozun sudaki çözünürlüğünün (909 g/L @ 25°C) oldukça fazla olmasına bağlı olarak çözünürlüğün yüksek verimle katı ürün eldesinde olumsuz bir etki yarattığını ve 200°C altı sıcaklıkların glikozdan yüksek miktarda katı ürün üretimi için yetersiz olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3 Biyokütle/su oranının glikozdan elde edilen katı ürün verimi üzerine etkisi

Şekil 4.3'te glikoz ile 150°C sıcaklıkta ve 6 saat süreyle yapılan hidrotermal karbonizasyon deneyinden elde edilen katı ürün verimine biyokütle/su oranının etkisi görülmektedir. Şekil 4.3 incelendiğinde belirtilen şartlar için deneylerde kullanılan biyokütle miktarı azaldıkça katı ürün veriminin önce arttığı daha sonra ise bir miktar azaldığı görülmektedir. Biyokütle/su oranı 1:50 olduğu zaman katı ürün verimindeki azalmanın doğru yorumlanabilmesi, azalmanın anlamlı olup olmadığı ancak aynı deneyin birkaç kez tekrarlanarak sonuçların istatistiki olarak yorumlanmasından sonra anlaşılabilmiştir. İlk bakışta az miktardaki biyokütlenin, su ile reaksiyona daha kolay girdiği düşünülse de çizelge 4.1 incelendiğinde (G200-6-1:10 için verim % 24,2; G200-6-1:20 için verim %16,75) sıcaklık 200°C'ye çıktığında bu açıklamanın geçerli olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla biyokütle/su oranının glikozun hidrotermal

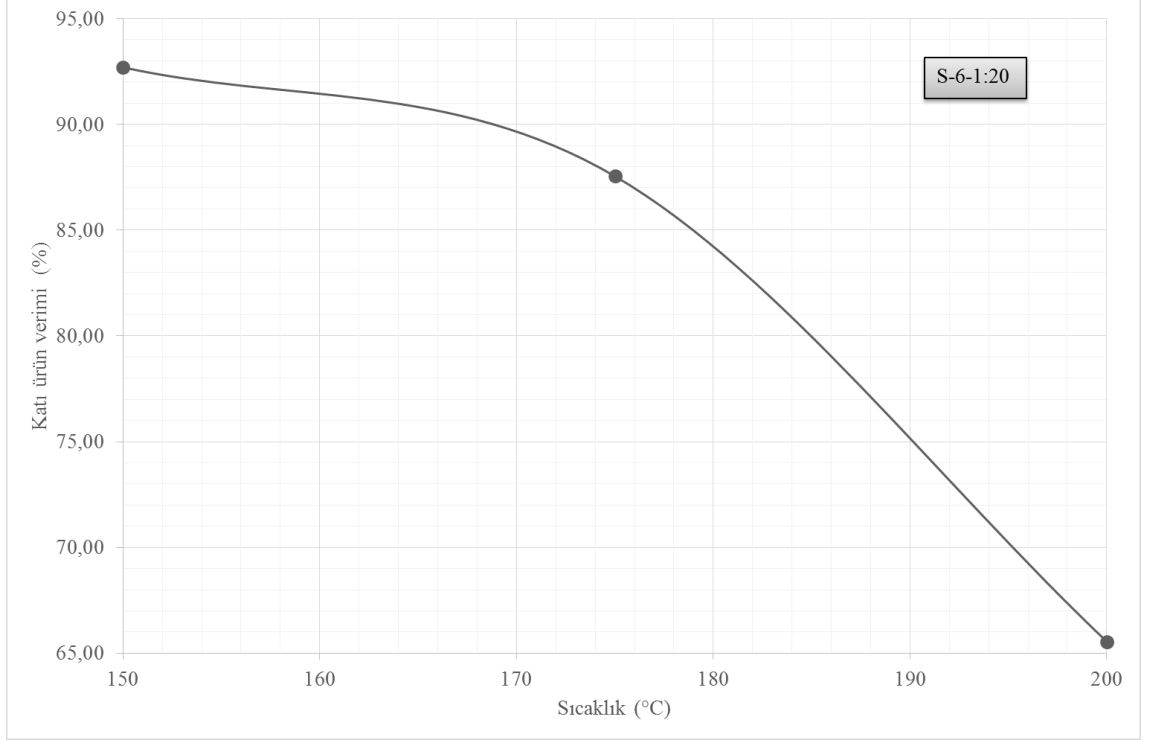
karbonizasyonda bağımsız bir değişken olmadığı ancak sıcaklığa bağlı olarak katı ürün verimini etkileyen bağımlı bir değişken olduğu anlaşılmaktadır.

Literatür verilerine göre sıcaklık ve deney süresindeki artışının katı ürün verimini arttığı da bilindiğinden, bu iki değişkenin katı ürün oluşum mekanizmasındaki polimerizasyon basamağı üzerinde oldukça etkili olduğu kanısı kuvvetlenmektedir.

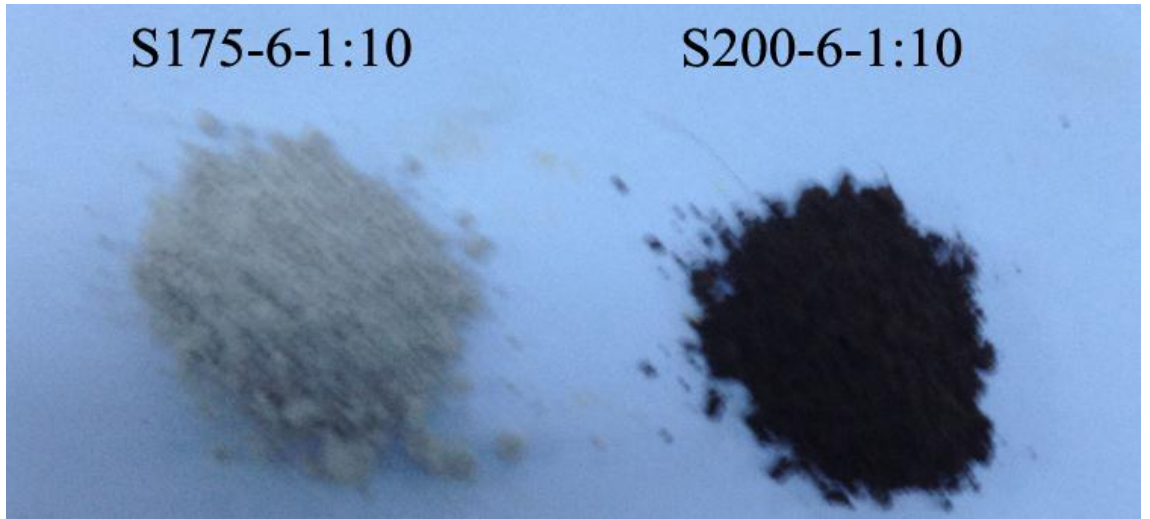
#### **4.1.2 Selülozdan katı ürün eldesi**

Şekil 4.4'te selüloz ile 1:20 biyokütle/su oranında 6 saat süreyle gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon deneyinden elde edilen katı ürün verimi üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir. Belirtilen şartlarda sıcaklık artışı ile birlikte katı fazın veriminde ciddi bir azalma olduğu görülmektedir. Bu durum artan sıcaklığın selülozun parçalanma miktarını arttırdığını ortaya koymakta ancak parçalanma ile oluşan yapıların polimerizasyonu/aromatikleşmesi ile gerçekleşen katı ürün oluşumu için sıcaklığın yetersiz olduğunu düşündürmektedir. Bununla birlikte selüloz ile 200°C'den düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde, görünüm açısından bakıldığında tam olarak bir dönüşümün gerçekleştiği düşünülmektedir (Şekil 4.5)

Şekil 4.5'te S175-61:10 ve S200-6-1:10 kodlu katı ürün örneklerine ait fotoğraflar görülmektedir. Fotoğraflardan anlaşılacağı üzere 200°C'den düşük sıcaklıklarda elde edilen katı üründe renk değişiminin olmadığı, selüloz benzeri beyaz/krem rengi bir renge sahip olduğu görülmektedir.

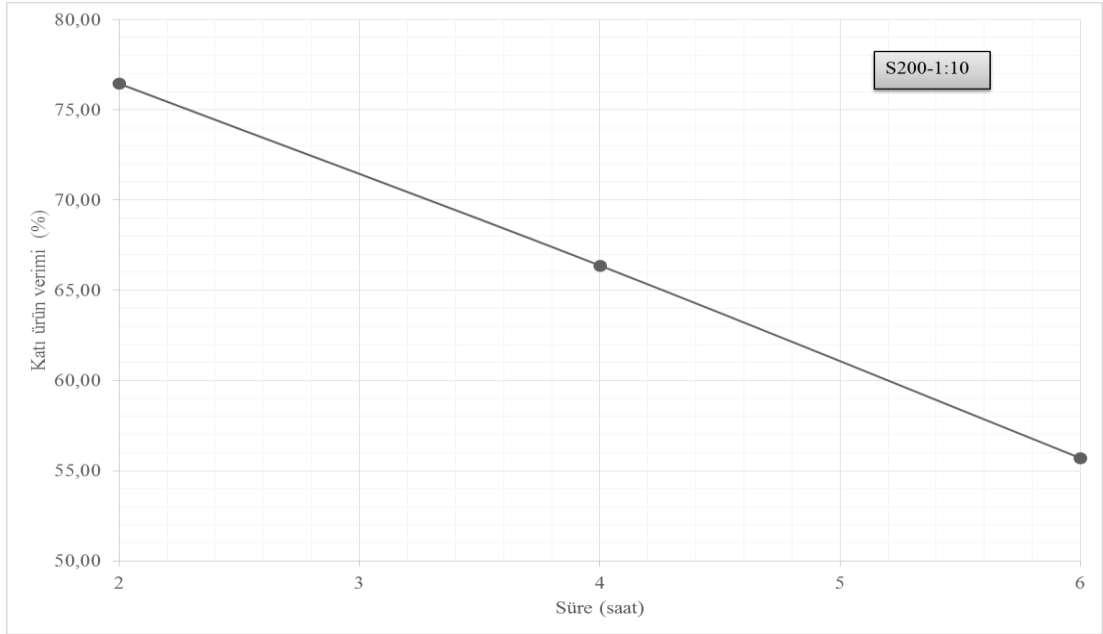


Şekil 4.4 Deney sıcaklığının selülozdan elde edilen katı ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 4.5 S175-6-1:10 ve S200-6-1:10 kodlu katı ürün örneklerine ait fotoğraflar

Şekil 4.6'da selüloz ile 200°C sıcaklıkta 1:10 biyokütle/su oranında yapılan hidrotermal karbonizasyon deneyinden elde edilen katı verimine deney süresinin etkisi görülmektedir. Şekil 4.6 incelendiğinde belirtilen şartlar için deney süresi arttıkça katı ürün veriminin doğrusal bir şekilde azaldığı görülmektedir.

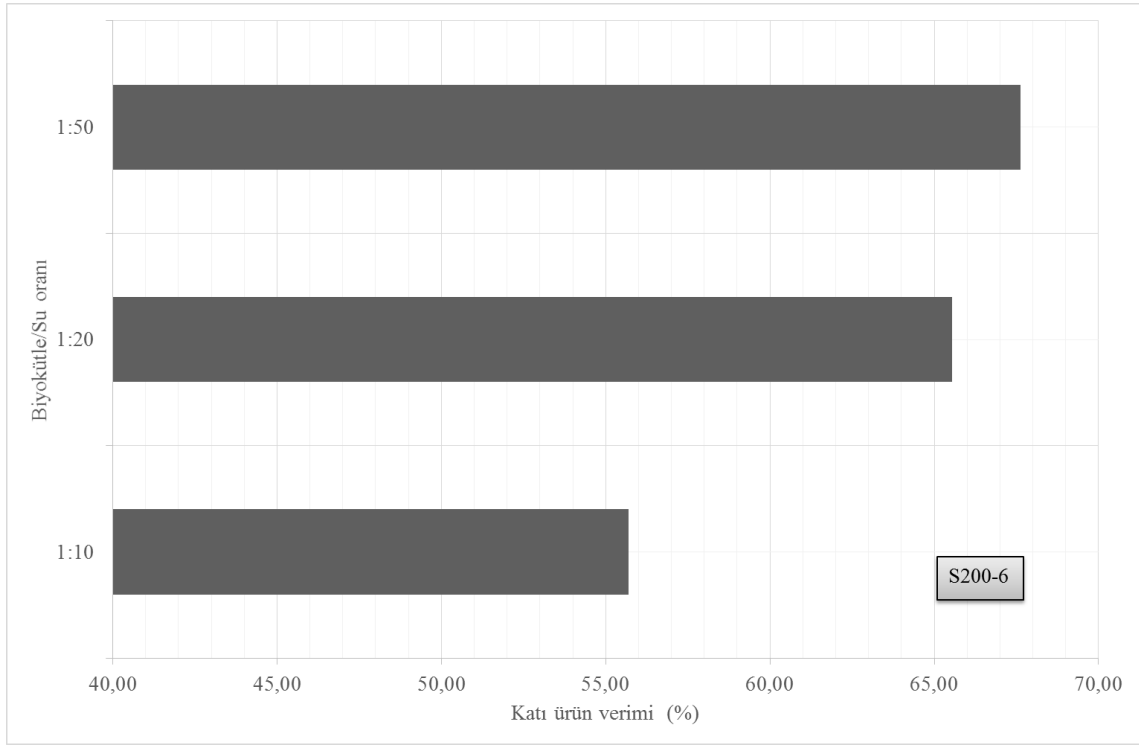


Şekil 4.6 Deney süresinin selülozdan elde edilen katı ürün verimi üzerine etkisi

Çizelge 4.2 Selülozun hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen katı ürün verimleri

| Numune Kodu | Verim (%) | Numune Kodu | Verim (%) |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| S150-4-1:10 | 96,45     | S175-6-1:10 | 85,38     |
| S150-4-1:20 | 97,80     | S175-6-1:50 | 97,38     |
| S150-4-1:50 | 98,38     | S200-2-1:10 | 76,45     |
| S150-6-1:10 | 96,28     | S200-2-1:20 | 76,05     |
| S150-6-1:20 | 92,70     | S200-2-1:50 | 82,50     |
| S150-6-1:50 | 91,88     | S200-4-1:10 | 66,38     |
| S175-2-1:10 | 91,23     | S200-4-1:20 | 71,95     |
| S175-4-1:10 | 91,13     | S200-4-1:50 | 75,88     |
| S175-4-1:20 | 89,85     | S200-6-1:10 | 55,70     |
| S175-4-1:50 | 89,00     | S200-6-1:20 | 65,55     |
| S175-6-1:20 | 87,55     | S200-6-1:50 | 67,63     |

Çizelge 4.2’de selülozun hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen katı ürünlerin verimleri yer almaktadır. Şekil 4.6 ve Çizelge 4.2 birlikte değerlendirildiğinde (S200-1:50 için 2-4-6 saat deney sürelerinde elde edilen verimler sırasıyla 82,50; 75,875; 67,625) yine deney süresindeki artışın katı ürün veriminde azalmaya yol açtığı görüldüğünden deney süresinin selülozun hidrotermal karbonizasyonunda önemli bir değişken olduğu görülmektedir. Selülozun hidrotermal karbonizasyonunda temel dönüşümü 0,5 ile 4 saat arasında gerçekleştiğinden (Lu vd. 2013) deney süresinin artması ile dönüşümün artmasına bağlı olarak katı ürün veriminde azalma olması beklenen bir durumdur.



Şekil 4.7 Biyokütle/su oranının selülozdan elde edilen katı ürün verimi üzerine etkisi

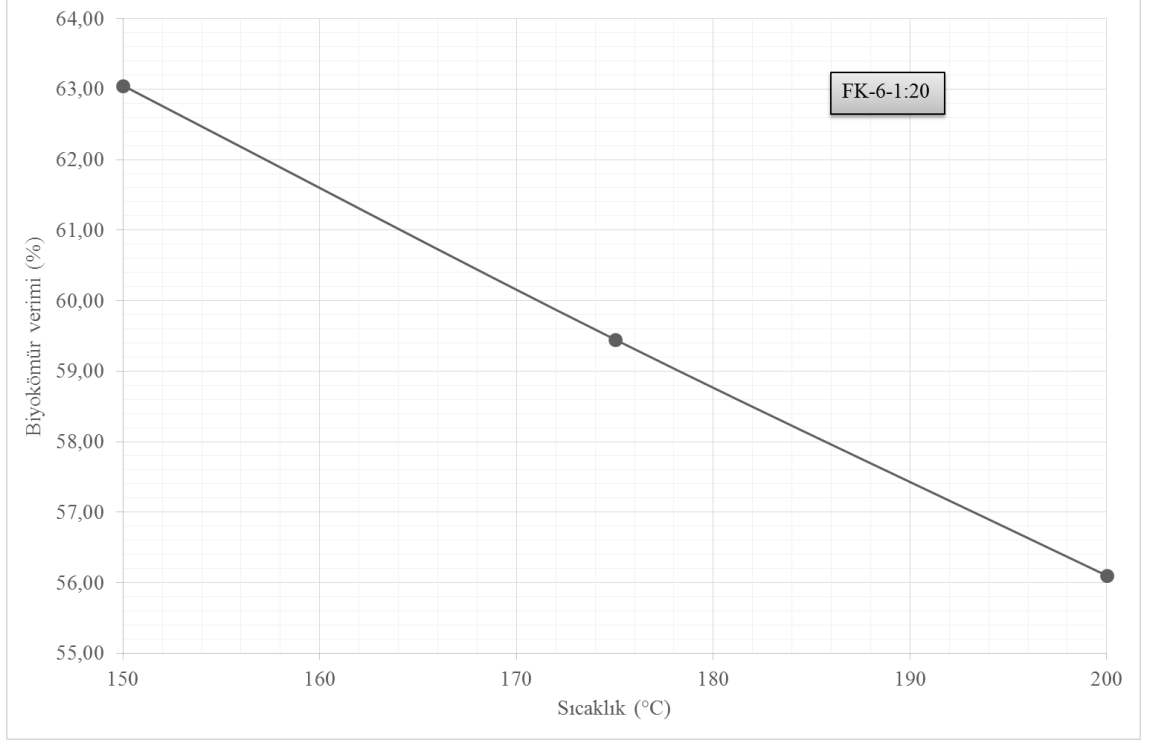
Çizelge 4.2 incelendiğinde verim değerlerinin özellikle 200°C’den düşük sıcaklıklarda oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Selülozun suda hiç çözünmediği ve şekil 4.5’te yer alan katı ürün fotoğrafları da dikkate alındığında selülozun dönüşüme uğramadığı bu nedenle 200°C’den düşük sıcaklıkların biyokömür eldesi için yeterli olmadığı görülmektedir.

Şekil 4.7’de selüloz ile 200°C sıcaklıkta 6 saat süreyle yapılan hidrotermal karbonizasyon deneyinden elde edilen katı verimine biyokütle/su oranının etkisi görülmektedir. Şekil 4.7 incelendiğinde belirtilen şartlar için deneylerde kullanılan biyokütle miktarı azaldıkça katı ürün veriminin arttığı görülmektedir. Bu durum azalan biyokütle miktarı ile birlikte çözücü ve hammadde arasındaki temas yüzeyinin artmasına bağlı olarak karbonizasyon tepkimelerinin daha kolay gerçekleştiğini düşündürmektedir.

#### **4.1.3 Fındıkkabuğundan biyokömür eldesi**

Şekil 4.8’de fındıkkabuğundan elde edilen biyokömür verimi üzerine deney sıcaklığının etkisi görülmektedir. Belirtilen şartlarda sıcaklık artışı ile birlikte biyokömür veriminde azalma görülmekle birlikte, verim değerleri ve azalma miktarı selülozdan elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında oldukça düşük kalmaktadır (Şekil 4.4). Bu durum gerçek biyokütlenin yapısı ile yakından ilgilidir.

Selüloz her ne kadar gerçek biyoküteller için model olarak kullanılsa da gerçek biyokütlenin yapısında ciddi miktarda hemiselüloz ve ligninle beraber çeşitli mineraller de bulunmaktadır. Çizelge 4.3’te fındıkkabuğu ve pirinanın içerik analizleri (Demirbas 2008, Gokdai vd. 2010), çizelge 4.12’de mineral analizleri yer almaktadır. Saf selüloz 200°C sıcaklıkta tam olarak dönüşüme uğramasa da gerçek biyokütlenin yapısında bulunan ve ısı kararlılığı düşük olan hemiselülozun parçalanması ile birlikte biyokömür veriminin düştüğü düşünülmektedir.

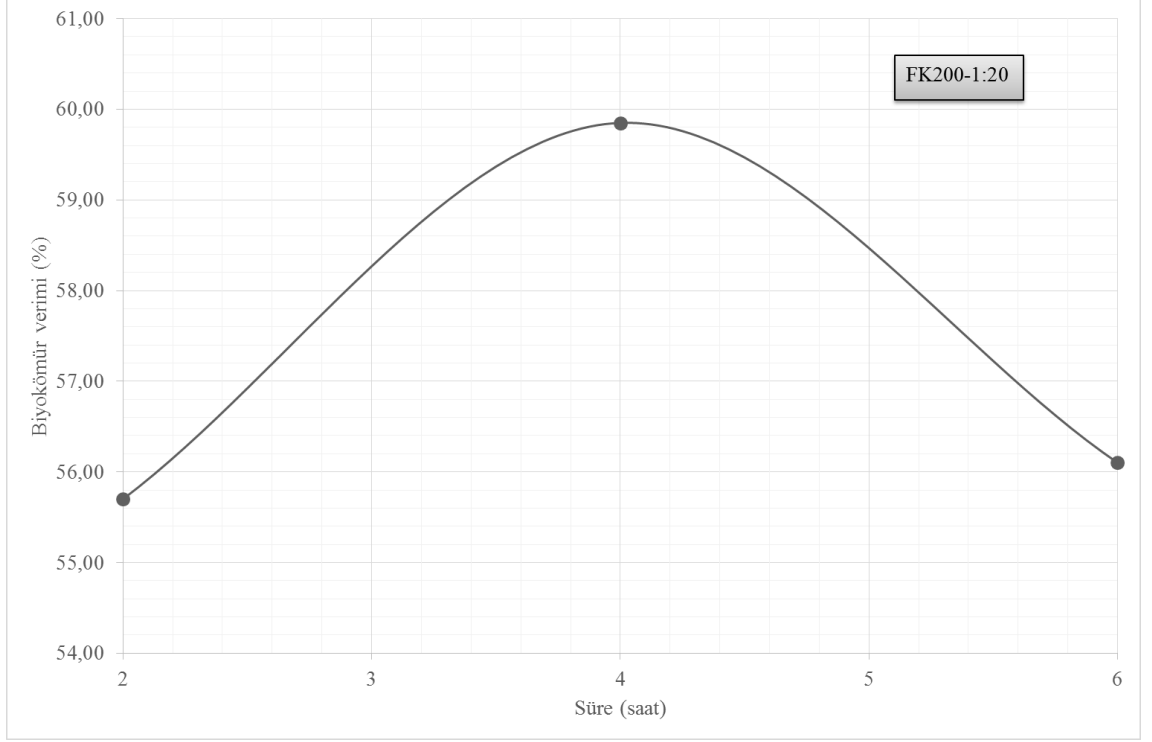


Şekil 4.8 Deney sıcaklığının fındıkkabuğundan elde edilen biyokömür verimi üzerine etkisi

Çizelge 4.3 Fındıkkabuğu ve pirinanın içerik analizleri

| Biyokütle    | Selüloz | Hemiselüloz + Org. | Lignin |
|--------------|---------|--------------------|--------|
| Fındıkkabuğu | 22,9    | 25,6               | 51,5   |
| Pirina       | 23,2    | 41,8               | 35     |

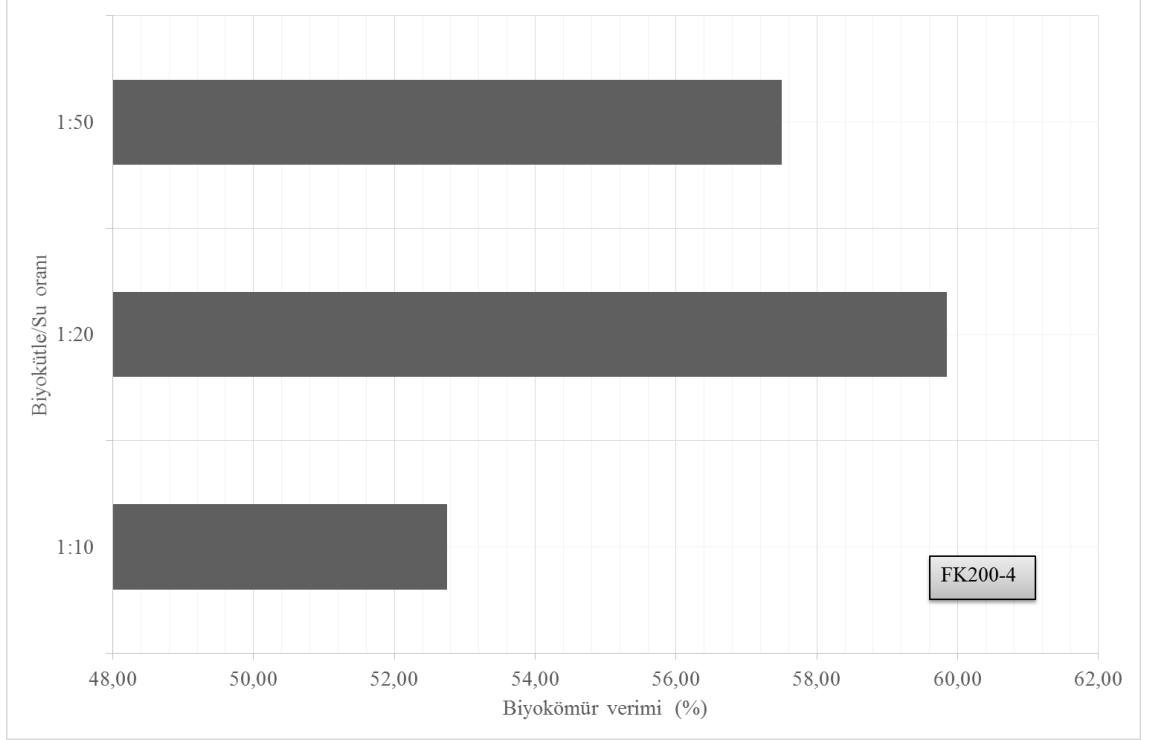
Şekil 4.9’da deney süresinin fındıkkabuğundan elde edilen biyokömür verimi üzerine etkisi, çizelge 4.4’te ise farklı deney koşullarında fındıkkabuğundan elde edilen biyokömür verimleri görülmektedir. Artan deney süresi ile birlikte verimin önce arttığı daha sonra ise azaldığı görülmektedir. Bu durum Çizelge 4.4’te yer alan veriler ile birlikte değerlendirildiğinde farklı sıcaklık koşullarında farklı değişimler (önce azalma daha sonra artma) olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9 Deney süresinin fındikkabuğundan elde edilen biyokömür verimi üzerine etkisi

Çizelge 4.4 Fındikkabuğunun hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen biyokömür verimleri

| Numune Kodu  | Verim (%) | Numune Kodu  | Verim (%) |
|--------------|-----------|--------------|-----------|
| FK150-2-1:50 | 65,88     | FK175-6-1:50 | 64,13     |
| FK150-4-1:50 | 61,25     | FK200-2-1:10 | 59,73     |
| FK150-6-1:10 | 65,50     | FK200-2-1:20 | 55,70     |
| FK150-6-1:20 | 63,05     | FK200-2-1:50 | 52,25     |
| FK150-6-1:50 | 56,50     | FK200-4-1:10 | 52,75     |
| FK175-4-1:10 | 64,83     | FK200-4-1:20 | 59,85     |
| FK175-4-1:20 | 58,55     | FK200-4-1:50 | 57,50     |
| FK175-4-1:50 | 63,25     | FK200-6-1:10 | 58,10     |
| FK175-6-1:10 | 62,88     | FK200-6-1:20 | 56,10     |
| FK175-6-1:20 | 59,45     | FK200-6-1:50 | 59,00     |



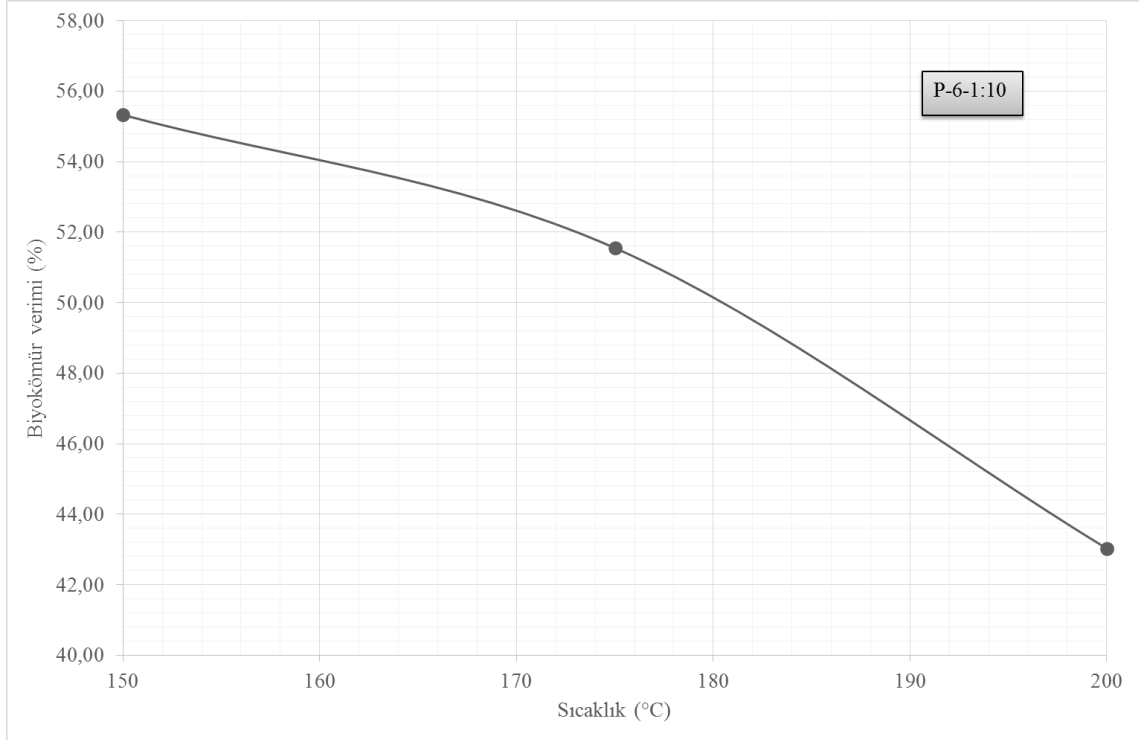
Şekil 4.10 Biyokütile/su oranının fındikkabuğundan elde edilen biyokömür verimi üzerine etkisi

Şekil 4.10'da biyokütile/su oranının fındikkabuğundan elde edilen biyokömür verimi üzerine etkisi görülmektedir. Şekilden görüleceği üzere en yüksek biyokömür verimi 1:20 oranında elde edilmektedir. Görülen bu sonuç, çizelge 4.4'te yer alan FK175-4-1:10, FK175-4-1:20 ve FK175-4-1:50 sonuçları ile uyumluluk göstermemektedir. Bu durum tıpkı glikozda olduğu gibi biyokütile/su oranının fındikkabuğunun hidrotermal karbonizasyonda bağımsız bir değişken olmadığı ancak sıcaklığa bağlı olarak biyokömür verimini etkileyen bağımlı bir değişken olduğu anlaşılmaktadır.

#### 4.1.4 Pirinadan biyokömür eldesi

Şekil 4.11'de deney sıcaklığının pirinadan elde edilen biyokömür verimine etkisi, çizelge 4.5'te ise farklı deney koşullarında pirinadan elde edilen biyokömürlerin verimleri görülmektedir. Şekil 4.11 incelendiğinde sıcaklık artışı ile birlikte biyokömür veriminde azalma olduğu görülmektedir. Bu azalma fındikkabuğunda olduğu gibi benzer şekilde pirininin yapısında bulunan ve ısıl kararlılığı diğer bileşenlere göre oldukça düşük olan hemiselülozun parçalanmasından kaynaklanmaktadır. Bu azalma

miktarı, selüloz ve fındikkabuğundan elde edilen biyokömür örnekleri ile kıyaslandığında, selüloza göre az, fındikkabuğuna göre daha fazladır. Bunun nedeni pirininin hemiselüloz içeriğinin fındikkabuğundan daha fazla olmasıdır.



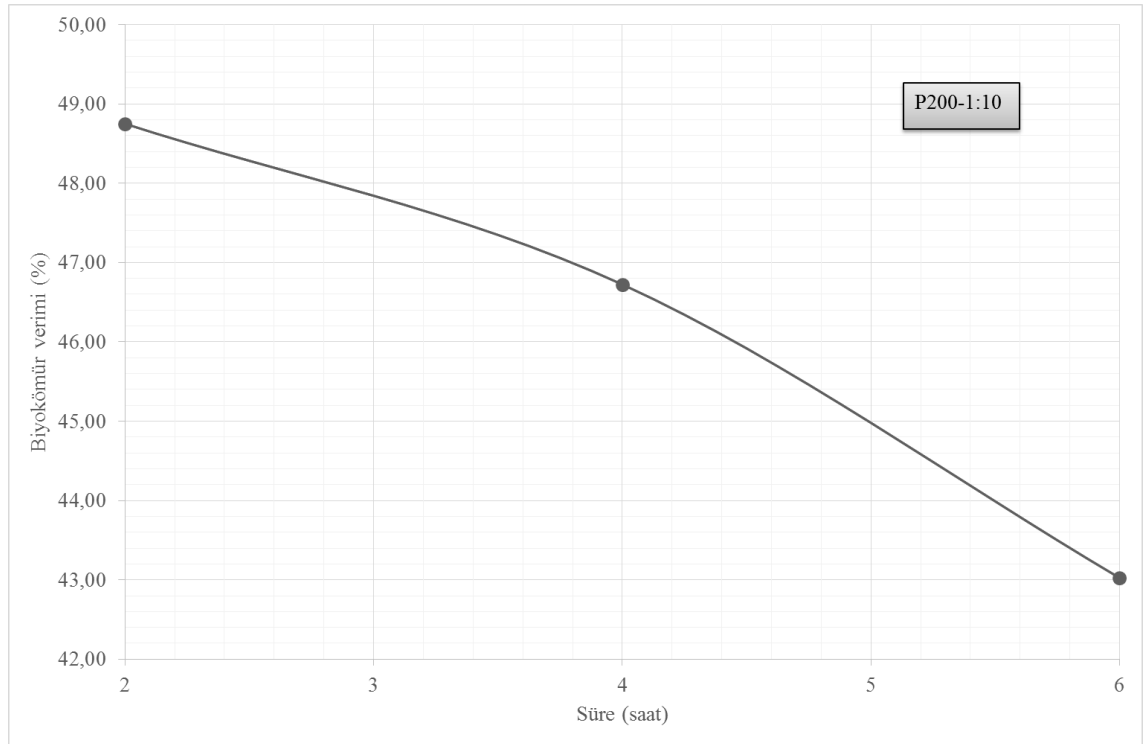
Şekil 4.11 Deney sıcaklığının pirinadan elde edilen biyokömür verimi üzerine etkisi

Çizelge 4.5 Pirininin hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen biyokömür verimleri

| Numune Kodu | Verim (%) | Numune Kodu | Verim (%) |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| P150-2-1:10 | 59,63     | P175-6-1:10 | 51,55     |
| P150-2-1:20 | 57,05     | P175-6-1:50 | 44,38     |
| P150-2-1:50 | 58,50     | P200-2-1:10 | 48,75     |
| P150-4-1:10 | 56,95     | P200-2-1:20 | 45,15     |
| P150-4-1:50 | 48,50     | P200-2-1:50 | 36,25     |
| P150-6-1:10 | 55,33     | P200-4-1:10 | 46,73     |
| P150-6-1:50 | 52,75     | P200-4-1:20 | 43,45     |

Çizelge 4.5 Pirinanın hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen biyokömür verimleri (devam)

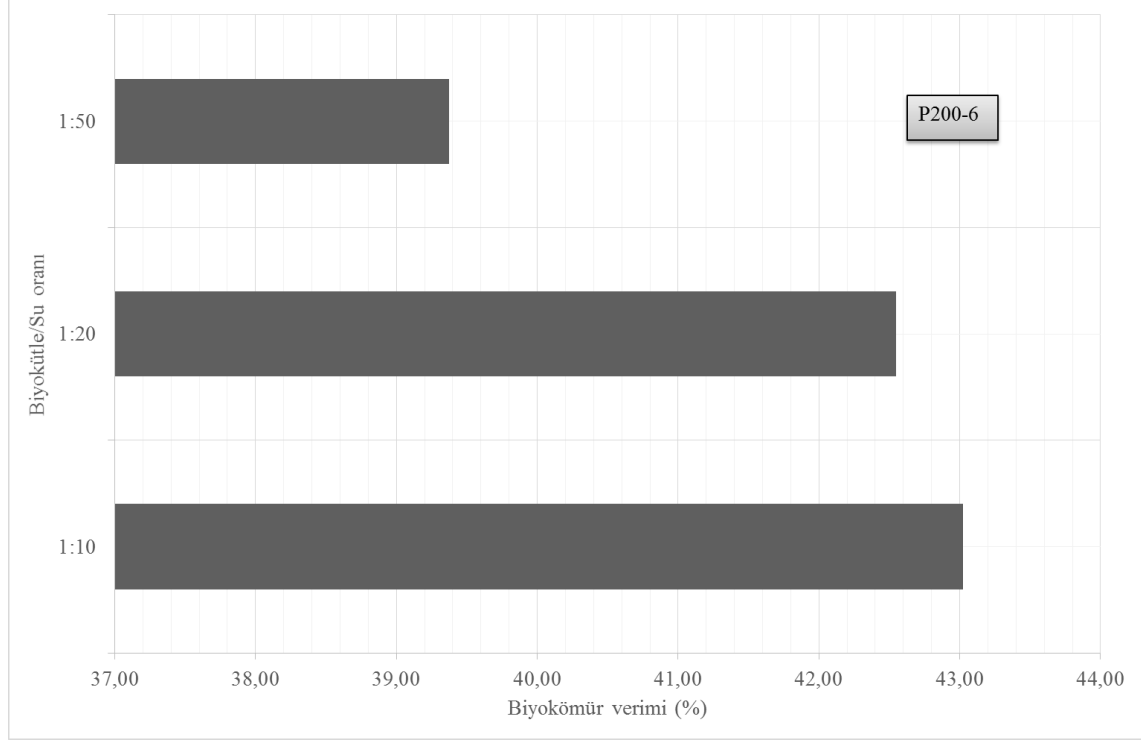
| Numune Kodu | Verim (%) | Numune Kodu | Verim (%) |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| P175-2-1:10 | 52,70     | P200-4-1:50 | 36,63     |
| P175-2-1:50 | 46,63     | P200-6-1:10 | 43,03     |
| P175-4-1:10 | 48,35     | P200-6-1:20 | 42,55     |
| P175-4-1:50 | 48,13     | P200-6-1:50 | 39,38     |



Şekil 4.12 Deney süresinin pirinadan elde edilen biyokömür verimi üzerine etkisi

Şekil 4.12’de deney süresinin, şekil 4.13’te ise biyokütle/su oranının pirinadan elde edilen biyokömür verimi üzerine etkisi görülmektedir. Şekil 4.12’den görüleceği üzere deney süresi arttıkça biyokömür veriminde azalma görülmektedir. Bu durum artan deney süresi ile birlikte artan çözücü-hammadde etkileşimine bağlı olarak biyokömür veriminin azaldığını düşündürse de Çizelge 4.5 incelendiğinde durumun böyle olmadığı görülmektedir. P150-2-1:50, P150-4-1:50 ve P150-6-1:50 kodlu biyokömür örnekleri için biyokömür verimleri sırasıyla % 58,5, % 48,5 ve % 52,75 olarak belirlendiğinden

deney süresinin pirinadan biyokömür eldesinde bağımsız bir değişken olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.13 Biyokütle/su oranının pirinadan elde edilen biyokömür verimi üzerine etkisi

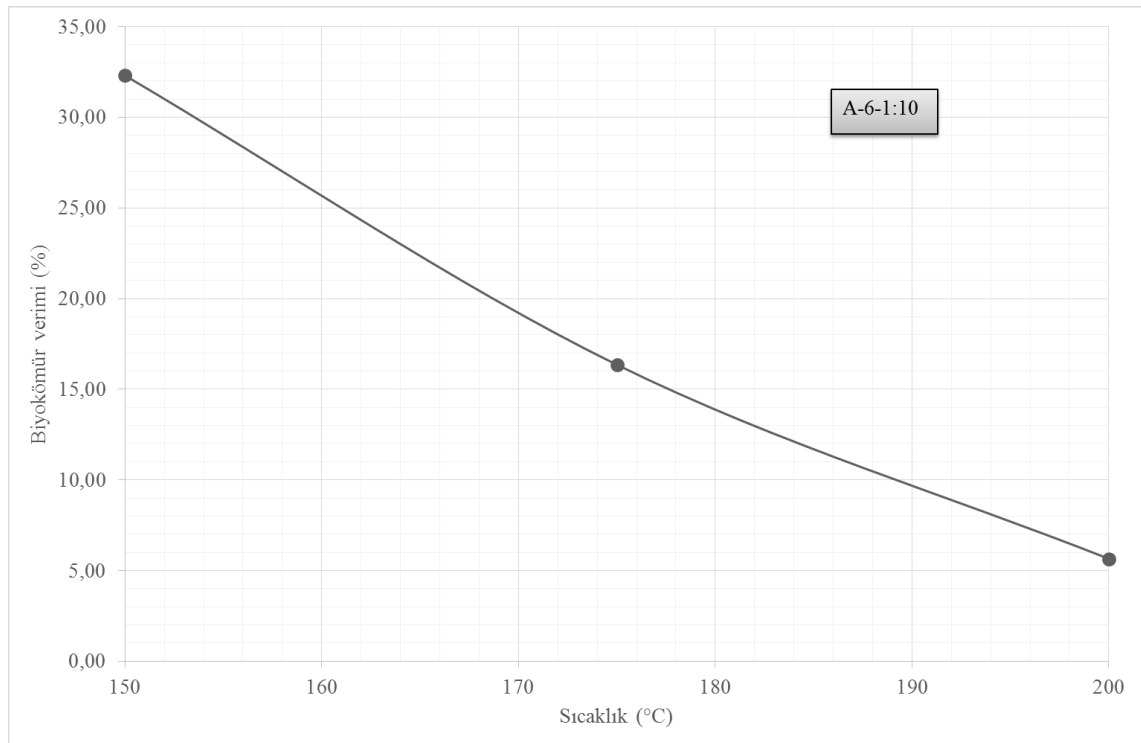
Şekil 4.13 incelendiğinde hidrotermal karbonizasyon sırasında artan biyokütle miktarı ile birlikte biyokömür miktarının arttığı görülmektedir. Ancak çizelge 4.5 incelendiğinde P175-4-1:10 ve P175-4-1:50 kodlu biyokömür örnekleri için elde edilen % 48,35 ve % 48,125 verim değerleri, biyokütle/su oranının pirinadan biyokömür eldesi sırasında bağımsız bir değişken olmadığını, deney süresi ve deney sıcaklığına bağlı bağımlı bir değişken olduğunu ortaya koymaktadır.

#### 4.1.5 Alglerden biyokömür eldesi

Şekil 4.14'te deney sıcaklığının, şekil 4.15'te deney süresinin, şekil 4.16'da biyokütle/su oranının alglerden elde edilen biyokömür verimi üzerine etkisi görülmektedir. Ayrıca çizelge 4.6'da farklı deney koşullarında elde edilen biyokömür verimleri görülmektedir. Tez kapsamında kullanılan Spirulina, yapısal olarak selüloz

içermemesine rağmen monosakkaritler içeren, diğer biyokütle türlerine göre oldukça fazla protein içeren (~%65) bir organizmadır (Babadzhanov vd. 2004). Ayrıca algler alifatik polimetilenik zincir (CH<sub>2</sub>) yapılı, çift bağlara sahip ve yapısında oksijen içeren fonksiyonlu grupları barındıran bir kimyasal yapıya sahiptir (Blokker vd. 1998).

Şekil 4.14'ten deney sıcaklığındaki artışın biyokömür veriminde çok ciddi miktarda azalmaya neden olduğu açıkça görülmektedir. Bu azalma çizelge 4.6'da görülen farklı koşullarda gerçekleştirilen deneylerde de görülmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte gerçekleşen basınç artışına bağlı olarak çözücü ve hammadde arasındaki etkileşimin artması ile dönüşümün arttığı ve biyokömür veriminin azaldığı düşünülmektedir. Tez kapsamında kullanılan alglerde bulunan monosakkaritlerin artan sıcaklıkla birlikte çözünürlüğünün artması ile birlikte biyokömür verimi azalmaktadır. Ayrıca protein, vitamin ve yağ asitlerinden oluşan alg benzeri bir biyokütle olan bebek mamasının ısı bozunmasının 250°C'lerde başladığı bilirse de (Sınağ vd. 2010), hidrotermal işlem koşullarında oluşan basıncın dönüşüm sıcaklığını düşürdüğü ve buna bağlı olarak biyokömür veriminin azaldığı düşünülmektedir.



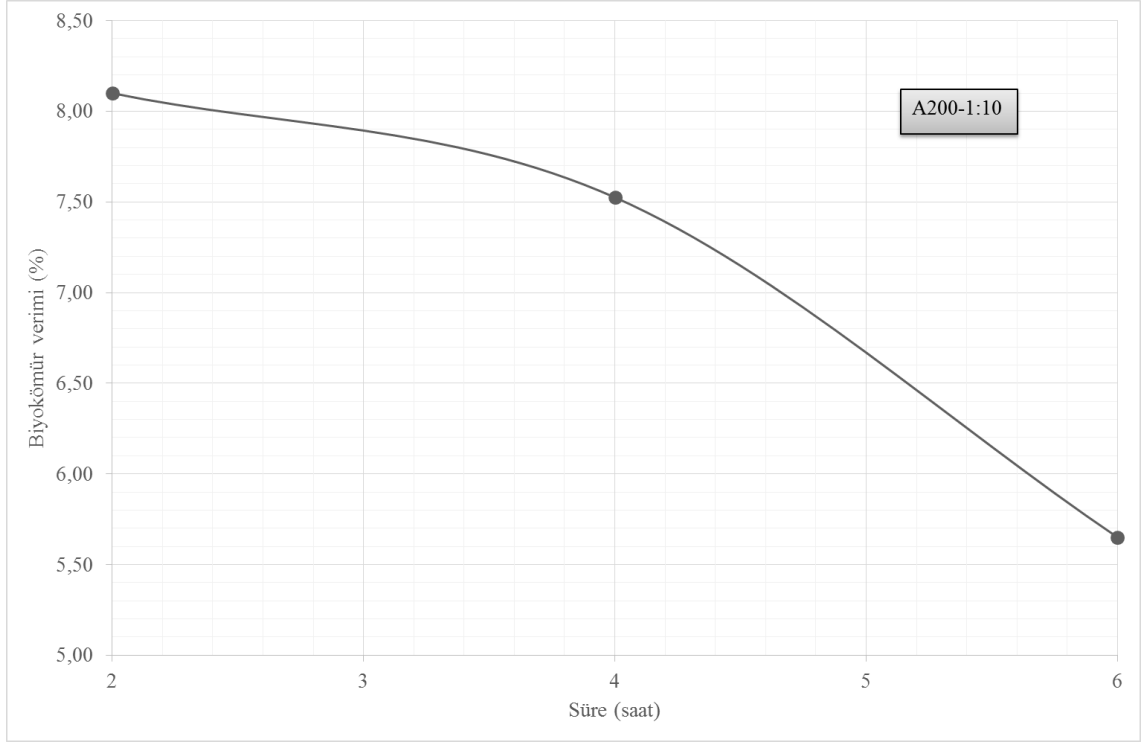
Şekil 4.14 Deney sıcaklığının alglerden elde edilen biyokömür verimi üzerine etkisi

Çizelge 4.6 Alglerin hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen katı fazların verimleri

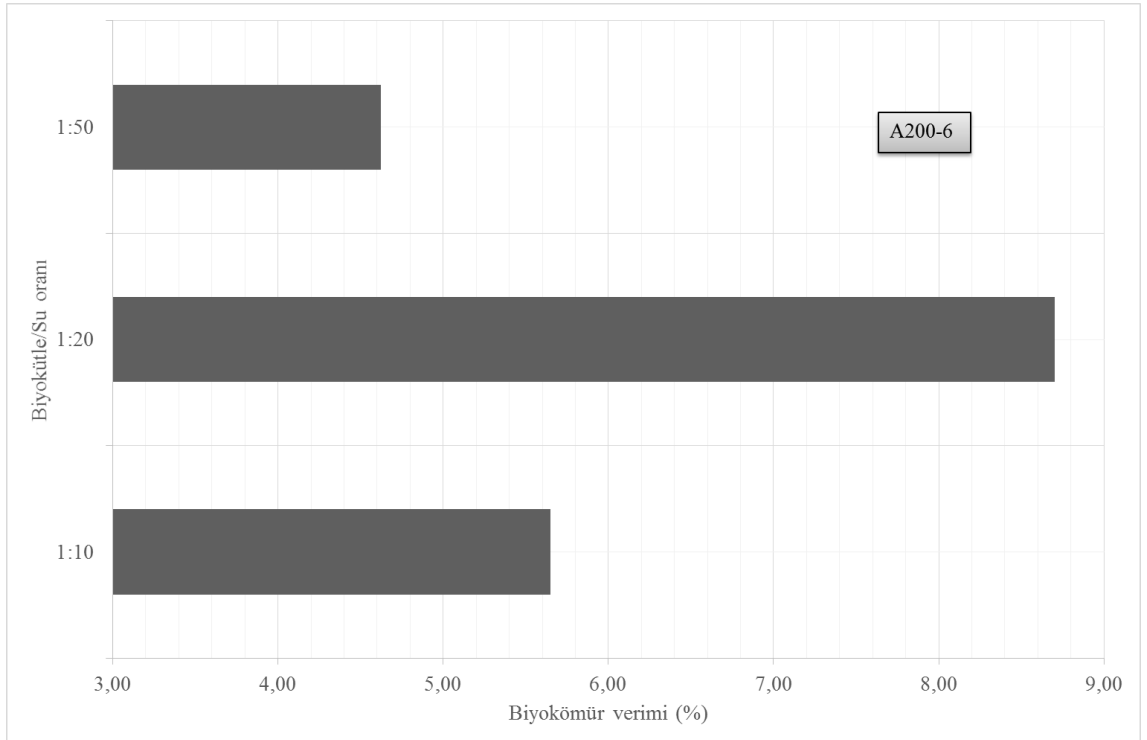
| <b>Numune Kodu</b> | <b>Verim (%)</b> | <b>Numune Kodu</b> | <b>Verim (%)</b> |
|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
| A150-2-1:10        | 35,05            | A175-4-1:50        | 12,25            |
| A150-2-1:20        | 26,85            | A175-6-1:10        | 16,35            |
| A150-2-1:50        | 31,75            | A175-6-1:20        | 12,30            |
| A150-4-1:10        | 24,35            | A175-6-1:50        | 13,75            |
| A150-4-1:20        | 46,20            | A200-2-1:10        | 8,10             |
| A150-4-1:50        | 23,75            | A200-2-1:10        | 8,15             |
| A150-6-1:10        | 32,30            | A200-2-1:20        | 9,05             |
| A150-6-1:20        | 45,30            | A200-2-1:50        | 8,13             |
| A150-6-1:50        | 26,88            | A200-4-1:10        | 7,53             |
| A175-2-1:10        | 11,65            | A200-4-1:20        | 8,20             |
| A175-2-1:20        | 28,05            | A200-4-1:50        | 6,88             |
| A175-2-1:50        | 13,25            | A200-6-1:10        | 5,65             |
| A175-4-1:10        | 10,90            | A200-6-1:20        | 8,70             |
| A175-4-1:20        | 13,55            | A200-6-1:50        | 4,63             |

Şekil 4.15 ve çizelge 4.6 incelendiğinde deney süresindeki artışın da biyokömür veriminde azalmaya neden olduğu görülmektedir. Bu durum da yine artan deney süresi ile birlikte çözücü ve hammadde arasındaki etkileşimin artmasına bağlı olarak dönüşümün artması ve böylelikle verimin azalması ile açıklanabilir.

Şekil 4.16 ve çizelge 4.6 incelendiğinde ise farklı deney koşullarında farklı biyokömür verimleri elde edilmesinden dolayı biyokütle/su oranının alglerden biyokömür eldesinde bağımsız bir değişken olmadığı, ancak deney süresi ve sıcaklığına bağlı olarak biyokömür verimini etkilediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.15 Deney süresinin alglerden elde edilen biyokömür verimi üzerine etkisi



Şekil 4.16 Biyokütle/su oranının alglerden elde edilen biyokömür verimi üzerine etkisi

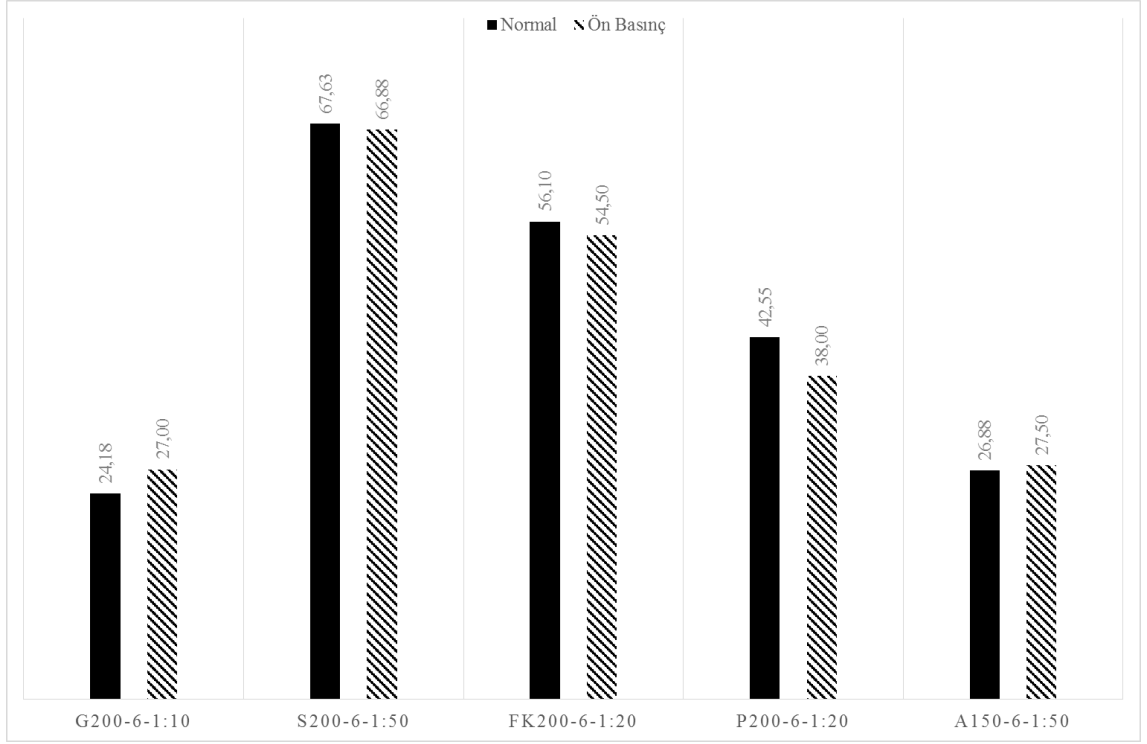
Tez kapsamında kullanılan biyokütlelerin tümü için birincil deney değişkenlerinden sıcaklığın biyokömür verimini etkileyen en önemli değişken olduğu, deney süresi ve biyokütle/su oranının ise sıcaklığa bağlı olarak biyokömür verimini etkilediği görülmüştür. Ancak biyokömürlerin yakıt olarak kullanımını amaçlandığından biyokömür verimine ek olarak biyokömürün ısıl özelliklerini belirleyen diğer değişkenlerin ayrıntılı incelenmesi gerekmektedir. Konu ile ilgili yapılan çalışmalarda ısıl özelliklerin incelenmesi ve karbon kazanımı göz önüne alındığında biyokömür veriminin incelenmesi atıl kalmaktadır. Sonuç olarak biyokömür verimi ve verimi etkileyen değişkenler ısıl özellikler ve karbon kazanımı sonuçları ile birlikte değerlendirilmelidir.

## **4.2 İkincil Deney Değişkenlerinin Biyokömür Verimi Üzerine Etkisi**

Tez kapsamında ikincil deney değişkeni olarak tepkime ortamına 5 bar ön basınç eklenerek en yüksek verimin elde edildiği deneyler tekrarlanmıştır. Diğer bir ikincil deney değişkeni olarak tepkime ortamına çeşitli tuzlar (NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) eklenerek en yüksek verimin elde edildiği deneyler tekrarlanmıştır. Deneyler sonucunda, ön basınç ve çeşitli tuzların biyokömür verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

### **4.2.1 Basıncın biyokömür/katı ürün verimi üzerine etkisi**

Şekil 4.17'de ön basıncın biyokömür/katı ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. Ön basınç olmadan gerçekleştirilen deneylerde basınç, 150°C deney sıcaklığı için 4-7 bar, 175°C deney sıcaklığı için 10-14 bar, 200°C deney sıcaklığı için 18-20 bar olarak, ön basınçlı deneylerde ise 150°C deney sıcaklığı için 10-12 bar, 200°C deney sıcaklığı için 24-27 bar olarak ölçülmüştür. Şekil 4.17'den görüleceği üzere ön basınç eklenmesi glikoz ve alglerden elde edilen biyokömür veriminde az miktarda artmaya, selüloz, fındikkabuğu ve pirina için ise az miktarda azalmaya neden olmuştur.



Şekil 4.17 Ön basıncın biyokömür/katı ürün verimi üzerine etkisi

Tepkime basıncının artması, Le Chatelier ilkesi gereği tepkimeyi katı ve sıvı ürünler yönüne ve düşük mol kütleli ürünler yönüne doğru kaydıracaktır (Funke ve Ziegler 2010). Ayrıca HTC işleminde artan basınçla birlikte birincil tepkimeler olan dehidratasyon ve dekarboksilasyon tepkimeleri baskılanmaktadır (Funke ve Ziegler 2010). Aynı zamanda basıncın artması ile birlikte, çözücünün hammadde ile teması artacağından katı ve sıvı ürünlerin veriminin artması beklenmektedir (Hashaikeh vd. 2007). Fakat 200-210°C civarında elde edilen basınç doygun buhar sınırını aşmadığından (Hoekman vd. 2011, Ibrahim vd. 2014) çözücü ve hammadde arasındaki etkileşimin yeterince gerçekleşmediği ve buna bağlı olarak biyokömür veriminde büyük değişimler olmadığı görülmektedir.

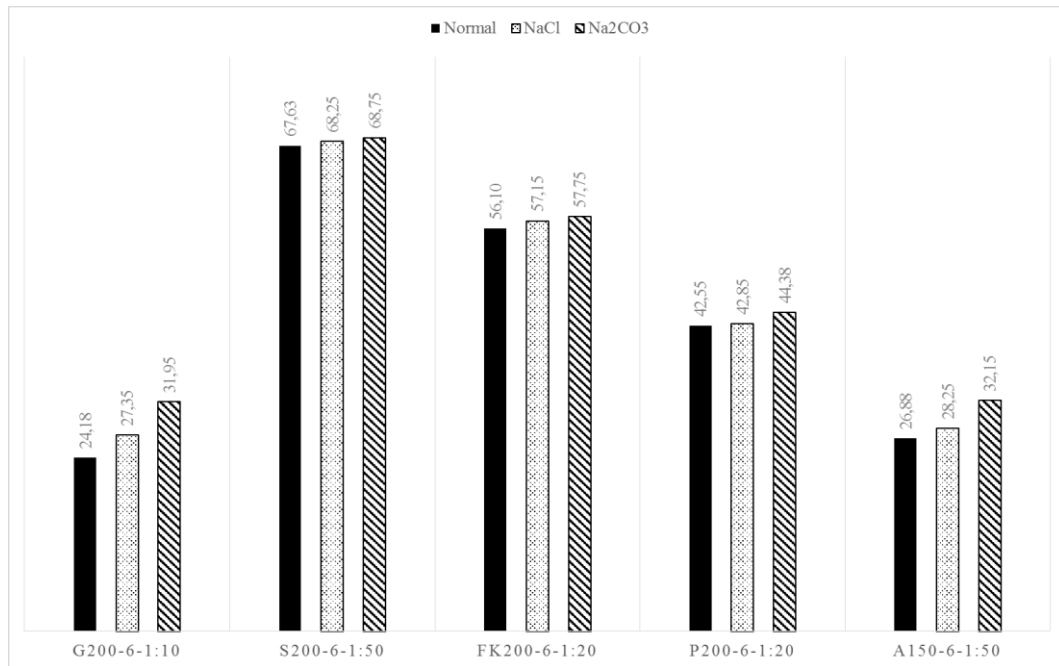
Fındıkkabuğu ve pirinadan elde edilen biyokömür verimlerindeki azalma, çözücü olarak suyun hemiselüloz ile daha çok temasına bağlı olarak hemiselülozun çözünürlüğünün artması ile açıklanabilir. Fındıkkabuğu ve pirina ile yapılan deneylerdeki azalma miktarı karşılaştırıldığında hemiselüloz içeriği daha fazla olan pirinadaki (bkz. Çizelge 4.3)

azalmanın daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum basınca bağlı olarak çözücü-hammadde etkileşiminin değiştiği kanısını kuvvetlendirmektedir.

İşlem basıncı endüstriyel uygulamalar açısından da oldukça önemli bir değişken olarak değerlendirilmelidir. Büyük ölçekte üretim sistemleri düşünüldüğünde yüksek basınçla çalışılmasının getireceği maliyetler (yüksek enerji gereksinimi ve güvenli sistemlerin kurulumu) yüzünden yüksek basınç HTC işleminde istenen bir durum değildir (Funke ve Ziegler 2010).

#### 4.2.2 Katalizör olarak kullanılan çeşitli tuzların biyokömür verimi üzerine etkisi

Şekil 4.18’de katalizör olarak kullanılan NaCl ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tuzlarının biyokömür verimi üzerine etkisi görülmektedir. HTC işleminde tuzlar iki farklı amaç için kullanılmaktadır; birincisi tuzların higroskopik özelliklerinden yararlanılarak basıncın düşürülmesi, ikincisi ise nükleasyon basamağında katının çökmesini sağlamaktır. Şekil 4.18’den görüleceği üzere NaCl ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanımı tüm biyokütlelerden elde edilen biyokömür verimlerinde az miktarda artışa neden olmuştur.



Şekil 4.18 NaCl ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tuzlarının biyokömür verimi üzerine etkisi

Ortama tuz eklenmesi ile belirli bir bulanıklık oluşmaktadır (Heilmann vd. 2010). Hem bu bulanıklık hem de tuzların ortam basıncını düşürmesine bağlı olarak çözücü ve hammadde arasındaki etkileşimin azalması (Lynam vd. 2012) nedeniyle dönüşümün tam olarak gerçekleşmemesi ve böylece biyokömür veriminde artış olduğu düşünülmektedir. Bu durum literatür verileri ile de uyumluluk göstermektedir (Lynam vd. 2012, Ming vd. 2013). Ancak deney sistemlerinde kullanılan manometrenin geniş bir ölçeğe (0-250 bar) sahip olması ve kullanılan tuzların oldukça az miktarda olması (kütlece % 2) nedeniyle deneylerde basınç değişimi gözlenememiştir.

Biyokömür özellikleri açısından bakıldığında tuz kullanımını iki farklı açıdan olumsuz etkiler yaratmaktadır. Birincisi ortama eklenen tuzların karbon yapılar arasında kalması ile artan kül miktarı (Lynam vd. 2012) ikincisi ise ortamda oksitleri şeklinde çöken tuzların sistemin bağlantı noktalarını tıkamasıdır (Kruse vd. 2013).

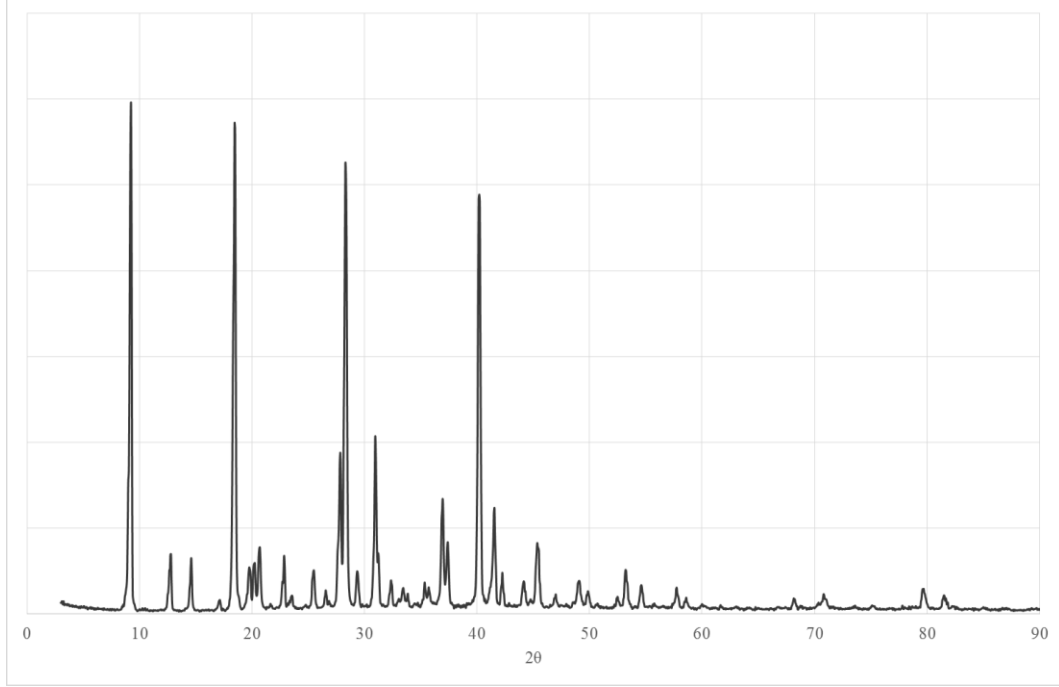
Sonuç olarak ikincil deney değişkenlerinin biyokömür verimi açısından önemli etkiler yaratmadığı gibi basınç faktörü uygulama da ekonomik yük getirmekte ve tuz kullanımı ise sistemde olumsuzluklar yaratmaktadır.

### **4.3 Biyokömürlerin/Katı Ürünlerin Kristal Yapı Analizleri**

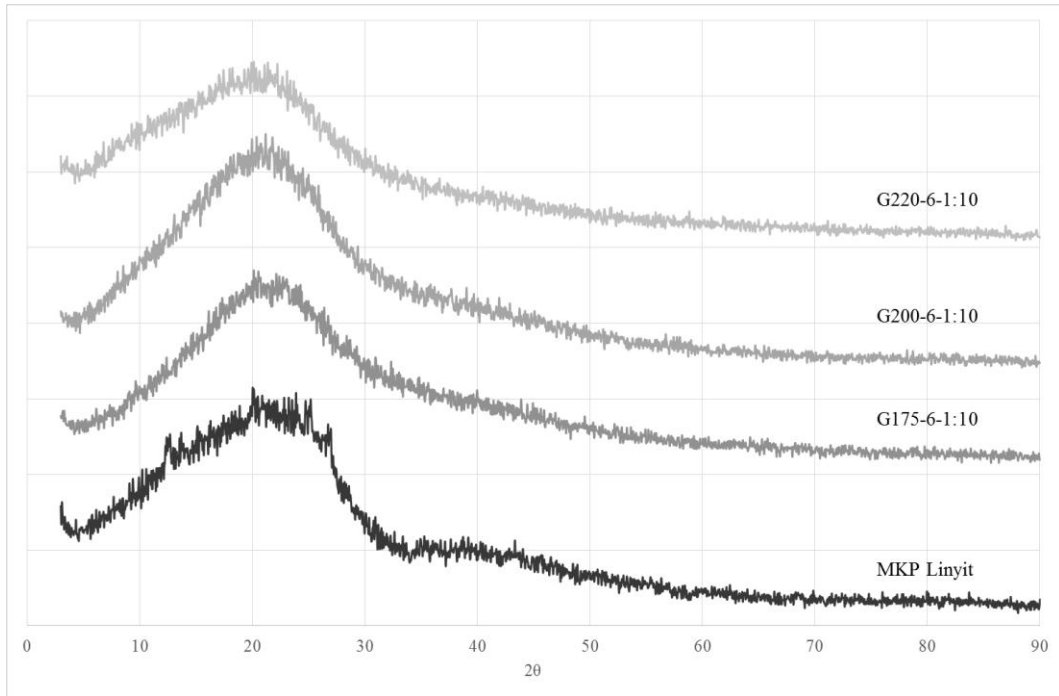
Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen biyokömürlerin/katı ürünlerin kristal yapısındaki değişimin belirlenmesi için X-ışınları kırınım desenleri analizleri yapılmıştır.

Şekil 4.19'da glikoza, şekil 4.20'de G175-6-1:10, G200-6-1:10 ve G220-6-1:10 kodlu katı ürünler ile MKP linyitine ait X-ışınları kırınım desenleri görülmektedir. Kırınım desenlerinden anlaşılacağı üzere, kristal yapıya sahip olan glikozun hidrotermal karbonizasyon işleminden sonra kristal yapısının bozulduğu görülmekte ve yeni oluşan yapının amorf olduğu görülmektedir. Hidrotermal karbonizasyon işleminin glikoz için kimyasal olarak değişikliğe yol açtığı, tamamen farklı bir ürün oluşumuna yol açtığı görülmektedir. G175-6-1:10, G200-6-1:10, G220-6-1:10 kodlu katı ürün örneklerinin

MKP linyitine benzer şekilde X-ışınları kırınım desenlerinde görülen amorf yapılaraya sahip olduğu belirlenmiştir.

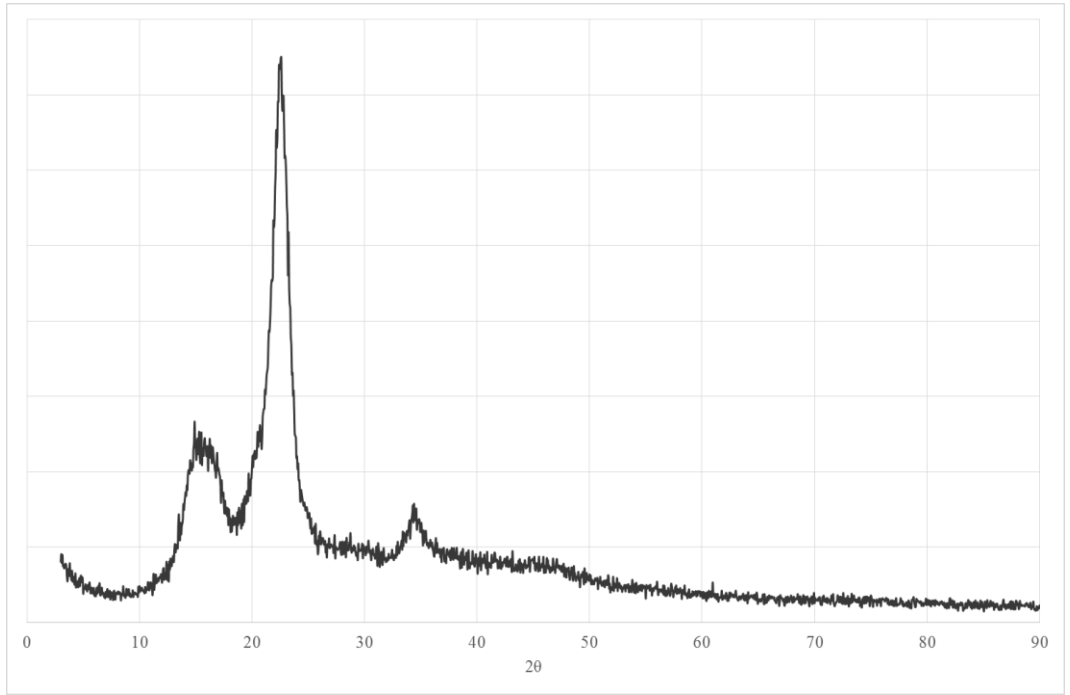


Şekil 4.19 Glikozun X-ışınları kırınım desenleri

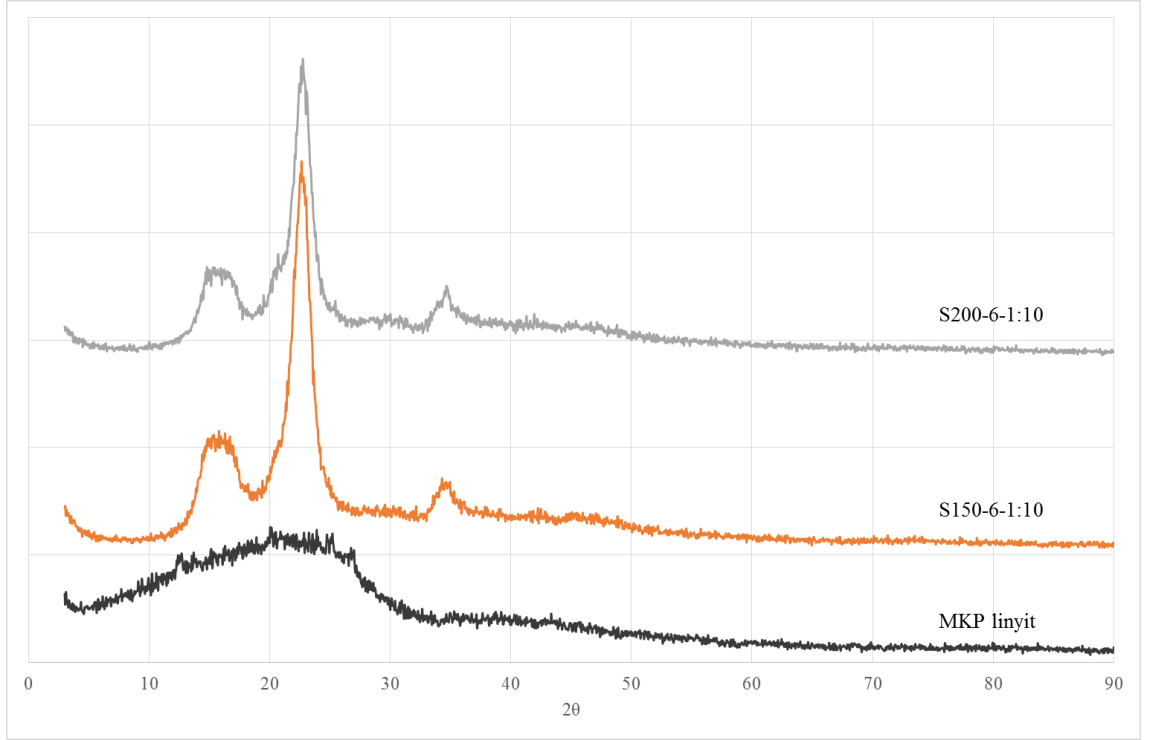


Şekil 4.20 MKP linyit, G175-6-1:10, G200-6-1:10 ve G220-6-1:10 kodlu katı ürün örneklerine ait X-ışınları kırınım desenleri

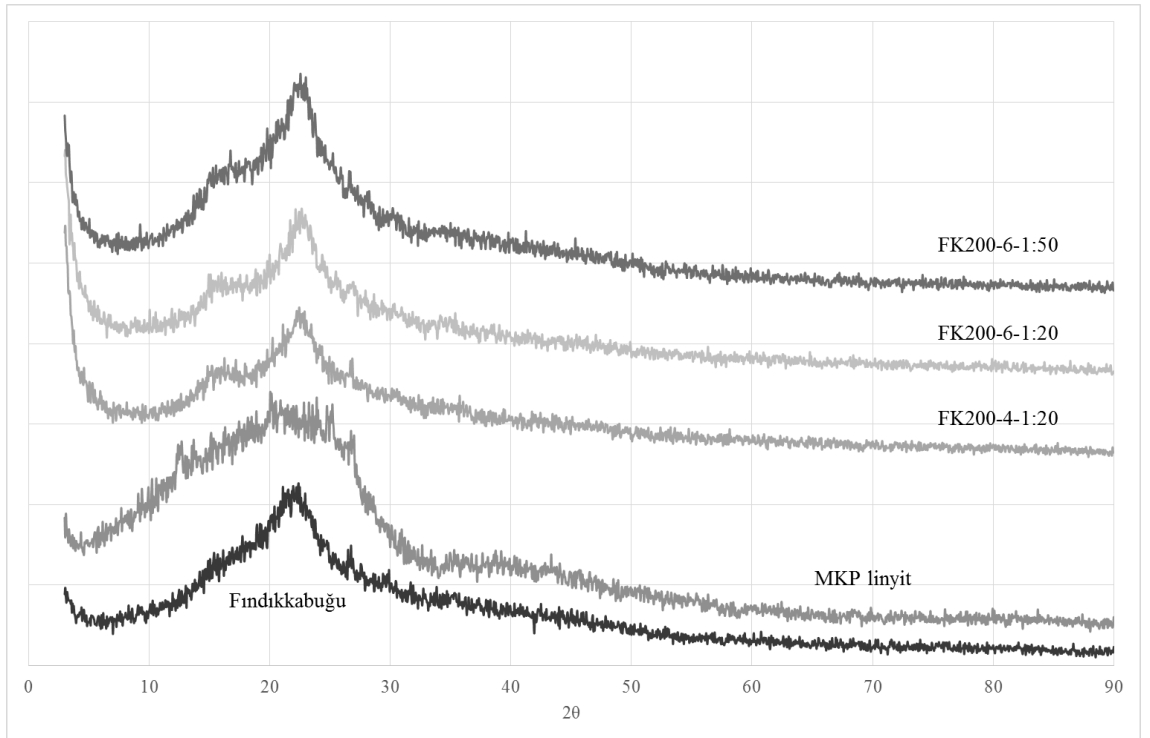
Şekil 4.21’de selüloza, şekil 4.22’de S150-6-1:10, S200-6-1:10 kodlu katı ürünler ve MKP linyitine ait X-ışınları kırınım desenleri görülmektedir. X-ışınları kırınım desenleri incelendiğinde 200°C sıcaklık ve 6 saat deney süresinin selülozun kristal yapısının tümüyle ortadan kalkması için yeterli olmadığı görülmektedir. Ancak sıcaklık artışı ile birlikte keskin piklerde meydana gelen yayvanlaşma kristal yapının bozulmaya başladığına yani bir dönüşümün başladığına işaret etmektedir. Hammadde karbon temelli olduğundan bu yayvan pikler amorf karbonun oluşmaya başladığını ortaya koymaktadır (Kang vd. 2012).



Şekil 4.21 Selülozun X-ışınları kırınım desenleri



Şekil 4.22 MKP linyit, S150-6-1:10 ve S200-6-1:10 kodlu katı ürün örneklerine ait X-ışınları kırınım desenleri

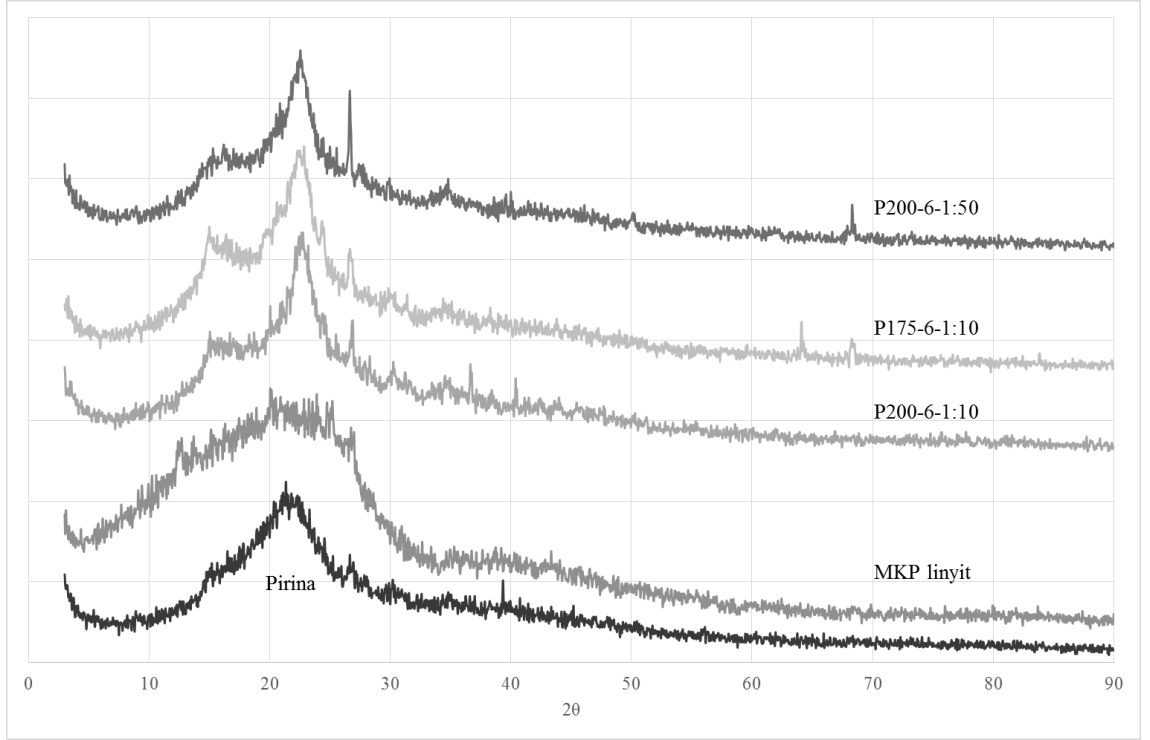


Şekil 4.23 Fındıkkabuğu, MKP linyit ve FK200-4-1:20, FK200-6-1:20 ve FK200-6-1:50 kodlu biyokömür örneklerine ait X-ışınları kırınım desenleri

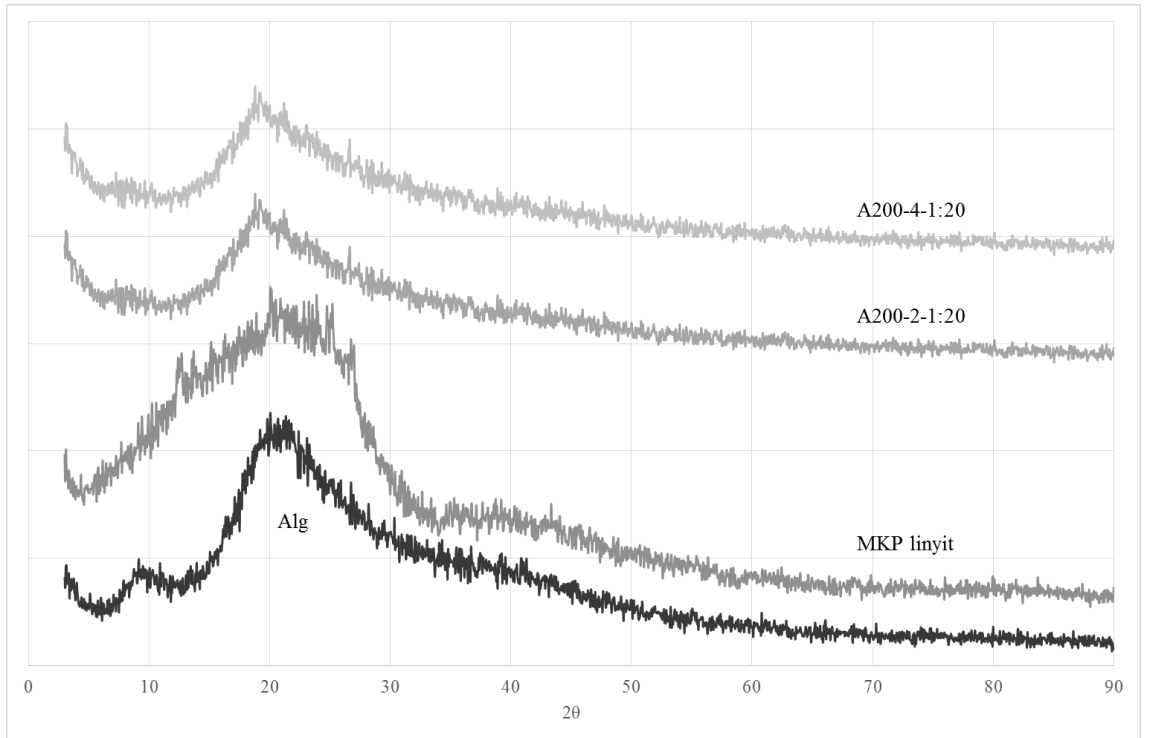
Şekil 4.23'te findikkabuğu, MKP linyit ve FK200-4-1:20, FK200-6-1:20 ve FK200-6-1:50 kodlu biyokömür örneklerine ait X-ışınları kırınım desenleri görülmektedir. Findikkabuğu ve biyokömürlerin amorf yapısı büyük oranda değişmemekle birlikte 200°C deney sıcaklığında biyokütle/su oranının artması ile birlikte piklerde görülen yayvanlaşma dönüşümün başladığına işaret etmektedir.

Şekil 4.24'te pirina, MKP linyit ve P200-6-1:10, P175-6-1:10 ve P200-6-1:50 kodlu biyokömür örneklerine ait X-ışınları kırınım desenleri yer almaktadır. Pirinanın X-ışınları kırınım desenlerine bakıldığında belirsiz bir şekilde 15° ve 22° değerlerinde iki geniş pik görülmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte pik şiddetlerindeki artma ile pikler daha keskin hale gelmektedir. Pik şiddetlerindeki artmanın pirinanın yapısında en fazla miktarda bulunan hemiselülozun parçalanması ile diğer bileşenlerin özellikle selülozun daha belirgin hale gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ek olarak sıcaklık artışı ile birlikte 26°'deki pikte artış görülmektedir. Bazı çalışmalarda 26° civarında görülen pikin, grafitik karbona ait olduğu belirtiliyor ise de grafit yapısının diğer kırınım piklerinin de varlığı ile (26°, 43°, 54° ve 78°) desteklenmesi gerekmektedir (Sevilla ve Fuertes 2010). Bu nedenle 26°C'deki pikin amorf karbonun oluştuğunu kanıtladığı düşünülmektedir.

Şekil 4.25'te alg, MKP linyit ve A200-1-1:20 ve A200-4-1:20 kodlu biyokömür örneklerine ait X-ışınları kırınım desenleri yer almaktadır. İşlem görmemiş alge ait 10° ve 20° civarındaki piklerin, algden elde edilen biyokömürlerde ortadan kaybolduğu ve yapının MKP linyitine benzer amorf bir hal aldığı görülmektedir.



Şekil 4.24 Pirina, MKP linyit ve P200-6-1:10, P175-6-1:10 ve P200-6-1:50 kodlu biyokömür örneklerine ait X-ışınları kırınım desenleri

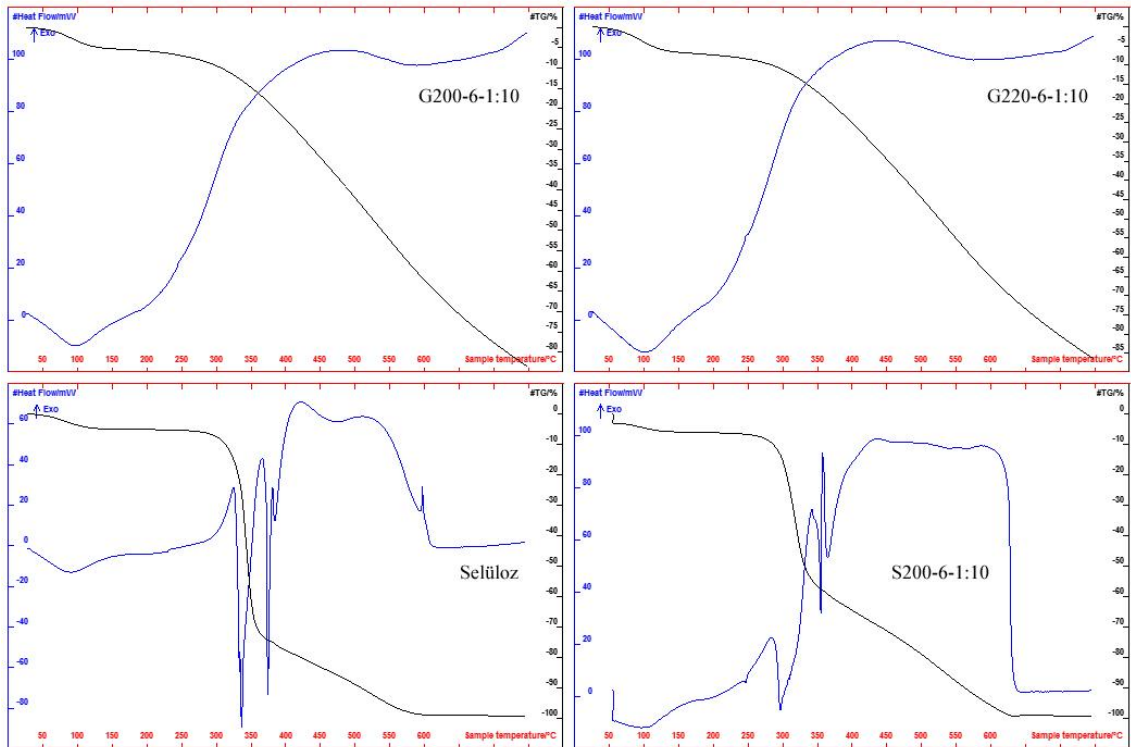


Şekil 4.25 Alg, MKP linyit ve A200-1-1:20 ve A200-4-1:20 kodlu biyokömür örneklerine ait X-ışınları kırınım desenleri

Sonuç olarak tez kapsamında kullanılan biyokütlelerden elde edilen biyokömürlerin kristal yapısının sıcaklıkla değiştiği, biyokütle/su oranı ile deney süresinin kristal yapı üzerinde daha az etkili olduğu, biyokömürlerin kristal yapılarının MKP linyitine benzer şekilde amorf bir hal aldığı görülmüştür.

#### 4.4 Biyokömürlerin/Katı Ürünlerin Isıl Analizleri ve Yanma Özellikleri

Şekil 4.26’da glikozdan elde edilen G200-6-1:10 ve G220-6-1:10 kodlu katı ürün örnekleri ile selüloz ve S200-6-1:10 kodlu katı ürün örneklerine ait, şekil 4.27’de ise fındıkkabuğu, pirina, alg ve bunlardan elde edilen FK200-2-1:10, P200-2-1:10 ve A200-6-1:20 kodlu biyokömür örneklerine ait TGA ve DTA eğrileri yer almaktadır. Diğer örneklerle ait termogramlar ek olarak sunulmuştur. Glikozun ısıl analizi sırasında numune doygunluk uyarısı verdiği için 200°C sıcaklık üzerinde çıkılmadığından termogramı eklenmemiştir.



Şekil 4.26 G200-6-1:10, G220-6-1:10, S200-6-1:10 kodlu katı ürün örnekleri ile selüloza ait termogramlar

Şekil 4.26 incelendiğinde, tüm termogramlar için yaklaşık 60°C’lerde başlayıp 150°C’lere kadar devam eden kütle azalması havadan kapılan ve yapıda bulunan nemin uzaklaşmasına işaret etmektedir. Bu durum belirtilen sıcaklıklar arasında DT eğrilerinde görülen endotermik pik ile doğrulanmaktadır. G200-6-1:10 ve G220-6-1:10 kodlu katı ürün örnekleri için 200°C’lerden başlayarak 800°C’ye kadar ciddi bir kütle azalması görülmektedir. Ancak 250°C civarında DT eğrilerinde küçük bir yükselme (omuz) görülmektedir. Bu ekzotermik pik, bu sıcaklıkta uçucu bileşenlerin yapıdan ayrılmaya başladığı sıcaklıktır. 375°C-600°C’ler arasında görülen ve G220-6-1:10 için 450°C civarında, G200-6-1:10 için 490°C civarında maksimum noktasına çıkan DT pikleri nem ve uçucular uzaklaştıktan sonra kalan yapının yanmasından kaynaklanmaktadır. Glikozdan elde edilen katı ürünler için uçucu bileşenlerin oldukça fazla olduğu, buna karşılık sabit karbon ve kül miktarının oldukça az olduğu görülmektedir.

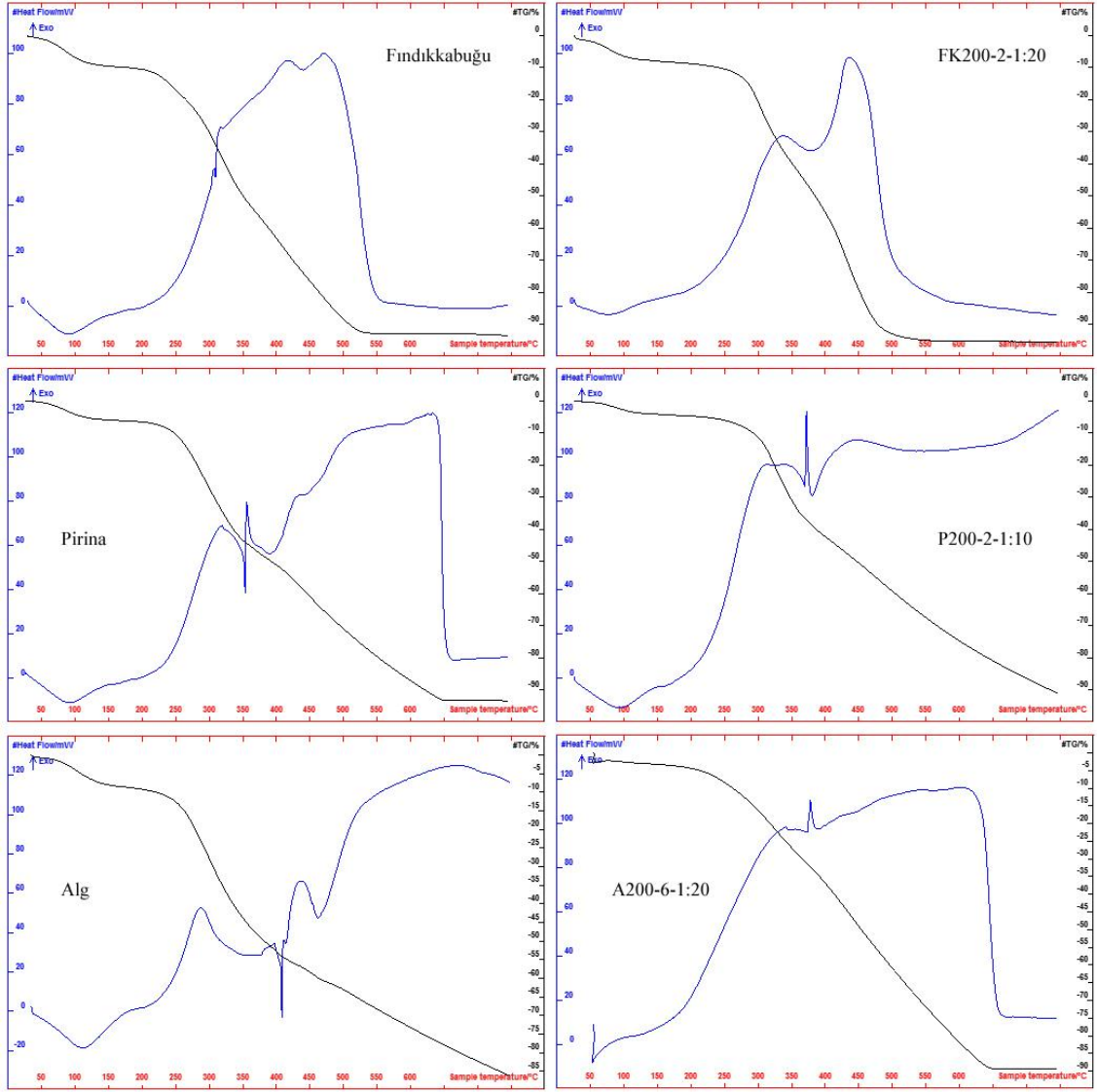
Selüloz ve S200-6-1:10 kodlu katı ürün için termogramlar incelendiğinde glikozdan elde edilen katı ürün örneklerine benzer olarak 60°C-150°C’ler arasında yapıda bulunan nemin uzaklaştığı görülmektedir. Selüloz için 325°C civarında görülen ekzotermik pik tutuşmanın başladığı yani uçucu bileşenlerin yanmaya başladığını göstermektedir. Bu ekzotermik pikten sonra 325°C-375°C’ler arasında yan yana görülen 3 tane endotermik pik selüloz yapısının yanarak parçalanmaya başladığını göstermektedir. 420°C ve 520°C’lerde görülen ekzotermik pikler selülozun parçalanması ile oluşan ürünlerin yanmaya başladığı sıcaklıkları göstermektedir. S200-6-1:10 kodlu katı ürün örneği selüloza kıyasla beklendiği gibi oldukça farklı bir termogram göstermektedir. Yapıdaki nem uzaklaştıktan sonra 285°C civarında elde edilen pik bu sıcaklıktan çok daha önce tutuşmanın başladığını ve uçucu bileşenlerin yanmaya başladığını göstermektedir. Daha sonra 345°C ve 360°C’lerde 2 tane keskin pik, 435°C ve 590°C’lerde ise görülen 2 tane yayvan pik yanmaya ilişkin olup katı ürünün yapısında oldukça farklı mol kütlesine sahip bileşenlerin varlığını göstermektedir.

Glikozdan elde edilen katı ürün örneklerine ait termogramların selülozdan elde edilen katı ürünlerin termogramlarına göre oldukça farklı olduğu görülmektedir. Glikozdan elde edilen katı ürünlerde tek bir yanma piki bulunmasına karşın, selülozdan elde edilen katı ürün örneklerinde 4 farklı yanma piki görülmektedir. Bu durum katı ürünlerin

yapısında oldukça farklı mol kütesine sahip bileşenlerin olduğunu, başlangıç hammaddesine bağlı olarak bu bileşenlerin şekillendiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca gerçek biyokütlenin yapısının selülozun yapısından çok daha karmaşık olduğu düşünüldüğünde gerçek biyokütlelerden elde edilen biyokömürlerin daha karmaşık yanma davranışları göstereceği düşünülmesine rağmen durum böyle değildir. Bu nedenle gerçek biyokütlelerden tamamlanmayan erime, moleküller içi kondenzasyon ve dekarboksilasyon basamakları ile oluşan biyokömürün (Aydıncak vd. 2012) tek bir bileşen gibi davrandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.27 incelendiğinde fındikkabuğu, pirina ve alglerden elde edilen biyokömürlerin hem başlangıç hammaddelerinden hem de selülozdan elde edilen biyokömürlerden farklı ve daha sade termogramlara sahip olduğu görülmektedir. Bu durum gerçek biyokütlelerden elde edilen biyokömürlerin mol kütesi açısından daha homojen bir dağılım gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Gerçek biyokütleler ve bunlardan elde edilen biyokömürler için 60°C ve 150°C'ler arasında yapıda bulunan ve havadan kapılan nemin uzaklaştığı açıkça görülmektedir. Yapıda bulunan uçucu bileşenlerin yanmaya başladığı sıcaklık farklılık göstermekle birlikte toplam kütle kaybının en yüksek değerine ulaştığı sıcaklık yani yanmanın bittiği sıcaklık biyokömür örneklerinde yaklaşık 50°C kadar azalmıştır. Ayrıca uçucu bileşenlerin ve daha yüksek mol kütleli bileşenlerin yanmasına ait pikler net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.27 Fındıkkabuğu, pirina, alg ve bunlardan elde edilen FK200-2-1:20, P200-2-1:10 ve A200-6-1:20 kodlu biyokömür örneklerine ait termogramlar

Gerçek biyokütlerden elde edilen biyokömürlerin termogramları 3 farklı kısımda incelenebilir. Birinci kısım dehidratasyonun gerçekleştiği yani yapıda bulunan nemin uzaklaştığı kısımdır ve genel olarak 25-115°C arasında gerçekleşir (Kumar vd. 2008). İkinci kısım 220°C-400°C'ler arasında gerçekleşen uçucu bileşenlerin yanma tepkimesinin olduğu kısım olarak nitelendirilir (Kumar vd. 2008). Üçüncü kısım ise nem ve uçucular uzaklaştıktan sonra geri kalan yanabilir bileşenlerin yanma tepkimelerinin gerçekleştiği kısımdır ve 400°C-540°C'ler arasında gerçekleşir (Kumar vd. 2008). Ancak literatürde yer alan sıcaklık değerlerini temel almak yanıltıcı sonuçlar verecektir. Belirlenen sıcaklık değerlerine DT eğrilerine bakarak karar vermek gerekir.

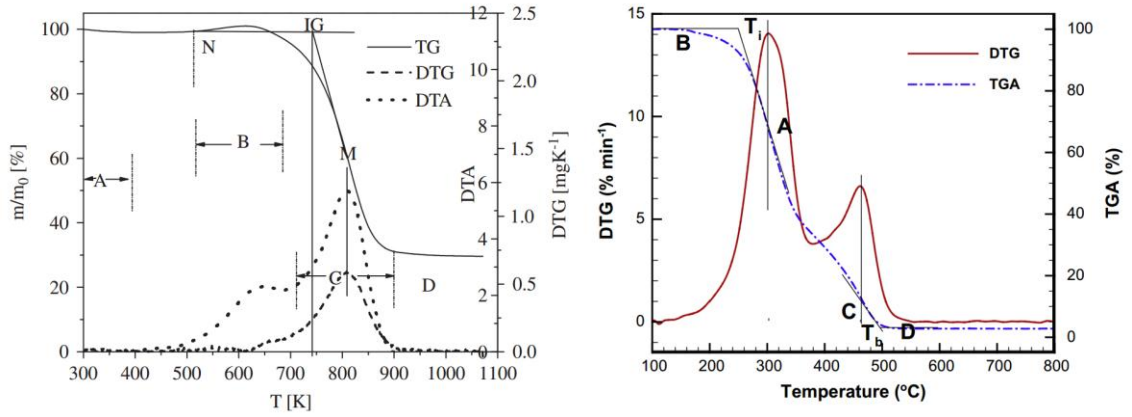
Bununla beraber katı yakıtların gazlaştırılması ve yakılmasında ısı değer ve tanecik boyutu gibi değişkenlerin yanında tepkime yetenekleri de karşılaştırma açısından önemli bir değişkendir. Katı bir yakıtın tepkime yeteneği, yakıtın heterojen kimyasal bir tepkime ile gaz haline dönüştürülebilme eğilimi olarak tanımlanır. Bu nedenle tutuşma sıcaklığı ve tepkime hız sabiti katı yakıtların tanımlanması için sıkça kullanılan değişkenlerdir (Demirbas 2004). Ancak tepkime hız sabitinin belirlenmesi oldukça zahmetli ve zaman alan bir çalışma olduğundan tutuşma sıcaklığı, tepkime yeteneğinin bir ölçüsü olarak alınır.

Katı yakıtların tutuşma sıcaklığı ve yanma sıcaklığının belirlenmesi için ısı analizleri teknikleri sıkça kullanılmaktadır (Gil vd. 2010, Yuzbasi vd. 2011). Bu nedenle tez kapsamında elde edilen biyokömürlerin ısı analizleri (TGA-DTA) kullanılarak nem içeriği, uçucu madde içeriği, sabit karbon ve kül miktarı yanında tutuşma sıcaklığı ve yanma sıcaklıkları belirlenmiştir.

TGA ve DTA eğrilerinden yararlanılarak tutuşma sıcaklığı ve yanma sıcaklığı literatürde belirtildiği gibi hesaplanmıştır (Wang vd. 2009, Lu ve Chen 2015). Wang ve arkadaşlarının 2009 yılında yayımladıkları çalışmaya göre, öncelikle TG eğrisinde iki önemli nokta belirlenmelidir (Wang vd. 2009). Şekil 4.28’de keskin DTG-DTA pikinin TG piki üzerinde kestiği nokta M ile nem uzaklaştıktan sonra uçucuların yanmaya başladığı sıcaklık ise N ile işaretlenir. M ve N noktalarından çizilen tanjantların kesim noktasından sıcaklık eksenine çizilen dikmenin belirttiği nokta tutuşma sıcaklığı olarak nitelendirilir. İkinci DTA-DTG pikinin maksimum noktasının karşılık geldiği sıcaklık değeri ise yanma sıcaklığı olarak belirlenir.

Tez kapsamında kullanılan biyokütller ve elde edilen biyokömürler/katı ürünler için kaba analizler ile tutuşma ve yanma sıcaklıkları çizelge 4.7’de görülmektedir. Bazı termogramlarda kütle azalması sırasında keskin dönüşümler elde edilmediği için ilgili noktada türev alınamamış ve buna bağlı olarak yanma sıcaklığı tam olarak belirlenememiştir. “Değer+” şeklinde gösterilen sıcaklık değerleri, termogramlarda yanmaya ilişkin pikin başladığı sıcaklıktır. Yanma sıcaklığı ile bu değer arasında

biyokömür türüne göre değişiklik göstermekle birlikte 50°C-100°C arasında farklar bulunmaktadır.



Şekil 4.28 Tutuşma ve yanma sıcaklığının belirlenmesi (Wang vd. 2009, Lu ve Chen 2015)

Çizelge 4.7 MKP linyit, biyoküteller ve biyokömürlerin/katı ürünlerin kaba analizleri

| Örnek       | Toplam Nem % | Uçucu Madde % | Kül + Sabit Karbon % | Tutuşma Sıcaklığı °C | Yanma Sıcaklığı °C |
|-------------|--------------|---------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| MKP linyit  | 8,16         | 24,05         | 67,79                | 256                  | 509+               |
| G220-6-1:10 | 6,85         | 54,20         | 38,95                | 206                  | 578+               |
| G200-6-1:10 | 5,30         | 55,74         | 38,96                | 208                  | 593+               |
| G150-6-1:50 | 6,02         | 60,61         | 33,37                | 228                  | 585+               |
| G175-6-1:10 | 6,12         | 57,91         | 35,97                | 211                  | 581+               |
| G200-4-1:10 | 7,12         | 47,42         | 45,46                | 207                  | 613+               |
| G200-2-1:10 | 5,84         | 42,97         | 51,19                | 208                  | 549+               |
| Selüloz     | 5,26         | 80,66         | 14,08                | 310                  | 509                |
| S200-6-1:10 | 6,23         | 67,76         | 26,01                | 260                  | 512                |
| S200-6-1:20 | 6,05         | 74,22         | 19,73                | 285                  | 470                |
| S175-6-1:10 | 7,12         | 80,39         | 12,49                | 274                  | 524                |

Çizelge 4.7 MKP linyit, biyokütleler ve biyokömürlerin/katı ürünlerin kaba analizleri  
(devam)

|              |      |       |       |     |      |
|--------------|------|-------|-------|-----|------|
| S200-6-1:50  | 6,81 | 70,88 | 22,31 | 267 | 521  |
| Fındıkkabuğu | 5,06 | 68,46 | 26,48 | 245 | 514  |
| FK200-2-1:20 | 7,89 | 59,47 | 51,58 | 257 | 480  |
| FK200-4-1:20 | 7,33 | 32,67 | 60,00 | 271 | 503  |
| FK175-4-1:20 | 8,35 | 29,95 | 62,70 | 264 | 628  |
| FK150-4-1:20 | 8,82 | 24,45 | 66,73 | 255 | 571  |
| FK200-6-1:20 | 8,47 | 31,14 | 60,39 | 267 | 541  |
| FK200-6-1:50 | 6,31 | 26,49 | 67,20 | 234 | 550  |
| Pirina       | 9,22 | 45,3  | 45,48 | 238 | 626  |
| P200-2-1:10  | 4,64 | 34,28 | 61,08 | 286 | 381+ |
| P200-6-1:10  | 5,66 | 41,48 | 52,86 | 261 | 554  |
| P175-6-1:10  | 5,41 | 34,09 | 60,50 | 290 | 570  |
| P150-6-1:10  | 6,25 | 41,93 | 51,82 | 267 | 532  |
| P200-6-1:50  | 4,14 | 30,68 | 65,18 | 278 | 368+ |
| Alg          | 9,24 | 50,71 | 40,05 | 253 | 462+ |
| A200-6-1:20  | 2,54 | 31,75 | 65,71 | 238 | 613  |
| A200-2-1:20  | 3,66 | 36,02 | 60,32 | 231 | 564  |
| A200-4-1:20  | 2,63 | 33,64 | 63,73 | 219 | 417+ |
| A175-6-1:20  | 1,82 | 33,69 | 64,49 | 217 | 418+ |

Çizelge 4.7 incelendiğinde, glikozdan elde edilen katı ürünlerin MKP linyitine göre daha düşük nem içeriğine sahip olduğu, deney sıcaklığındaki artışın katı ürünlerin uçucu madde miktarında ve tutuşma sıcaklığında azalmaya yol açtığı; deney süresindeki artışın, uçucu madde miktarında artmaya, tutuşma sıcaklığında ve sabit karbon miktarında azalmaya yol açtığı görülmektedir. Bununla birlikte glikozdan elde edilen katı ürünlerin yanma davranışlarının MKP linyitine oldukça benzer olduğu görülmektedir (bkz. EK 1-10).

Selülozdan elde edilen katı ürünlerin nem içeriğini MKP linyitine göre daha düşük, selüloza göre ise biraz daha yüksektir. Bu durum, HTC işleminin hammaddenin yüzeyinde kimyasal değişikliğe yol açtığını ortaya koymaktadır (Basso vd. 2013). Deney sıcaklığının artışı ile birlikte, uçucu içeriğinde ve yanma sıcaklığında azalma, sabit karbon miktarında ve tutuşma sıcaklığında artma meydana gelmektedir. Biyokütle/su oranının kaba analizler ve tutuşma-yanma sıcaklıkları üzerine anlamlı bir etki göstermediği de çizelgeden görülmektedir.

Fındikkabuğundan elde edilen biyokömür örnekleri için nem miktarı fındikkabuğuna göre daha yüksek olmaktadır. Ancak deney sıcaklığı arttıkça elde edilen biyokömürlerin nem miktarı önemli ölçüde azalarak MKP linyitine göre daha düşük bir değere ulaşmaktadır. Benzer şekilde, deney sıcaklığındaki artış uçucu madde miktarında artmaya ve sabit karbon miktarında azalmaya neden olmaktadır. Aynı zamanda sıcaklık artışı, tutuşma sıcaklığında da artışa neden olmaktadır. Deneyde kullanılan biyokütle miktarı azaldıkça, elde edilen biyokömürün nem içeriği uçucu miktarı ve tutuşma sıcaklığı azalmakta buna karşılık sabit karbon miktarı ve yanma sıcaklığı artmaktadır.

Pirinadan elde edilen biyokömürler hem MKP linyitine hem de pirinaya göre oldukça düşük nem içeriğine sahiptir. Deney sıcaklığındaki artışın uçucu ve sabit karbon miktarında düzenli bir etki göstermemesine karşılık, 175°C deney sıcaklığında elde edilen biyokömürlerde en yüksek sabit karbon miktarı ve yanma sıcaklığı elde edilmiştir. Deney süresinin nem miktarında artışa, sabit karbon miktarında ve tutuşma sıcaklığında azalmaya yol açtığı görülmektedir.

Alglerden elde edilen biyokömürlerde nem miktarının hem MKP linyitine hem de hammadde olarak alge göre oldukça düşük olduğu görülmektedir. Deney süresi ve deney sıcaklığındaki artışın uçucu miktarda azalmaya, sabit karbon miktarda azalmaya yol açtığı görülmektedir. Bununla birlikte tutuşma sıcaklığı da MKP linyitine göre oldukça azdır.

Gaz-katı arasındaki tepkimelerin gaz-gaz fazları arasındaki tepkimelere göre daha yavaş olmasından dolayı daha uzun süreli bir yanmanın gerçekleşmesi için yüksek sabit karbon içeriği tercih edilen bir durumdur. Çizelge 4.7'den gerçek biyoküteller için HTC işlemi sabit karbon içeriğinde önemli bir atmaya yol açtığı görülmektedir. MKP linyitinin yüksek kül içeriği (~%15-%20) ve biyokömürlerin oldukça düşük kül içeriği (bkz. Çizelge 4.12) dikkate alındığında, sabit karbon içeriği açısından biyokömürlerin MKP linyitine göre çok daha iyi olduğu kolaylıkla görülmektedir.

Yanma için gerekli aktivasyon enerjisinin tedariki için gerekli sıcaklık olarak nitelendirilebilecek olan tutuşma sıcaklığı, fındikkabuğundan elde edilen biyokömürler için MKP linyitine oldukça yakın, pirinadan elde edilen biyokömürler için MKP linyitinden daha yüksek, alglerden elde edilen biyokömürler için ise MKP linyitinden oldukça düşüktür. Düşük tutuşma sıcaklığı uygulama ve yanma proseslerinin tasarımı açısından, yanma daha kolay olması için tercih edilen bir durumdur. Düşük tutuşma sıcaklığı katı yakıtların daha aktif oldukları anlamına gelir.

#### **4.5 Biyokömürlerin/Katı Ürünlerin Element ve Üst Isıl Değer Analizleri**

Katı yakıtların üst ısıl değer analizleri (HHV), yakıtların karşılaştırılmalarında oldukça önemli bir değişkendir. Çizelge 4.8 biyokömürlerin/katı ürünlerin element analizleri ile birlikte hesaplanan ve bombalı kalorimetre yöntemi ile ölçülen HHV değerleri yer almaktadır. Eşitlik 6.1'de HHV hesabı için en küçük kareler yönteminin kullanıldığı formül yer almaktadır (Mahinpey vd. 2009).

$$HHV(kJ/kg) = 1,87C^2 - 144C - 2802H + 63,8CH + 129N + 20147 \quad 6.1$$

Çizelge 4.8 Biyokömürlerin/katı ürünlerin element analizleri (%) ve HHV (kJ/kg)değerleri

| Örnek        | C     | H    | N    | S    | O*    | HHV <sup>h</sup> | HHV <sup>ö</sup> |
|--------------|-------|------|------|------|-------|------------------|------------------|
| MKP linyit   | 42,96 | 3,00 | 1,13 | 2,70 | 11,92 | 17374,27         | 15850            |
| Glikoz       | 34,96 | 6,17 | 0,00 | 0,00 | 58,87 | 13871,80         | 15700            |
| G220-6-1:10  | 69,58 | 4,84 | 0,00 | 0,00 | 25,58 | 27104,92         | -                |
| G200-2-1:10  | 59,66 | 5,22 | 0,00 | 0,00 | 35,12 | 23454,37         | -                |
| G200-4-1:10  | 60,22 | 5,55 | 0,00 | 0,00 | 34,23 | 24028,98         | -                |
| G200-4-1:20  | 61,13 | 5,38 | 0,00 | 0,00 | 33,49 | 24239,99         | -                |
| G200-6-1:10  | 61,65 | 5,96 | 0,00 | 0,00 | 32,39 | 25116,69         | -                |
| G175-6-1:10  | 58,41 | 5,45 | 0,00 | 0,00 | 36,14 | 23154,73         | -                |
| G150-6-1:10  | 54,77 | 4,98 | 0,00 | 0,00 | 40,25 | 21317,44         | -                |
| Selüloz      | 42,31 | 6,27 | 0,00 | 0,00 | 51,42 | 16758,47         | 16400            |
| S-200-6-1:10 | 45,47 | 7,44 | 0,00 | 0,00 | 47,08 | 18203,97         | -                |
| S-200-6-1:20 | 43,84 | 9,94 | 0,00 | 0,00 | 46,22 | 17381,22         | -                |
| S-150-4-1:50 | 42,88 | 9,83 | 0,00 | 0,00 | 47,29 | 16759,68         | -                |
| S-200-6-1:50 | 39,52 | 9,51 | 0,00 | 0,00 | 50,97 | 14708,69         | -                |
| S-200-4-1:10 | 39,87 | 9,46 | 0,00 | 0,00 | 50,66 | 14934,80         | -                |
| S-175-4-1:50 | 40,56 | 5,60 | 0,00 | 0,00 | 53,83 | 16183,35         | -                |
| S175-6-1:10  | 46,63 | 8,52 | 0,00 | 0,00 | 44,85 | 18972,24         | -                |
| S150-6-1:10  | 50,02 | 8,88 | 0,00 | 0,00 | 41,10 | 21079,63         | -                |
| S150-6-1:20  | 51,17 | 7,17 | 0,00 | 0,00 | 41,66 | 20992,04         | -                |
| Fındıkkabuğu | 49,96 | 6,13 | 1,64 | 0,06 | 42,21 | 20194,64         | 19220            |
| FK200-4-1:20 | 54,67 | 5,56 | 0,86 | 0,00 | 38,91 | 21788,39         | 27490            |
| FK175-4-1:20 | 54,22 | 5,89 | 1,01 | 0,00 | 38,88 | 21838,17         | -                |
| FK150-4-1:20 | 52,29 | 5,26 | 1,12 | 0,00 | 41,33 | 20684,13         | 24120            |

Çizelge 4.8 Biyokömürlerin/katı ürünlerin element analizleri (%) ve HHV (kJ/kg)değerleri (devam)

|              |       |      |       |      |       |          |       |
|--------------|-------|------|-------|------|-------|----------|-------|
| FK200-6-1:20 | 55,38 | 5,19 | 1,00  | 0,00 | 38,43 | 21831,62 | -     |
| FK200-2-1:20 | 55,03 | 5,31 | 1,05  | 0,00 | 38,61 | 21785,39 | 24882 |
| FK200-6-1:50 | 54,69 | 5,14 | 0,88  | 0,00 | 39,29 | 21510,64 | -     |
| Pirina       | 46,02 | 4,96 | 1,78  | 0,07 | 47,17 | 18375,12 | 19800 |
| P200-6-1:10  | 56,29 | 5,68 | 1,75  | 0,00 | 36,28 | 22675,44 | 23961 |
| P175-6-1:10  | 54,00 | 6,14 | 1,63  | 0,00 | 38,23 | 21983,44 | 23613 |
| P150-6-1:10  | 50,24 | 6,04 | 1,65  | 0,00 | 42,07 | 20281,28 | -     |
| P200-2-1:10  | 54,80 | 5,89 | 1,60  | 0,00 | 37,71 | 22166,96 | 23582 |
| P200-6-1:50  | 51,41 | 5,77 | 1,18  | 0,00 | 41,64 | 20596,39 | -     |
| Alg          | 40,16 | 5,29 | 6,85  | 0,43 | 47,27 | 16995,09 | 18232 |
| A200-2-1:20  | 48,76 | 6,29 | 6,71  | 2,12 | 36,12 | 20380,05 | -     |
| A200-4-1:20  | 49,90 | 6,45 | 6,25  | 2,07 | 35,33 | 20885,42 | -     |
| A200-6-1:20  | 50,01 | 6,66 | 6,23  | 2,03 | 35,07 | 21014,43 | -     |
| A175-6-1:20  | 50,98 | 6,97 | 8,90  | 0,86 | 32,29 | 21954,19 | -     |
| A150-6-1:20  | 50,87 | 7,52 | 10,11 | 0,59 | 30,91 | 22300,18 | -     |
| A200-6-1:10  | 51,00 | 7,12 | 6,81  | 2,14 | 32,93 | 21762,18 | 21944 |
| A200-6-1:50  | 50,10 | 6,15 | 6,96  | 1,88 | 34,91 | 20949,60 | -     |
| A200-2-1:50  | 48,41 | 6,04 | 6,92  | 2,05 | 36,58 | 20181,85 | -     |
| A150-2-1:20  | 50,42 | 7,50 | 11,67 | 0,56 | 29,85 | 22256,79 | -     |
| A150-6-1:10  | 51,63 | 7,61 | 10,34 | 0,54 | 29,88 | 22774,99 | 24520 |
| A150-2-1:10  | 51,14 | 7,53 | 11,94 | 0,64 | 28,75 | 22683,02 | 24337 |
| A150-2-1:50  | 51,44 | 7,66 | 11,04 | 0,62 | 29,24 | 22787,78 | 24403 |

\* Farktan hesaplanmıştır. HHV<sup>h</sup>: Hesaplanan HHV değeri, HHV<sup>o</sup>: Ölçülen HHV değeri

Çizelge 4.8 incelendiğinde biyokömürlerin/katı ürünlerin karbon ve hidrojen içeriklerinin hem MKP linyitine göre hem de ilgili hammaddeye göre daha fazla, oksijen içeriğinin ise daha az olduğu görülmektedir. Bu nedenle biyokömürlerin/katı ürünlerin hesaplanan HHV değerleri de beklendiği üzere MKP linyitine ve hammaddelere göre daha yüksek çıkmaktadır. Fındıkkabuğu ve pirinadan elde edilen biyokömürler için kükürt değeri sıfır çıkmasına rağmen element analizine göre daha duyarlı bir analiz olan XRF ile ppm seviyesinde olsa da kükürt içeriği tespit edilmiştir (Çizelge 4.12). Çizelge 4.12 incelendiğinde gerçek biyokütlelerden elde edilen biyokömürlerin kükürt içeriğinin MKP linyitine göre oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, biyokömürlerin linyite göre çok daha çevreci olduğunu ortaya koymaktadır.

Fındıkkabuğundan elde edilen biyokömürlerin karbon içeriğinin, hem MKP linyitine hem de fındıkkabuğuna göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca deney sıcaklığındaki artış, karbon ve hidrojen içeriğinde artmaya buna karşılık oksijen içeriğinde azalmaya neden olmakta, buna bağlı olarak da hesaplanan HHV değeri artmaktadır. Ancak deney süresi ve biyokütle/su oranının, element içeriği açısından önemli bir değişiklik yaratmadığı görülmektedir.

Pirinadan elde edilen biyokömürlerin karbon içeriğinin hem MKP linyitine hem de pirinaya göre daha yüksek karbon içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Deney sıcaklığındaki artışın karbon içeriği ve hidrojen içeriğinde artmaya neden olduğu, oksijen içeriğinde azalmaya yol açtığı görülmektedir. Buna karşılık deney süresindeki artışın karbon içeriğinde artmaya, oksijen içeriğinde azalmaya yol açtığı ancak hidrojen içeriğinde önemli bir değişikliğe yol açmadığı belirlenmiştir. Ayrıca biyokütle/su oranının da deney süresine benzer bir etki yaptığı görülmektedir.

Alglerden elde edilen biyokömürlerin karbon içeriğinin de diğer biyokömürlerde olduğu gibi hem ilgili biyokütleye hem de MKP linyitine göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Deney süresindeki artışın karbon ve hidrojen içeriğinde artmaya, oksijen içeriğinde azalmaya yol açtığı görülmektedir. Buna karşın deney sıcaklığındaki artışın karbon

içeriğinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığı, hidrojen miktarında küçük bir artmaya, oksijen miktarında ise önemli bir azalmaya yol açtığı belirlenmiştir. Ayrıca deneylerde kullanılan biyokütle miktarının artmasının karbon ve hidrojen içeriği üzerinde önemli bir etki yaratmadığı, oksijen içeriği üzerinde ise azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir.

Tezin temel amacı gerçek biyokütlelerden biyokömür eldesi ve kullanımının incelenmesi olduğundan model biyokütlelerden elde edilen katı ürünlerin üst ısıl değer analizleri gerçekleştirilmemiştir. Çizelge 4.8 incelendiğine hesaplanan HHV değerleri ile ölçülen HHV değerleri arasında önemli farklılıklar olduğu göze çarpmaktadır. Gerçek biyokütlelerden elde edilen biyokömürlerin ölçülen HHV değerlerinin hesaplanan HHV değerlerinden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda MKP linyitine göre oldukça yüksek HHV değerlerine sahiptir. Bu durum aslında, biyokömürlerin nem ve kül içeriğinin MKP linyitine çok daha az olması, karbon ve hidrojen içeriğinin daha fazla olmasından dolayı beklenen bir durumdur.

Biyokömürlerin ölçülen HHV değerlerinin ilgili hammaddeye göre de daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum HTC işlemi ile birlikte gerçek biyokütlenin yapısının bozularak dehidratasyon ve dekarboksilasyon basamakları ile içerik olarak karbon yüzdesinin artması ve daha homojen bir yapının meydana gelmesi ile açıklanabilir. Aynı zamanda HTC işlemi ile birlikte sabit karbon miktarındaki artış da ölçülen HHV değerindeki artışın beklenmesini işaret etmektedir. Fındıkkabuğundan ve pirinadan elde edilen biyokömürlerde sıcaklık artışı ile birlikte ölçülen ısıl değerde artma meydana gelmekte, alglere ise azalma meydana gelmektedir. Fındıkkabuğundan elde edilen biyokömürlerdeki artma miktarı pirinadan elde edilenlere göre daha fazladır. Bu durum biyokömürlerin karbon içerikleri ile benzerlik göstermektedir.

Biyokömürlerin kimyasal bileşiminin analizi ısıl özelliklerin belirlenmesinin yanında dönüşüm işleminin etkinliğine ilişkin önemli veriler sunmaktadır. Bu nedenle, literatür taramalarında biyokömür/katı ürün veriminden ziyade karbon dönüşümü üzerine veriler hesaplanmaktadır (Lu vd. 2013). Çizelge 4.9'da karbon dönüşümüne ilişkin yapılan

hesaplamalara ait eşitlikler ve açıklamalar, çizelge 4.10'da tez kapsamında elde edilen biyokömürlere/katı ürünlere ilişkin hesaplanan değerler görülmektedir.

Çizelge 4.9 Karbon ve enerji bağlantılı eşitlikler ve açıklamaları (Lu vd. 2013)

| Tanım                          | Açıklama  | Eşitlik                                    | Eş. No |
|--------------------------------|---|--|--------|
| Karbon kesri (KK)              | Katı fazda bulunan karbon kütlelerinin hammaddede bulunan karbon kütlelerine oranı *<br>$m_{Cb}$ biyokömürdeki karbon kütlelerini, $m_{Ch}$ hammaddedeki karbon kütlelerini göstermektedir. | $\frac{m_{Cb}}{m_{Ch}}$                    | 6.2    |
| Karbon dönüşüm kesri (KDK)     | Katı fazdaki karbon dönüşümü<br>$m_{Cht}$ , t anında biyokömürdeki karbon kütlelerini göstermektedir.   | $\frac{m_{Ch} - m_{Cht}}{m_{Ch} - m_{Cb}}$ | 6.3    |
| Karbon yoğunluğu (KY)          | Biyokömür örneklerindeki karbon yoğunlaşması *<br>%Cb biyokömürdeki %C miktarını, %Ch hammaddedeki %C miktarını göstermektedir.   | $\frac{\%C_b}{\%C_h}$                      | 6.4    |
| Karbon içeriği (Kİ)            | Biyokömürdeki karbon içeriği *<br>$m_b$ biyokömür kütlelerini göstermektedir.   | $\frac{m_{Cb}}{m_b}$                       | 6.5    |
| Biyokömür kazanımı (BK)        | Hammaddeden kazanılan biyokömür kütlesi *<br>$m_h$ kuru hammaddenin kütlelerini göstermektedir.   | $\frac{m_b}{m_h}$                          | 6.6    |
| Enerji yoğunluğu (EY)          | Biyokömürdeki enerji yoğunluğu *<br>$E_b$ biyokömürün ısı değerini, $E_h$ ise hammaddenin ısı değerini göstermektedir.  | $\frac{E_b}{E_h}$                          | 6.7    |
| Enerji tutulma etkinliği (ETE) | Biyokömürün sahip olduğu enerji oranı *<br>BK biyokömür kazanımını göstermektedir.  | $\frac{E_b}{E_h} * BK$                     | 6.8    |

\* Kuru temeller esas alınmıştır.

Çizelge 4.10 incelendiğinde Glikozdan elde edilen katı ürünler için deney sıcaklığının artışı, kullanılan glikoz miktarının artışı ve deney süresinin artışı ile birlikte karbon kesrinin arttığı görülmektedir. Bu durum, artan sıcaklıkla birlikte biyokömür veriminin

artması, glikozun sudaki yüksek çözünürlüğü ve hammadde çözücü arasındaki etkileşimin süresi ile açıklanabilir.

Selülozdan elde edilen katı ürünlerde ise sıcaklık artışı ile birlikte karbon kesrinin düşmesi, artan sıcaklık ve buna bağlı olarak artan ortam basıncı ile selülozun parçalanmaya başlaması ile açıklanabilir. 200°C’de gerçekleştirilen deneylerde optimum biyokütle/su oranı 1:20 oranı olarak belirlenmiş olup, artan deney süresi ile de karbon kesri dönüşüme bağlı olarak azalmaktadır.

Fındikkabuğundan ve pirinadan elde edilen biyokömürlerde artan sıcaklık ile birlikte karbon kesri önce artmakta daha sonra azalmaktadır. Bu durum sıcaklığın yükselmesi ile birlikte fındikkabuğunun yapısal olarak parçalanmaya başlaması ile açıklanabilir. Benzer durum alglerden elde edilen biyokömürlerde de görülmektedir. Bu durum da yine alglerin yapısında bulunan monosakkaritlerin çözünmesi ve proteinlerin artan basınçla birlikte çözülmeye başlaması ile açıklanır.

Çizelge 4.10 Biyokömür/katı ürün eldesinde karbon dönüşümüne ilişkin hesaplamalar

| Örnek        | KK    | KDK   | KY    | Kİ    | BK    | EY    | ETE   |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| G220-6-1:10  | 0,640 |       | 1,990 | 0,696 | 0,321 | 1,954 | 0,628 |
| G200-2-1:10  | 0,233 | 1,287 | 1,707 | 0,597 | 0,137 | 1,691 | 0,231 |
| G200-4-1:10  | 0,268 | 1,228 | 1,723 | 0,602 | 0,156 | 1,732 | 0,269 |
| G200-4-1:20  | 0,140 |       | 1,749 | 0,611 | 0,080 | 1,747 | 0,140 |
| G200-6-1:10  | 0,404 | 1,000 | 1,763 | 0,616 | 0,229 | 1,811 | 0,415 |
| G175-6-1:10  | 0,196 |       | 1,671 | 0,584 | 0,117 | 1,669 | 0,196 |
| G150-6-1:10  | 0,002 |       | 1,567 | 0,548 | 0,002 | 1,537 | 0,002 |
| S-200-6-1:10 | 0,561 | 1,000 | 1,075 | 0,455 | 0,551 | 1,086 | 0,599 |
| S-200-6-1:20 | 0,638 |       | 1,036 | 0,438 | 0,650 | 1,037 | 0,674 |

Çizelge 4.10 Biyokömür/katı ürün eldesinde karbon dönüşümüne ilişkin hesaplamalar (devam)

|              |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| S-150-4-1:50 | 0,997 |       | 1,013 | 0,429 | 1,038 | 1,000 | 1,038 |
| S-200-6-1:50 | 0,589 |       | 0,934 | 0,395 | 0,665 | 0,878 | 0,584 |
| S-200-4-1:10 | 0,625 | 0,853 | 0,942 | 0,399 | 0,701 | 0,891 | 0,624 |
| S-175-4-1:50 | 0,853 |       | 0,959 | 0,406 | 0,939 | 0,966 | 0,907 |
| S175-6-1:10  | 0,874 |       | 1,102 | 0,466 | 0,837 | 1,132 | 0,948 |
| S150-6-1:10  | 1,138 |       | 1,182 | 0,500 | 1,016 | 1,258 | 1,278 |
| S150-6-1:20  | 1,121 |       | 1,209 | 0,512 | 0,978 | 1,253 | 1,226 |
| FK200-4-1:20 | 0,607 | 0,914 | 1,094 | 0,547 | 0,584 | 1,079 | 0,630 |
| FK175-4-1:20 | 0,582 |       | 1,085 | 0,542 | 0,565 | 1,081 | 0,611 |
| FK150-4-1:20 | 0,604 |       | 1,047 | 0,523 | 0,607 | 1,024 | 0,622 |
| FK200-6-1:20 | 0,569 | 1,000 | 1,108 | 0,554 | 0,541 | 1,081 | 0,585 |
| FK200-2-1:20 | 0,565 | 1,009 | 1,101 | 0,550 | 0,540 | 1,079 | 0,583 |
| FK200-6-1:50 | 0,605 |       | 1,095 | 0,547 | 0,582 | 1,065 | 0,620 |
| P200-6-1:10  | 0,496 | 1,000 | 1,223 | 0,563 | 0,447 | 1,234 | 0,552 |
| P175-6-1:10  | 0,572 |       | 1,173 | 0,540 | 0,537 | 1,196 | 0,643 |
| P150-6-1:10  | 0,566 |       | 1,092 | 0,502 | 0,571 | 1,104 | 0,631 |
| P200-2-1:10  | 0,554 | 0,887 | 1,191 | 0,548 | 0,512 | 1,206 | 0,618 |
| P200-6-1:50  | 0,422 |       | 1,117 | 0,514 | 0,416 | 1,121 | 0,466 |
| A200-2-1:20  | 0,106 | 1,000 | 1,214 | 0,488 | 0,096 | 1,199 | 0,115 |
| A200-4-1:20  | 0,099 | 1,000 | 1,243 | 0,499 | 0,088 | 1,229 | 0,108 |
| A200-6-1:20  | 0,106 | 1,000 | 1,245 | 0,500 | 0,093 | 1,236 | 0,116 |
| A175-6-1:20  | 0,153 |       | 1,269 | 0,510 | 0,133 | 1,292 | 0,172 |

Çizelge 4.10 Biyokömür/katı ürün eldesinde karbon dönüşümüne ilişkin hesaplamalar (devam)

|             |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A150-6-1:20 | 0,574 |       | 1,267 | 0,509 | 0,499 | 1,312 | 0,655 |
| A200-6-1:10 | 0,072 |       | 1,270 | 0,510 | 0,062 | 1,280 | 0,080 |
| A200-6-1:50 | 0,058 |       | 1,248 | 0,501 | 0,051 | 1,233 | 0,063 |
| A200-2-1:50 | 0,098 |       | 1,205 | 0,484 | 0,090 | 1,188 | 0,106 |
| A150-2-1:20 | 0,337 |       | 1,255 | 0,504 | 0,296 | 1,310 | 0,387 |
| A150-6-1:10 | 0,415 | 1,000 | 1,286 | 0,516 | 0,356 | 1,340 | 0,477 |
| A150-2-1:10 | 0,446 | 0,950 | 1,273 | 0,511 | 0,386 | 1,335 | 0,515 |
| A150-2-1:50 | 0,407 |       | 1,281 | 0,514 | 0,350 | 1,341 | 0,469 |

KDK olarak kısaltılan karbon dönüşüm kesri sonuçları, hammaddenin ilgili değişkene bağlı olarak çözünürlüğünün ölçüsünü göstermektedir (Lu vd. 2013). 200°C'den düşük sıcaklıklarda karbonizasyon tepkimesi için hammaddenin hidrolizi ve hidroliz ürünlerinin tepkimesi ile biyokömür oluşumu baskın iken 200°C üzeri sıcaklıklarda katı hal tepkimeleri daha baskındır (Falco vd. 2011a,b). Glikozdan elde edilen katı ürünler için deney süresindeki artış ile birlikte azalan karbon dönüşüm kesri, hammaddenin çözünürlüğünün arttığı ancak karbon geri kazanımının aynı oranda artmadığını göstermektedir. Bu durum artan çözünürlükle birlikte katı ürün oluşumunun gerçekleştiği polimerizasyon tepkimelerinin yavaşladığını göstermektedir.

KDK değerinin 1'den düşük bir değer alması, biyokömür oluşum mekanizmasının ilgili değişken ile birlikte değiştiğini göstermektedir. Selülozdan elde edilen katı ürünler için deney süresi ile birlikte azalan KDK değeri, artan deney süresinin hammaddenin çözünürlüğünü arttırdığını ancak katı ürün oluşumunun aynı oranda artmadığını ortaya koymaktadır.

Fındıkkabuğu, pirina ve alglerden elde edilen biyokömürler için KDK değeri artan deney süresi ile birlikte artmakta ancak 1'den düşük olmaktadır. Bu durum artan deney

sıcaklığının hammaddelerin çözünürlüğünün arttığı ancak selülozda olduğu gibi biyokömür oluşumunun aynı oranda artmadığını ortaya koymaktadır. Ancak alglerden 200°C’de elde edilen biyokömürler için KDK değerinin deney süresi ile değişmemesi, deney süresinin bu sıcaklıkta dönüşüm için etkin bir değişken olmadığını ortaya koymaktadır.

Karbon yoğunluğu değeri selülozun 150°C’de hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen katı ürünler hariç 1’den büyük olarak belirlenmiştir. Bu durum HTC işleminin karbon çevrimi açısından oldukça verimli bir işlem olduğunu göstermektedir. Selülozdan diğer sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerde ise KY değerinin 1’den düşük olarak bulunması, dönüşümün tam olarak gerçekleşmediğini kanıtlamaktadır.

Selülozdan elde edilen katı ürünler hariç diğer biyokömür/katı ürün örneklerinde karbon içeriği değeri 0,5’den daha büyük olarak bulunmuştur. Bu durum HTC işlemi ile birlikte karbon içeriğinin arttığını ve elde edilen biyokömürlerin/katı ürünlerin karbon içeriği açısından oldukça zengin olduğunu ortaya koymaktadır. Fındikkabuğu ve pirinadan elde edilen biyokömürlerin karbon içeriğinin sıcaklık artışı ile birlikte arttığı, alglerden elde edilen biyokömürlerde ise azaldığı görülmektedir.

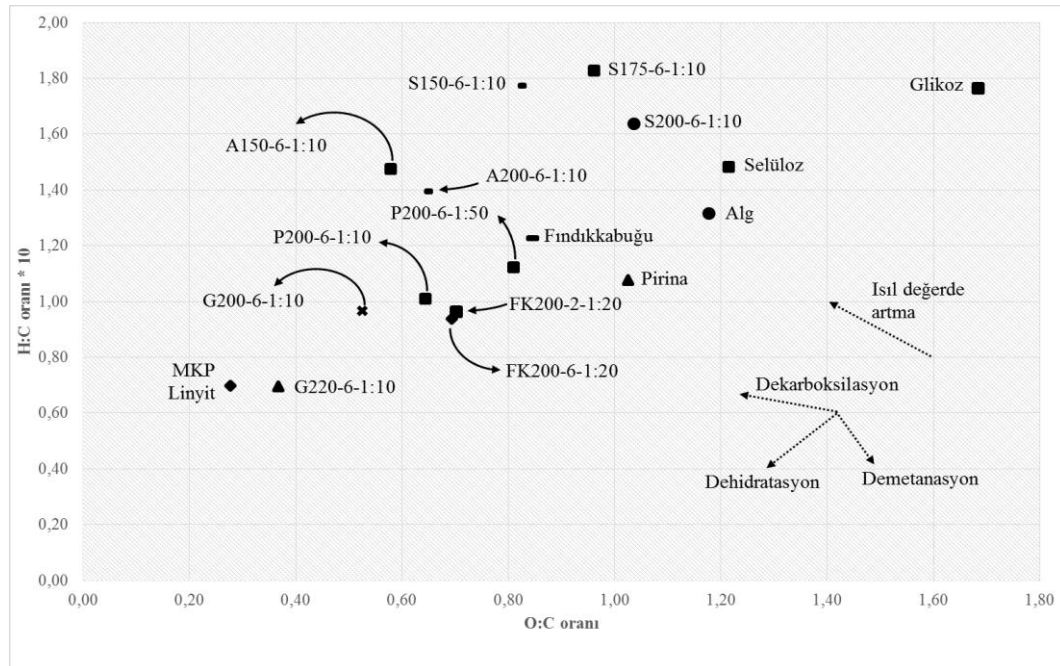
Biyokömür kazanımları açısından bakıldığında en yüksek değerler, fındikkabuğundan ve pirinadan elde edilen biyokömürler için elde edilmektedir. Bu durum fındikkabuğunun biyokömür üretimi için hammadde olarak kullanılabilir en değerli hammadde olduğunu ortaya koymaktadır. Alglerde ise, 150°C’de elde edilen biyokömürlerde biyokömür kazanımının diğer sıcaklıklara göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

Artan karbon yoğunluğu ve azalan oksijen içeriği ile birlikte beklendiği üzere enerji yoğunluğu için de hesaplanan değerler 1’den büyük çıkmaktadır. Enerji tutulma etkinliği (ETE) hammaddede bulunan enerjinin biyokömüre/katı ürüne geçen kısmının bir ölçüsüdür. Çizelge 4.10 incelendiğinde ETE değerinin yüksek bir aralıkta çeşitlilik gösterdiği görülmektedir. Glikozdan elde edilen katı ürünler için sıcaklık, deney süresi

ve kullanılan biyokütle miktarı arttıkça enerji tutulma etkinliği artmaktadır. Selülozdan elde edilen katı ürünlerde sıcaklık artışı ile birlikte ETE azalırken, kullanılan biyokütlenin artması ile ETE önce artmakta sonra azalmaktadır. Fındikkabuğundan elde edilen biyokömürler için sıcaklık artışı ile birlikte ETE değeri önce azalmakta daha sonra artmaktadır. Bu durum dönüşümün 175°C'den sonra gerçekleşmeye başladığını ortaya koymaktadır. Aynı durum pirinadan elde edilen biyokömürler için de geçerlidir. Alglerden elde edilen biyokömürlerde ise ETE değeri sıcaklık artışı ile birlikte azalmaktadır. Bu durumda alglar için düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen HTC işlemi biyokömür eldesi için daha etkindir.

#### 4.6 Biyokömürlerin/Katı Ürünlerin Van Krevelen Diyagramları

Van Krevelen diyagramı karbonizasyon sırasında gerçekleşen tepkimelerin belirlenmesi açısından oldukça değerli bilgiler sunmaktadır. Şekil 4.29'da biyokütller ve bazı biyokömürlere/katı ürünlere ait van Krevelen diyagramları görülmektedir. Şeklin sağ alt kısmında bulunan oklar, yöne bağlı olarak gerçekleşen tepkimeleri belirtmektedir (Sevilla ve Fuertes 2009a).



Şekil 4.29 Biyokütller ve bazı biyokömürlerin/katı ürünlerin van Krevelen diyagramları

Şekil 4.29'a göre glikoz ve findıkkabuğundan biyokömür/katı ürün eldesi sırasında dehidratasyon tepkimelerinin etkin rol oynadığı görülmektedir. Ayrıca glikozdan katı ürün eldesi sırasında sıcaklık artışı ile birlikte dehidratasyon tepkimelerinin de arttığı görülmektedir. Aynı zamanda glikozdan elde edilen katı ürünlerin ısıl özellikler açısından da MKP linyitine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Selülozdan katı ürün eldesi sırasında ise dekarboksilasyon tepkimelerinin daha etkin olduğu ve elde edilen katı ürünlerin ısıl özellikler açısından MKP linyitine çok uzak olduğu anlaşılmaktadır. Pirinadan biyokömür eldesi sırasında dekarboksilasyon ve dehidratasyon tepkimelerinin etkin olduğu görülmektedir. Alglerden biyokömür eldesinde dekarboksilasyon ve demetanasyon tepkimelerinin etkin olduğu belirlenmiştir. Demetanasyon tepkimesi 150°C'den sonra başlamaktadır. Bu durum element analizi sonuçları ile de desteklenmektedir. Hem van Krevelen diyagramı hem de diğer analiz sonuçları değerlendirildiğinde deney sıcaklığının biyokömür oluşumu üzerinde en büyük etken olduğu görülmektedir (Sevilla ve Fuertes 2009a).

#### **4.7 Biyokömürlerin/Katı Ürünlerin XRF analizleri**

Tez kapsamında elde edilen biyokömürlerin evsel ve endüstriyel alanda kullanılabilmesi durumunda doğabilecek çevresel etkilere temel oluşturması bakımından Uluslararası Biyokömür Girişimi adlı organizasyon tarafından yayımlanan toksin ve mineral içeriği analizleri gerçekleştirilmiştir (Anonymous 2012). Çizelge 4.11'de biyokömür toksin raporu, Çizelge 4.12'de MKP linyit, biyoküteller ve biyokömürlerin/katı ürünlerin toksin ve mineral analizleri görülmektedir.

Çizelge 4.12 incelendiğinde tez kapsamında findıkkabuğu ve pirinadan sentezlenen biyokömürlerin krom, kobalt, nikel, bakır, çinko, arsenik, molibden ve kurşun miktarlarının kabul edilen sınırların oldukça altında kaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.11 Biyokömür toksin raporu

|          |          |                      |
|----------|----------|----------------------|
| Arsenik  | 12-100   | mg/kg (kuru kütlede) |
| Kadmiyum | 1,4-39   | mg/kg (kuru kütlede) |
| Krom     | 64-100   | mg/kg (kuru kütlede) |
| Kobalt   | 100-150  | mg/kg (kuru kütlede) |
| Bakır    | 63-1500  | mg/kg (kuru kütlede) |
| Kurşun   | 70-500   | mg/kg (kuru kütlede) |
| Molibden | 5-75     | mg/kg (kuru kütlede) |
| Cıva     | 1-17     | mg/kg (kuru kütlede) |
| Nikel    | 47-600   | mg/kg (kuru kütlede) |
| Selenyum | 1-100    | mg/kg (kuru kütlede) |
| Çinko    | 200-2800 | mg/kg (kuru kütlede) |
| Bor      | Bildirim | mg/kg (kuru kütlede) |
| Klor     | Bildirim | mg/kg (kuru kütlede) |
| Sodyum   | Bildirim | mg/kg (kuru kütlede) |

Alglerden sentezlenen biyokömürlerde ise bakır ve çinko miktarı kabul edilen sınırların üzerindedir. Bu durum fındikkabuğu ve pirinadan sentezlenen biyokömürlerin evsel ve endüstriyel kullanımlarının mümkün olabildiğini göstermektedir. Bununla birlikte herhangi bir yanma prosesinde oksitlenmeyle çöken ve özellikle sistemdeki boruların tıkanmasına neden olan demir, alüminyum, silisyum ve kalsiyum gibi minerallerin biyokömürlerde MKP linyitine oranla çok az olduğu belirlenmiştir. Ayrıca biyokömürlerin linyite oranla çok daha düşük kükürt miktarına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum çevresel açıdan bakıldığında biyokömürlerin linyite nazaran çok daha çevreci olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.12 MKP linyit, biyokütle ve biyokömürlere ait mineral analizleri

| Element             | Al   | Si   | S    | Cl   | K    | Ca   | Cr   | Fe   | Co    | Ni     | Cu     | Zn      | As     | Mo    | Cd      | Hg   | Pb    |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|--------|--------|---------|--------|-------|---------|------|-------|
| Değer               | %    | %    | %    | %    | %    | %    | %    | %    | ppm   | ppm    | ppm    | ppm     | ppm    | ppm   | ppm     | ppm  | ppm   |
| <b>MKP Linyit</b>   | 1,24 | 3,81 | 4,66 | 0,03 | 0,39 | 2,84 | 0,01 | 3,87 | 35,50 | 228,00 | 34,10  | 28,40   | 156,70 | 8,90  | 3,70    | <0.1 | 11,10 |
| <b>Glikoz</b>       | 0,34 | 0,71 | 0,00 | 0,07 | 0,13 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 3,20  | 68,20  | 0,80   | 0,70    | 1,00   | 13,00 | 5,30    | <0.1 | 2,00  |
| <b>Selüloz</b>      | 0,11 | 0,25 | 0,00 | 0,03 | 0,04 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 3,00  | 11,60  | 0,30   | 1,30    | 1,00   | 3,50  | 1,60    | <0.1 | 2,00  |
| <b>Fındıkkabuğu</b> | 0,65 | 1,88 | 0,18 | 0,15 | 2,22 | 1,79 | 0,01 | 0,29 | 15,70 | 96,40  | 17,60  | 51,60   | 0,80   | 14,00 | 6,20    | <0.1 | 7,10  |
| <b>Pirina</b>       | 0,28 | 0,93 | 0,25 | 0,12 | 2,45 | 1,47 | 0,00 | 0,40 | 6,60  | 40,40  | 31,10  | 30,40   | 3,40   | 9,20  | 4,20    | <0.1 | 6,80  |
| <b>Alg</b>          | 0,10 | 0,28 | 0,67 | 0,42 | 1,99 | 0,11 | 0,00 | 0,08 | 2,90  | 17,70  | 2,70   | 21,10   | 0,30   | 4,00  | 1,50    | <0.1 | 3,20  |
| <b>G220-6-1:10</b>  | 0,24 | 0,54 | 0,00 | 0,04 | 0,08 | 0,04 | 0,01 | 0,08 | 9,00  | 78,60  | 23,00  | 59,70   | 0,80   | 18,00 | 7,20    | <0.1 | 10,50 |
| <b>G200-2-1:10</b>  | 0,45 | 1,01 | 0,00 | 0,09 | 0,15 | 0,06 | 0,01 | 0,10 | 7,70  | 132,00 | 121,60 | 1601,00 | 0,80   | 21,00 | 220,60  | <0.1 | 4,90  |
| <b>G200-4-1:10</b>  | 0,63 | 1,45 | 0,09 | 0,12 | 0,23 | 0,13 | 0,11 | 0,93 | 17,80 | 166,10 | 107,60 | 233,70  | 1,00   | 63,00 | 9,70    | <0.1 | 10,80 |
| <b>G200-4-1:20</b>  | 0,84 | 1,97 | 0,00 | 0,14 | 0,40 | 0,15 | 0,02 | 0,21 | 11,70 | 416,00 | 374,00 | 2600,00 | 1,00   | 67,00 | 1779,00 | <0.1 | 11,60 |
| <b>G200-6-1:10</b>  | 0,66 | 1,45 | 0,00 | 0,10 | 0,25 | 0,07 | 0,01 | 0,10 | 4,80  | 148,70 | 2,20   | 17,70   | 1,00   | 24,00 | 12,00   | <0.1 | 2,60  |
| <b>G175-6-1:10</b>  | 0,30 | 0,78 | 0,00 | 0,06 | 0,09 | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 3,00  | 110,80 | 43,20  | 659,70  | 1,00   | 25,00 | 290,00  | <0.1 | 8,50  |
| <b>G150-6-1:10</b>  | 1,00 | 2,23 | 0,00 | 0,13 | 0,28 | 0,12 | 0,02 | 0,13 | 28,70 | 321,00 | 182,50 | 278,80  | 1,00   | 59,00 | 145,00  | <0.1 | 12,90 |
| <b>S200-6-1:10</b>  | 0,36 | 0,79 | 0,00 | 0,08 | 0,13 | 0,06 | 0,02 | 0,03 | 2,80  | 72,60  | 4,70   | 12,20   | 1,00   | 23,30 | 5,50    | <0.1 | 3,80  |
| <b>S175-6-1:10</b>  | 0,16 | 0,33 | 0,00 | 0,04 | 0,07 | 0,01 | 0,00 | 0,06 | 5,80  | 36,00  | 0,50   | 7,00    | 1,00   | 20,20 | 2,80    | <0.1 | 1,90  |
| <b>S200-6-1:50</b>  | 0,58 | 1,42 | 0,00 | 0,18 | 0,26 | 0,07 | 0,01 | 0,07 | 5,80  | 139,00 | 73,60  | 184,50  | 1,00   | 27,00 | 159,00  | <0.1 | 5,40  |
| <b>S150-6-1:10</b>  | 0,37 | 0,89 | 0,00 | 0,05 | 0,14 | 0,06 | 0,01 | 0,00 | 3,00  | 76,90  | 0,90   | 3,20    | 1,00   | 27,00 | 6,70    | <0.1 | 2,00  |
| <b>S200-6-1:20</b>  | 0,25 | 0,65 | 0,00 | 0,05 | 0,10 | 0,04 | 0,00 | 0,02 | 3,00  | 84,10  | 7,40   | 21,50   | 1,00   | 80,00 | 7,30    | <0.1 | 4,40  |

Çizelge 4.12 MKP linyit, biyokütle ve biyokömlere ait mineral analizleri (devam)

|                     |      |      |      |      |      |      |      |      |       |        |         |          |      |        |          |      |        |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|--------|---------|----------|------|--------|----------|------|--------|
| <b>S150-6-1:20</b>  | 0,44 | 1,25 | 0,01 | 0,07 | 0,11 | 0,09 | 0,01 | 0,02 | 3,00  | 85,70  | 1,20    | 27,60    | 1,00 | 21,00  | 6,60     | <0.1 | 1,60   |
| <b>FK200-4-1:20</b> | 0,38 | 1,05 | 0,04 | 0,06 | 0,16 | 0,48 | 0,01 | 0,25 | 10,60 | 138,50 | 32,80   | 66,40    | 1,00 | 36,00  | 16,00    | <0.1 | 6,80   |
| <b>FK175-4-1:20</b> | 0,65 | 1,43 | 0,15 | 0,10 | 0,32 | 0,91 | 0,01 | 0,21 | 11,40 | 146,80 | 141,80  | 814,00   | 1,00 | 16,00  | 981,00   | <0.1 | 11,60  |
| <b>FK150-4-1:20</b> | 0,65 | 1,46 | 0,16 | 0,10 | 0,31 | 0,96 | 0,01 | 0,42 | 16,80 | 105,80 | 37,20   | 49,50    | 1,00 | 18,00  | 7,40     | <0.1 | 10,80  |
| <b>FK200-6-1:20</b> | 0,30 | 0,69 | 0,04 | 0,03 | 0,10 | 0,33 | 0,00 | 0,25 | 13,20 | 105,80 | 24,30   | 58,80    | 1,20 | 20,00  | 12,00    | <0.1 | 12,00  |
| <b>FK200-2-1:20</b> | 0,67 | 1,55 | 0,09 | 0,09 | 0,24 | 0,75 | 0,01 | 0,27 | 22,40 | 157,60 | 16,80   | 62,30    | 1,00 | 30,00  | 14,00    | <0.1 | 10,20  |
| <b>FK200-6-1:50</b> | 0,90 | 2,07 | 0,09 | 0,11 | 0,32 | 0,50 | 0,02 | 0,47 | 25,80 | 276,30 | 1297,00 | 943,00   | 1,90 | 45,00  | 1252,00  | <0.1 | 19,10  |
| <b>P200-6-1:10</b>  | 1,16 | 2,98 | 0,36 | 0,15 | 0,48 | 2,84 | 0,12 | 0,71 | 31,00 | 343,40 | 42,30   | 168,40   | 1,10 | 23,00  | 10,00    | <0.1 | 7,20   |
| <b>P175-6-1:10</b>  | 0,65 | 1,65 | 0,18 | 0,14 | 0,25 | 1,44 | 0,05 | 0,36 | 21,60 | 162,30 | 30,50   | 202,80   | 0,70 | 38,00  | 8,10     | <0.1 | 6,30   |
| <b>P150-6-1:10</b>  | 0,15 | 0,48 | 0,05 | 0,02 | 0,07 | 0,39 | 0,01 | 0,20 | 15,20 | 103,30 | 20,60   | 118,70   | 1,00 | 22,90  | 5,20     | <0.1 | 4,90   |
| <b>P200-2-1:10</b>  | 0,90 | 2,42 | 0,25 | 0,09 | 0,34 | 2,13 | 0,05 | 0,47 | 11,70 | 156,90 | 31,50   | 191,70   | 0,80 | 17,00  | 7,90     | <0.1 | 7,10   |
| <b>P200-6-1:50</b>  | 1,15 | 2,89 | 0,25 | 0,16 | 0,51 | 0,37 | 0,01 | 0,86 | 46,00 | 219,90 | 68,00   | 78,80    | 1,90 | 37,00  | 18,00    | <0.1 | 17,20  |
| <b>A200-2-1:20</b>  | 0,91 | 2,37 | 1,26 | 0,17 | 0,97 | 1,17 | 0,08 | 0,91 | 51,00 | 572,00 | 7684,00 | 7525,00  | 9,10 | 140,00 | 9250,00  | <0.1 | 116,30 |
| <b>A200-4-1:20</b>  | 0,57 | 1,39 | 0,97 | 0,08 | 0,33 | 0,77 | 0,02 | 1,00 | 14,50 | 229,70 | 92,90   | 464,80   | 1,20 | 30,00  | 10,00    | <0.1 | 11,80  |
| <b>A200-6-1:20</b>  | 0,94 | 2,31 | 0,87 | 0,16 | 1,22 | 1,09 | 0,09 | 0,95 | 75,00 | 547,00 | 9835,00 | 12790,00 | 4,30 | 51,00  | 13590,00 | <0.1 | 104,10 |
| <b>A175-6-1:20</b>  | 0,75 | 1,77 | 0,60 | 0,23 | 0,98 | 0,47 | 0,02 | 0,65 | 25,00 | 242,70 | 42,60   | 236,40   | 1,60 | 39,00  | 17,00    | <0.1 | 6,20   |
| <b>A150-6-1:20</b>  | 0,81 | 1,95 | 0,13 | 0,13 | 0,53 | 0,26 | 0,01 | 0,35 | 19,90 | 207,10 | 1431,00 | 204,50   | 1,60 | 40,00  | 217,00   | <0.1 | 12,40  |
| <b>A200-6-1:10</b>  | 0,83 | 1,93 | 0,49 | 0,15 | 0,53 | 0,96 | 0,01 | 1,00 | 32,00 | 247,30 | 59,40   | 197,10   | 2,10 | 43,00  | 18,00    | <0.1 | 17,00  |
| <b>A200-6-1:50</b>  | 0,42 | 0,96 | 0,23 | 0,06 | 0,27 | 0,37 | 0,04 | 0,93 | 22,60 | 229,20 | 2353,00 | 3690,00  | 1,20 | 45,00  | 1602,00  | <0.1 | 15,70  |

## 5. SONUÇ

Tez çalışması kapsamında belirlenen biyoküteller ile hidrotermal karbonizasyon deneyleri gerçekleştirilerek, sıcaklık, deney süresi, biyokütle/su oranı gibi birincil deney değişkenlerinin ve ön basınç, katalizör gibi ikincil deney değişkenlerinin biyokömür/katı ürün verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Biyokömürlerin/katı ürünlerin ayrıntılı karakterizasyonu gerçekleştirilerek, elde edilen sonuçlar MKP Alpagut linyitleri ile kıyaslanmıştır. Tez kapsamında ulaşılan sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

- Biyokömürlerin ısı özelliklerinin hem ilgili biyokütleyle hem de MKP linyitine göre daha üstün ısı özelliklere sahip olması, HTC işleminin özellikle atık biyokütellerden katı yakıt elde etmek amacıyla termokimyasal dönüşüm alanında etkin bir yöntem olduğu belirlenmiştir.
- Deney sıcaklığının artışı ile birlikte glikozdan elde edilen katı ürün verimi artarken, selüloz, fındıkkabuğu, pirina ve alglerden elde edilen biyokömürlerin/katı ürünlerin verimi azalmaktadır. Bu durum gerçek biyokütlenin yapısında bulunan bileşenlerin artan sıcaklık ile birlikte parçalanmaya başlaması ile açıklanmaktadır.
- Deney süresi ve biyokütle/su oranının tez kapsamında belirlenen sıcaklıklar aralığında biyokömür verimini etkileyen bağımsız değişkenler olmadığı ancak deney sıcaklığına bağlı olarak biyokömür verimini değiştirdiği belirlenmiştir.
- Deneylerden önce tepkime ortamına katalizör olarak eklenen NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibi tuzların ve ön basıncın biyokömür verimi üzerinde olumlu değişiklikler yapmadığı belirlenmiştir.
- Biyokömürlerin bir çözüm olarak değerlendirilebilmesi için biyokömür veriminin tek başına anlamlı sonuçlar vermediği, bu nedenle verim, element

içeriği ve ısı değeri de barındıran sonuçların birlikte değerlendirilmesi gerektiği ortaya konmuştur.

- Fındıkkabuğu ve pirinadan elde edilen biyokömürlerin tutuşma sıcaklığının MKP linyitinin tutuşma sıcaklığına oldukça yakın olduğu, yanma sıcaklıklarının ise daha düşük olduğu belirlenmiştir. Alglerden elde edilen biyokömürlerin ise MKP linyitine oranla çok daha düşük tutuşma ve yanma sıcaklığına sahip olduğu saptanmıştır.
- Gerçek biyokütlelerden elde edilen biyokömürlerin ısı değerlerinin MKP Alpagut linyitlerine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte MKP linyitlerinin yüksek, biyokömürlerin düşük kül içeriği ile biyokömürlerin yüksek sabit karbon miktarı yanma özellikleri açısından biyokömürleri MKP linyitinden bir adım daha öteye taşımaktadır.
- MKP Alpagut linyiti ve biyokömürler zehirli özellikler açısından incelendiğinde biyokömürlerin, MKP linyitine göre oldukça çevreci olduğu tespit edilmiştir.
- Çizelge 4.10'da gösterilen değerler dikkate alındığında en iyi özelliklere sahip biyokömürlerin FK200-4-1:20, P175-6-1:10 ve A150-2-1:10 olduğu saptanmıştır.
- HTC işlemine tabi tutulan biyokütlelerin kristal yapılarında bozulma olduğu, amorf hale gelen yapıların MKP linyitine oldukça benzer olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte biyokömürlerin işlem sonrasında ısı kararlılık açısından daha homojen bir hale geldiği görülmektedir.
- Glikozdan ve fındıkkabuğundan biyokömür/katı ürün eldesi sırasında dehidratasyon, selülozdan katı ürün eldesi sırasında dekarboksilasyon, pirinadan biyokömür eldesi sırasında dehidratasyon ve dekarboksilasyon, alglerden biyokömür eldesinde ise dekarboksilasyon ve demetanasyon tepkimelerinin etkin olduğu ortaya konmuştur.

- Gerçek biyokütlelerden elde edilen biyokömürler için HTC işlemi ile düzenli yapıların bozularak amorf yapıların ortaya çıktığı XRD analizleri ile kanıtlanmıştır.
- Kentsel ve endüstriyel kullanım amacıyla atık biyokütlelerden HTC işlemi ile kükürt içermeyen ve yüksek ısı değere sahip biyokömürlerin sentezlenmesinin gelecekte enerji ihtiyacının karşılanması bakımından önemli bir uygulama alanı olacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Acharjee, T.C., Coronella, C.J. and Vasquez, V.R. 2011. Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 102(7), 4849–4854.
- Anonim. 2011. Yenilenebilir Enerji Çalışma Raporu 2011. GEKA (Güney Ege Kalkınma Ajansı). Erişim Tarihi: Temmuz 2015.
- Anonim. 2015. Nüfus ve Demografi Raporları. TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu). Erişim tarihi: Eylül 2015.
- Anonim, 2015. Web Sitesi: <http://binatam.fatih.edu.tr>, Erişim Tarihi: 10.11.2015.
- Anonymous, 2012. Web Sitesi: <http://www.biochar-international.org>, Erişim Tarihi: 21.02.2012.
- Anonymous, 2015. Web Sitesi: [www.handbook.ifrf.net](http://www.handbook.ifrf.net), Erişim Tarihi: 12.11.2015.
- Aydıncak, K., Yumak, T., Sınağ, A. and Esen, B. 2012. Synthesis and Characterization of carbonaceous materials from saccharides (Glucose and Lactose) and two waste biomasses by Hydrothermal Carbonization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26), 9145-9152.
- Babadzhanov, A.S., Abdusamatova, N., Yusupova, F.M., Faizullaeva, N., Mezhlumyan, L.G., and Malikova, M.Kh. 2004. Chemical Composition of *Spirulina platensis* Cultivated in Uzbekistan. *Chemistry of Natural Compounds*, 40(3), 276-279.
- Baratieri, M., Baggio, P., Fiori, L. and Grigiante, M. 2008. Biomass as an energy source: Thermodynamic constraints on the performance of the conversion process. *Bioresource Technology*, 99(15), 7063–7073.
- Barriga, S., Mendez A., Camara, J., Guerrero, F. and Gasco, G. 2010, Agricultural valorisation of de-inking paper sludge as organic amendment in different soils: thermal study. *J Therm Anal Calorim*, 99, 981–986.
- Basso, A.S., Miguez, F.E., Laird, D.A., Horton, R. and Westgate, M. 2013. Assessing potential of biochar for increasing water-holding capacity of sandy soils. *GCB Bioenergy*, 5(2), 132–143.
- Blokker, P., Schouten, S., Ende, H. van den, Leeuw, J.W. de, Hatcher, P.G. and Damsté, J.S.S. 1998. Chemical structure of algaenans from the fresh water algae *Tetraedron minimum*, *Scenedesmus communis* and *Pediastrum boryanum*. *Organic Geochemistry*, 29, 1453-1468.
- Bridgwater, A.V. 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94.
- Broch, A., Jena, U., Hoekman, S.K. and Langford, J. 2014. Analysis of Solid and Aqueous Phase Products from Hydrothermal Carbonization of Whole and Lipid-Extracted Algae. *Energies*, 7(1), 62-79.
- Cao, X. and Harris, W. 2010. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*, 101, 5222–5228.

- Ciubota-Rosie, C., Gavrilesco, M. and Macoveanu, M. 2008. Biomass – An important renewable source of energy in Romania. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(5), 559-568.
- Damartzis, T. and Zabaniotou, A. 2011. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 366–378.
- Demirbas A. 2004. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, 219–230.
- Demirbas, A. 2008. Oils from hazelnut shell and hazelnut kernel husk for biodiesel production. *Energy Sources*, 30, 1870–1875.
- Demirbas, A. and Arin, G. 2002. An Overview of Biomass Pyrolysis. *Energy Sources*, 24(5), 471-482.
- Demirbaş, A. 1998. Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils. *Fuel*, 77, 117–1120.
- Demirbaş, A. 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42(11), 1357–1378.
- Demir-Cakan, R., Baccile, N., Antonietti, M. and Titirici, M.M. 2009. Carboxylate-Rich Carbonaceous Materials via One-Step Hydrothermal Carbonization of Glucose in the Presence of Acrylic Acid. *Chem. Mater.*, 21, 484–490.
- Escala, M., Zumbühl, T., Koller, Ch., Junge, R. and Krebs, R. 2013. Hydrothermal Carbonization as an Energy-Efficient Alternative to Established Drying Technologies for Sewage Sludge: A Feasibility Study on a Laboratory Scale. *Energy Fuels*, 27, 454–460.
- Falco, C., Baccile, N. and Titirici, M.-M. 2011a. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry* 13, 3273–3281.
- Falco, C., Caballero, F.P., Babonneau, F., Gervais, C., Laurent, G., Titirici, M.M. and Baccile, N., 2011b. Hydrothermal carbon from biomass: structural differences between hydrothermal and pyrolyzed carbons via <sup>13</sup>C solid state NMR. *Langmuir* 27, 14460–14471.
- Funke, A., and Ziegler, F. 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 4, 160–177.
- Gasco, G., Paz-Ferreiro, J. and Mendez, A. 2012. Thermal analysis of soil amended with sewage sludge and biochar from sewage sludge pyrolysis. *J Therm Anal Calorim*, 108, 769–775.
- Gil, M.V., Casal, D., Pevida, C., Pis, J.J. and Ruberia, F. 2010. Thermal behavior and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. *Bioresour. Technol.*, 101, 5601–5608.

- Gokdai, Z. Sinag, A. and Yumak, T. 2010. Comparison of the catalytic efficiency of synthesized nano tin oxide particles and various catalysts for the pyrolysis of hazelnut shell. *Biomass and Bioenergy*, 34, 402-410.
- Hashaikheh, R., Fang, Z., Butler, I.S., Hawari, J. and Kozinski, J.A. 2007. Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion. *Fuel*, 86, 1614–1622.
- Hawthorne, S.B., Yang, Y. and Miller, D.J. 1994. Extraction of Organic Pollutants from Environmental Solids with Sub- and Supercritical Water. *Anal. Chem.*, 66, 2912-2920.
- Heilmann, S.M., Davis, H.T., Jader, L.R., Lefebvre, P.A., Sadowsky, M.J., Schendel, F.J., Keitz, M.G. von and Valentas, K.J. 2010. Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass and Bioenergy*, 34, 875–882.
- Hoekman, S.K., Broch, A. and Robbins, C. 2011. Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass. *Energy Fuels*, 25, 1802–1810.
- Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S.H., Antonietti, M. and Titirici, M.M. 2010. Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. *Adv. Mater.*, 22, 813–828.
- Hu, B., Yu, S.H., Wang, K., Liu, L. and Xu, X.W. 2008. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. *Dalton Trans.*, 40, 5414-5423.
- Ibrahim, B., Schlegel, M. and Kanswohl, N. 2014. Investigation of applicability of wetland biomass for producing biochar by hydrothermal carbonization (HTC). *Appl Agric Forestry Res*, 2(64), 119-124.
- Kang, S., Li, X., Fan, J. and Chang, J. 2012. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26), 9023-9031.
- Kok, M.V., Karacan, O. and Pamir, R.. 1998. Kinetic analysis of oxidation behaviour of crude oil SARA constituents. *Energy & Fuels*, 12(3), 580–588.
- Kok, M.V. and Keskin, C. 2001. Comparative combustion kinetics for in-situ combustion process. *Thermochimica Acta*, 369(2), 143–147.
- Kok, M.V. and Özgür, E. 2013. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. *Fuel Processing Technology*, 106, 739–743.
- Kruse, A., Funke, A. and Titirici, M.M. 2013. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. *Current Opinion in Chemical Biology*, 17(3), 515–521.
- Kumar, A., Wang, L., Dzenis, Y.A., Jones, D.D. and Hanna, M.A. 2008. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. *Biomass and Bioenergy*, 32, 460– 467.
- Lee, D.H., Yang, H., Yan, R. and Liang, D.T. 2007. Prediction of gaseous products from biomass pyrolysis through combined kinetic and thermodynamic simulations. *Fuel*, 86, 410–417.

- Lora, E.S. and Andrade, R.V. 2009. Biomass as energy source in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(4), 777–788.
- Lu, J.J. and Chen, W.H. 2015. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. *Applied Energy*, 160, 49–57.
- Lu, X., Jordan, B. and Berge, N.D. 2012. Thermal conversion of municipal solid waste via hydrothermal carbonization: Comparison of carbonization products to products from current waste management techniques. *Waste Management*, 32, 1353–1365.
- Lu, X., Pellechia, P.J., Flora, J.R. and Berge, N.D. 2013. Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource technology*, 138, 180–190.
- Luo, S.Y., Xiao, B., Hu, Z.Q., Liu, S.M. and Guan, Y.W. 2009. Experimental study on oxygen-enriched combustion of biomass micro fuel. *Energy*, 34(11), 1880–1884.
- Lynam, J.G., Reza, M.T., Vasquez, V.R. and Coronella, C.J. 2012. Effect of salt addition on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Fuel*, 99, 271–273.
- Mahinpey, N., Murugan, P., Mani, T. and Raina, R. 2009. Analysis of Bio-Oil, Biogas, and Biochar from Pressurized Pyrolysis of Wheat Straw Using a Tubular Reactor. *Energy & Fuels*, 23, 2736–2742.
- McKendry, P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37–46.
- Ming, J., Wu, Y., Liang, G., Park, J.B., Zhao, F. and Sun, Y.K. 2013. Sodium salt effect on hydrothermal carbonization of biomass: a catalyst for carbon-based nanostructured materials for lithium-ion battery applications. *Green Chem.*, 15, 2722–2726.
- Nussbaumer, T. 2003. Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. *Energy & Fuels*, 17, 1510–1521.
- Pande, M. and Bhaskarwar, A.N. 2012. Chapter 1-Biomass Conversion to Energy. *Biomass Conversion*. Chinnappan Baskar, Shikha Baskar, Ranjit S. Dhillon, DOI 10.1007/978-3-642-28418-2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012.
- Patzke, G.R., Krumeich, F. and Nesper, R. 2002. Oxidic Nanotubes and Nanorods - Anisotropic Modules for a Future Nanotechnology. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(14), 2446–2461.
- Plante, A.F., Fernandez, J.M. and Leifeld, J. 2009. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma*, 153, 1–10.
- Prakongkep, N., Gilkes, R.J., Wiriyakitnateekul, W., Duangchan, A. and Darunsontaya, T. 2013. The Effects of Pyrolysis Conditions on the Chemical and Physical

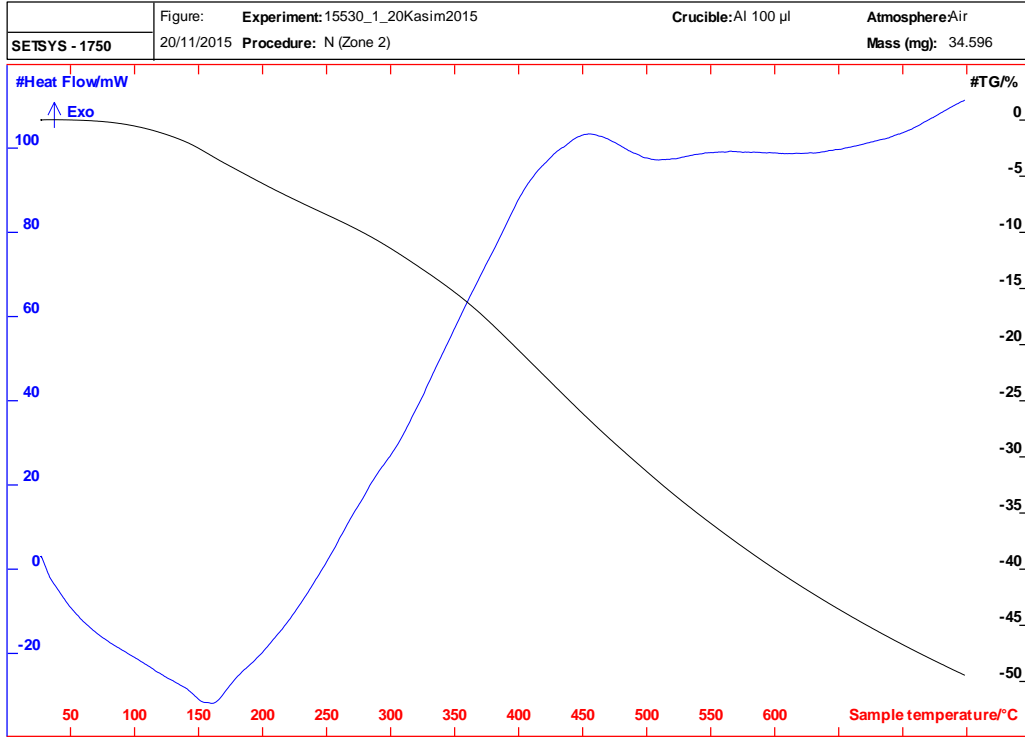
- Properties of Rice Husk Biochar. *International Journal of Material Science (IJMSCI)*, 3(3), 97-103.
- Purevsuren, B. and Davaajav, Y. 2001. Thermal Analysis of Casein. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65, 147–152.
- Qi, X., Liub, N., and Lianb, Y. 2015. Carbonaceous microspheres prepared by hydrothermal carbonization of glucose for direct use in catalytic dehydration of fructose. *RSC Adv.*, 5, 17526-17531.
- Rojith, G., and Bright, S.I.S. 2013. Cellulose Crystallinity Change Assessment of Biochar Produced by Pyrolysis of Coir Pith. *Research Journal of Recent Sciences*, 2, 1-6.
- Román, S., Nabais, J.M.V., Laginhas, C., Ledesma, B. and González, J.F. 2012. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Processing Technology*, 103, 78–83.
- Salvador, F., Sanchez-Montero, M.J. and Izquierdo, C. 2007. C/H<sub>2</sub>O Reaction under Supercritical Conditions and Their Repercussions in the Preparation of Activated Carbon. *J. Phys. Chem. C*, 111(37), 14011-14020.
- Saxena, R.C., Adhikari, D.K. and Goyal, H.B. 2009. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(1), 167–178.
- Sevilla, M. and Fuertes, A. 2010. Graphitic carbon nanostructures from cellulose. *Chemical Physics Letters*, 490(1), 63-68.
- Sevilla, M. and Fuertes, A.B. 2009a. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chemistry - A European Journal*, 15, 4195–4203.
- Sevilla, M. and Fuertes, A.B. 2009b. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281–2289.
- Sevilla, M., Maciá-Agulló, J.A. and Fuertes, A.B. 2011. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO<sub>2</sub>: Chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 3152–3159.
- Sinağ, A., 2012. Chapter 5-Thermochemical Biomass Conversion. *Biomass Conversion*. Chinnappan Baskar, Shikha Baskar, Ranjit S. Dhillon, DOI 10.1007/978-3-642-28418-2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012.
- Sinağ, A., Gülbay, S., Uskan, B. and Canel, M. 2010. Biomass decomposition in near critical water. *Energy Conversion and Management*, 51, 612–620.
- Sinağ, A., Uskan, B. and Gülbay, S. 2011. Detailed characterization of the pyrolytic liquids obtained by pyrolysis of sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90, 48–52.
- Sun, X.M. and Li, Y.D. 2004. Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43(5), 597-601.

- Titirici, M.M., Antonietti, M. and Baccile, N. 2008. Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chem.*, 10, 1204-1212.
- Titirici, M.M., Thomas, A. and Antonietti, M. 2007. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO<sub>2</sub> problem?. *New J. Chem.*, 31, 787-789.
- Wang, C., Wang, F., Yang, Q. and Liang, R. 2009. Thermogravimetric studies of the behavior of wheat straw with added coal during combustion. *Biomass and Bioenergy*, 33, 50– 56.
- Wang, Q., Li, H., Chen, L.Q. and Huang, X.J. 2001. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon*, 39(14), 2211-2214.
- Weiner, B., Poerschmann, J., Wedwitschka, H., Koehler, R. and Kopinke, F.D. 2014. Influence of Process Water Reuse on the Hydrothermal Carbonization of Paper. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2, 2165–2171.
- Xu, Q., Qian, Q., Quek, A., Ai, N., Zeng, G., and Wang, J. 2013. Hydrothermal Carbonization of Macroalgae and the Effects of Experimental Parameters on the Properties of Hydrochars. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1, 1092–1101.
- Yuzbasi, N.S. and Selçuk, N. 2011. Air and oxy-fuel combustion characteristics of biomass/lignite blends in TGA-FTIR. *Fuel Processing Technology*, 92, 1101–1108.

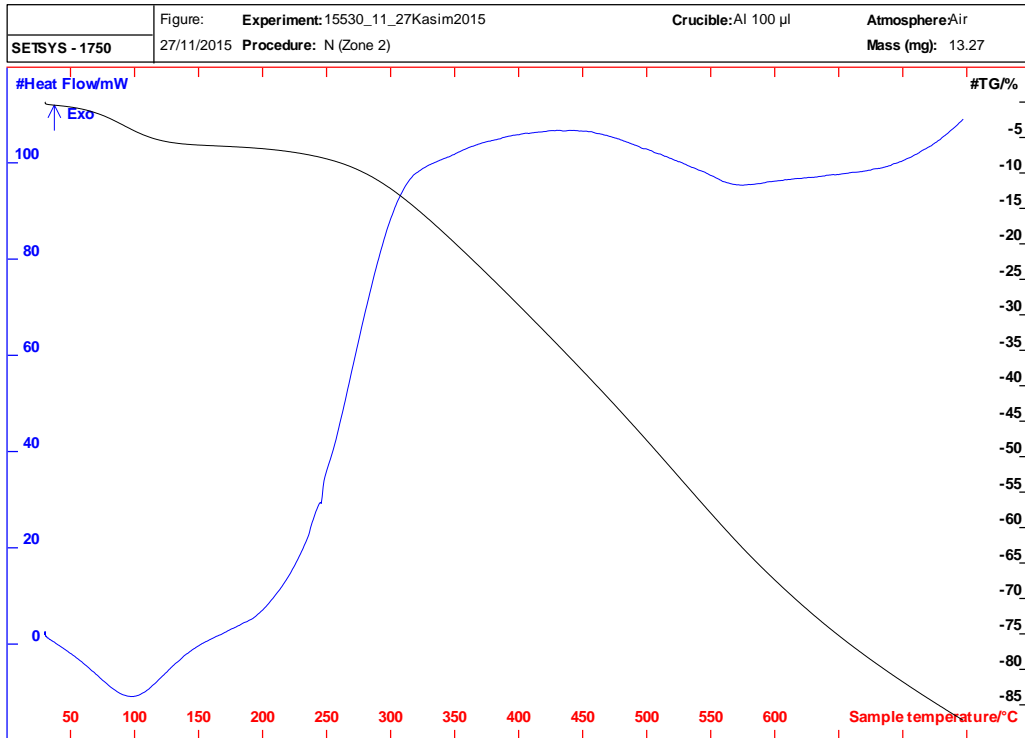
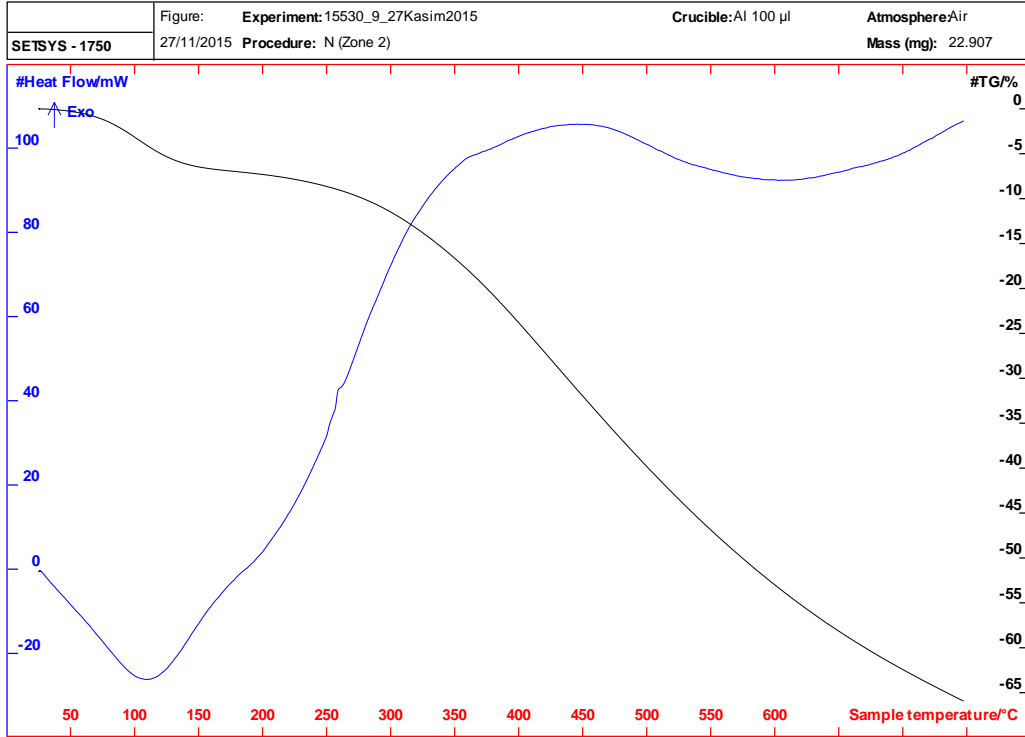
## **EKLER**

- EK 1 MKP Linyit ve G200-2-1:10 kodlu katı ürüne ait termogramlar
- EK 2 G200-4-1:10 ve G175-6-1:10 kodlu katı ürünlere ait termogramlar
- EK 3 G150-6-1:10 ve S175-6-1:10 kodlu katı ürünlere ait termogramlar
- EK 4 S200-6-1:50 ve S200-6-1:20 kodlu katı ürünlere ait termogramlar
- EK 5 FK200-4-1:20 ve FK175-4-1:20 kodlu biyokömürlere ait termogramlar
- EK 6 FK150-4-1:20 ve FK200-6-1:20 kodlu biyokömürlere ait termogramlar
- EK 7 FK200-6-1:50 ve P200-6-1:10 kodlu biyokömürlere ait termogramlar
- EK 8 P175-6-1:10 ve P150-6-1:10 kodlu biyokömürlere ait termogramlar
- EK 9 P200-6-1:50 ve A200-2-1:20 kodlu biyokömürlere ait termogramlar
- EK 10 A200-4-1:20 ve A175-6-1:20 kodlu biyokömürlere ait termogramlar

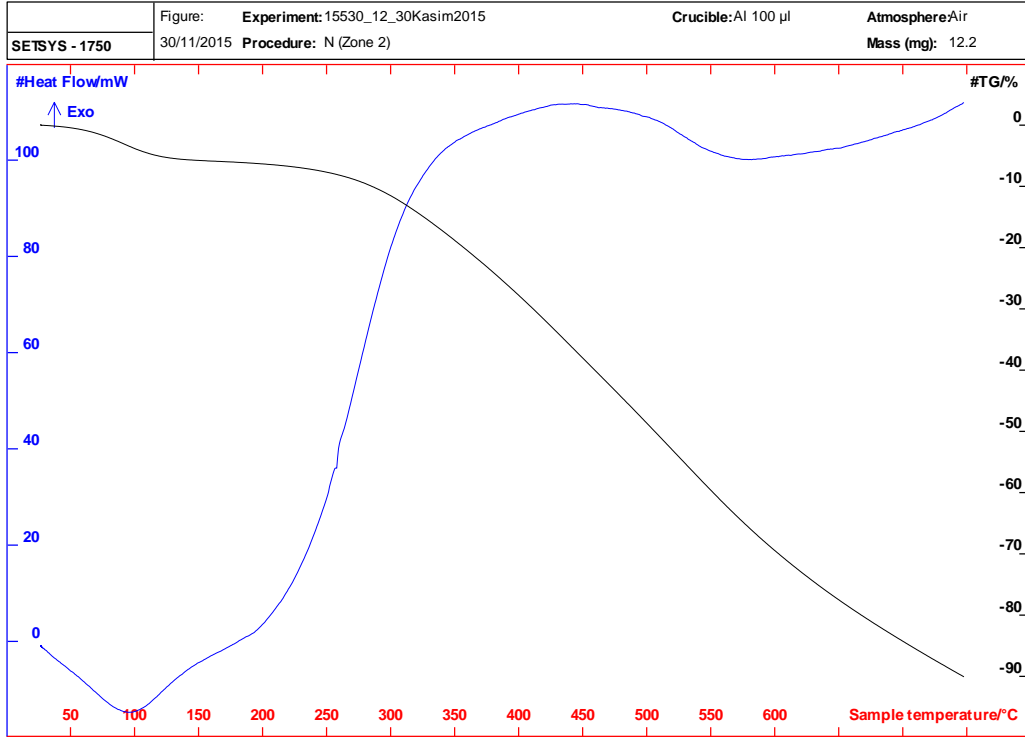
EK 1 MKP Linyit (üstte) ve G200-2-1:10 (altta) kodlu katı ürüne ait termogramlar



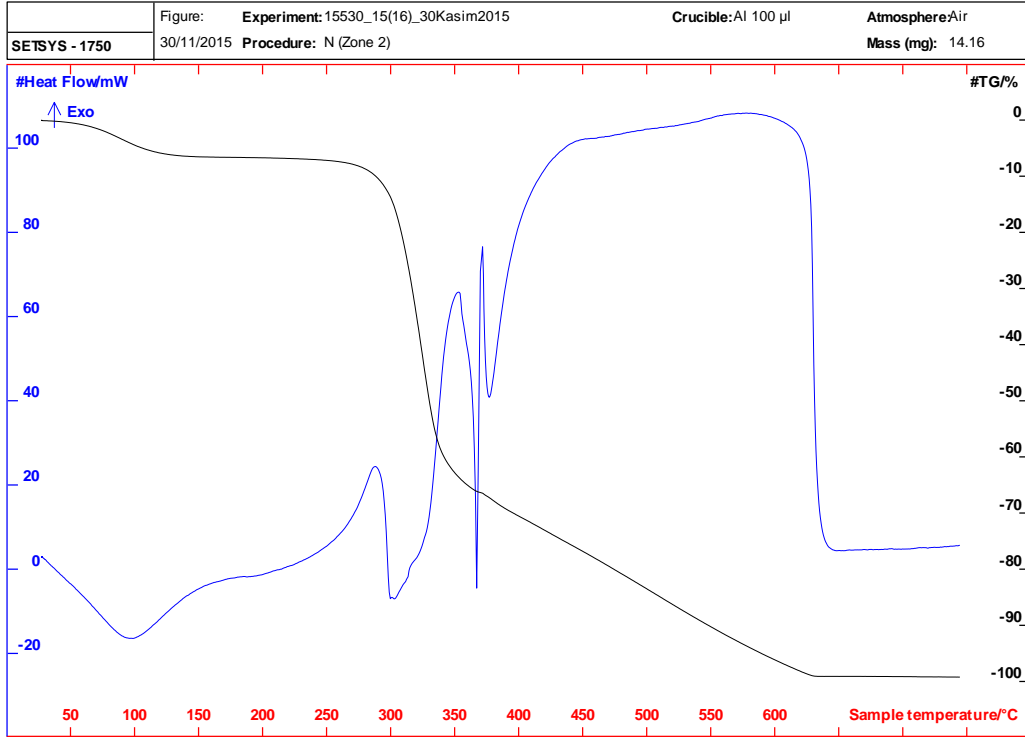
EK 2 G200-4-1:10 (üstte) ve G175-6-1:10 (altta) kodlu katı ürünlere ait termogramlar



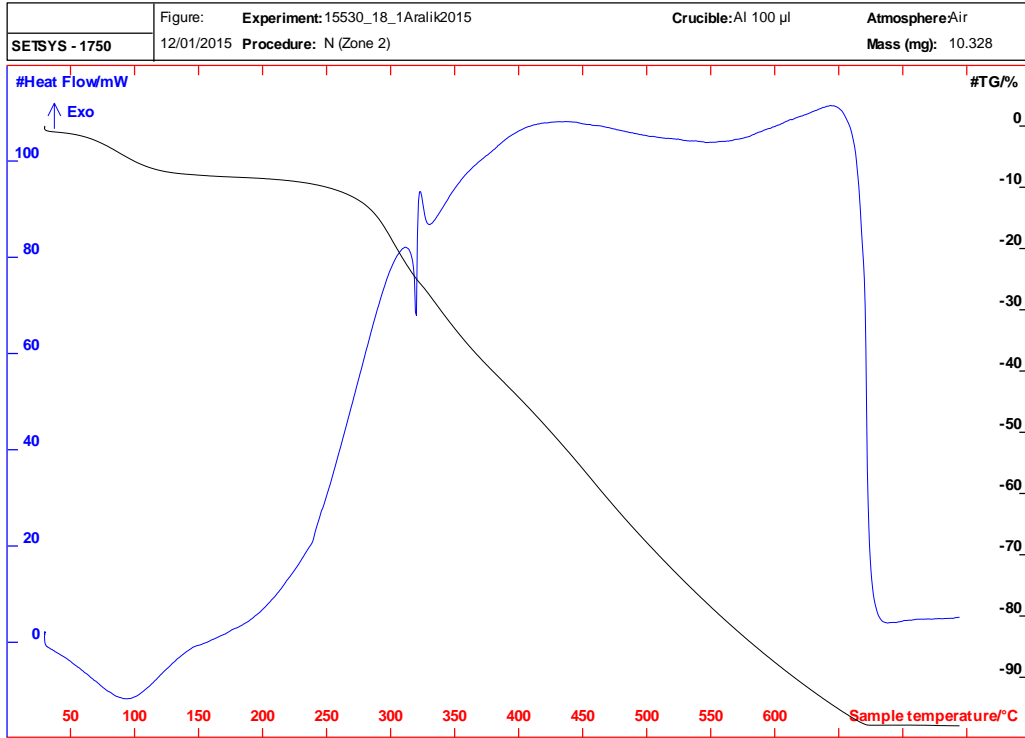
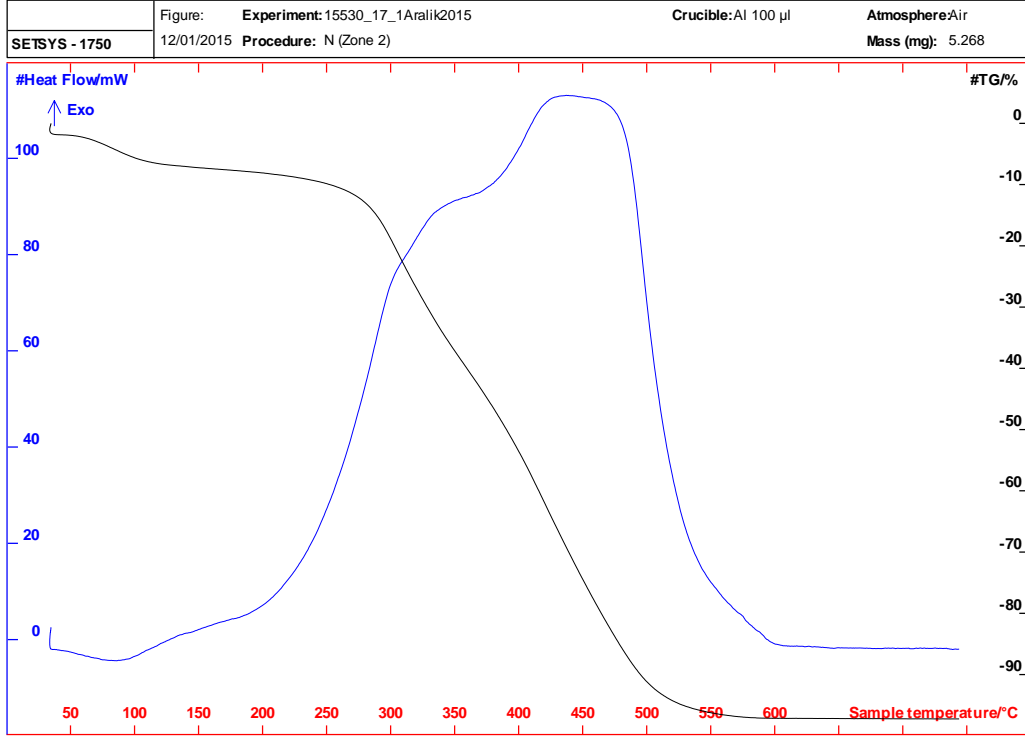
EK 3 G150-6-1:10 (üstte) ve S175-6-1:10 (altta) kodlu katı ürünlere ait termogramlar



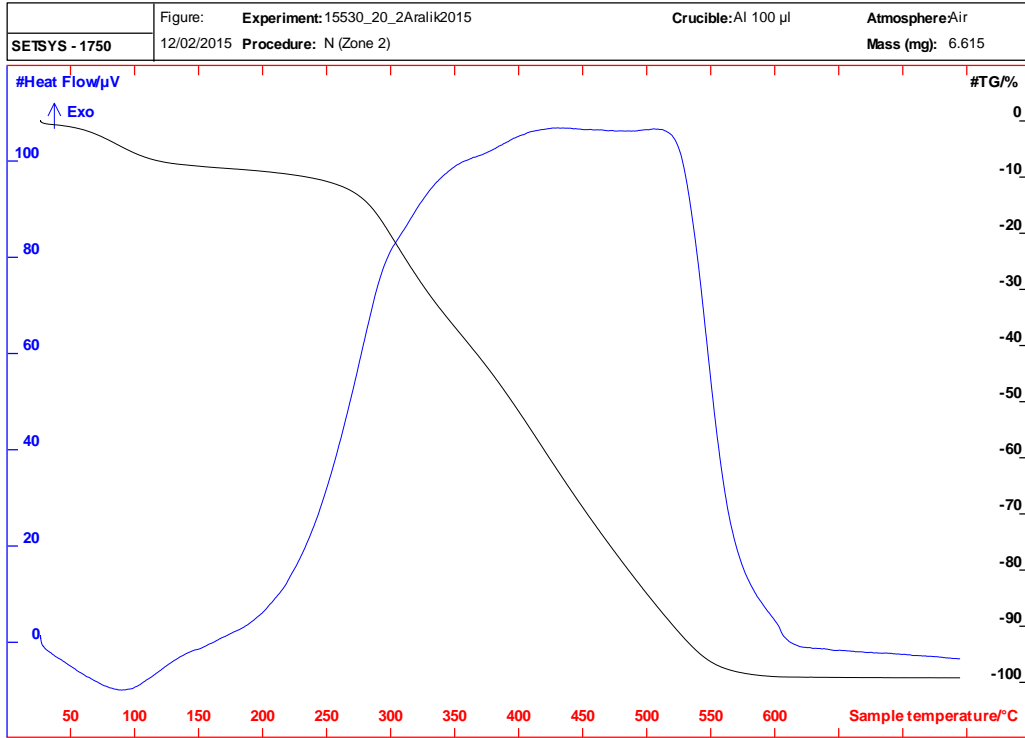
EK 4 S200-6-1:50 (üstte) ve S200-6-1:20 (altta) kodlu katı ürünlere ait termogramlar



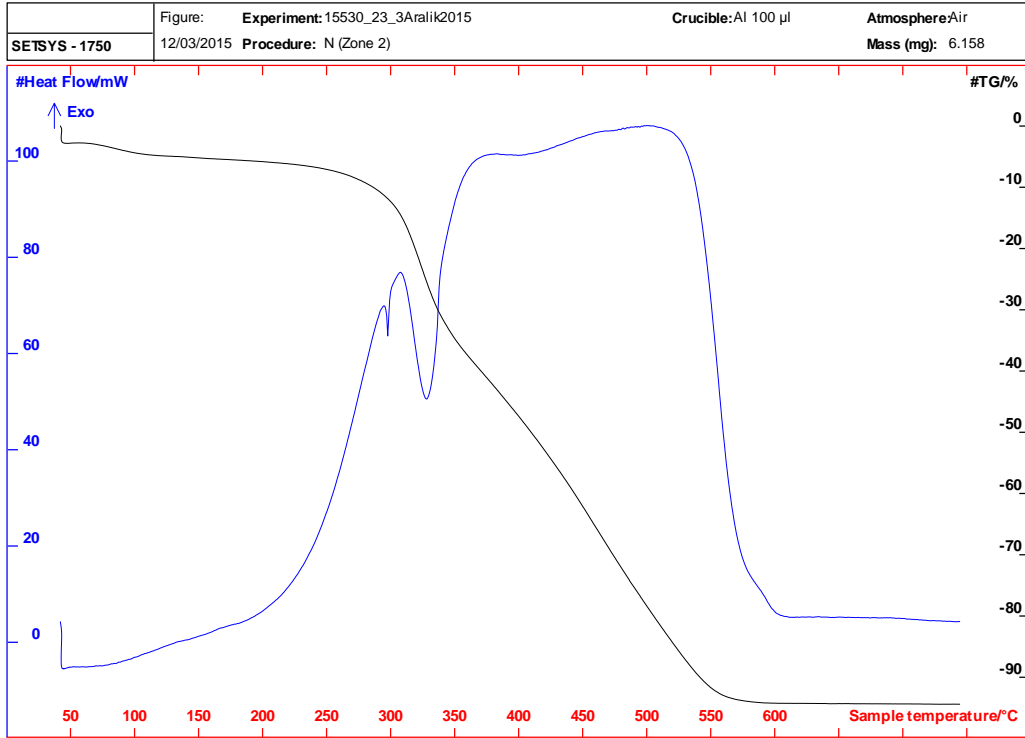
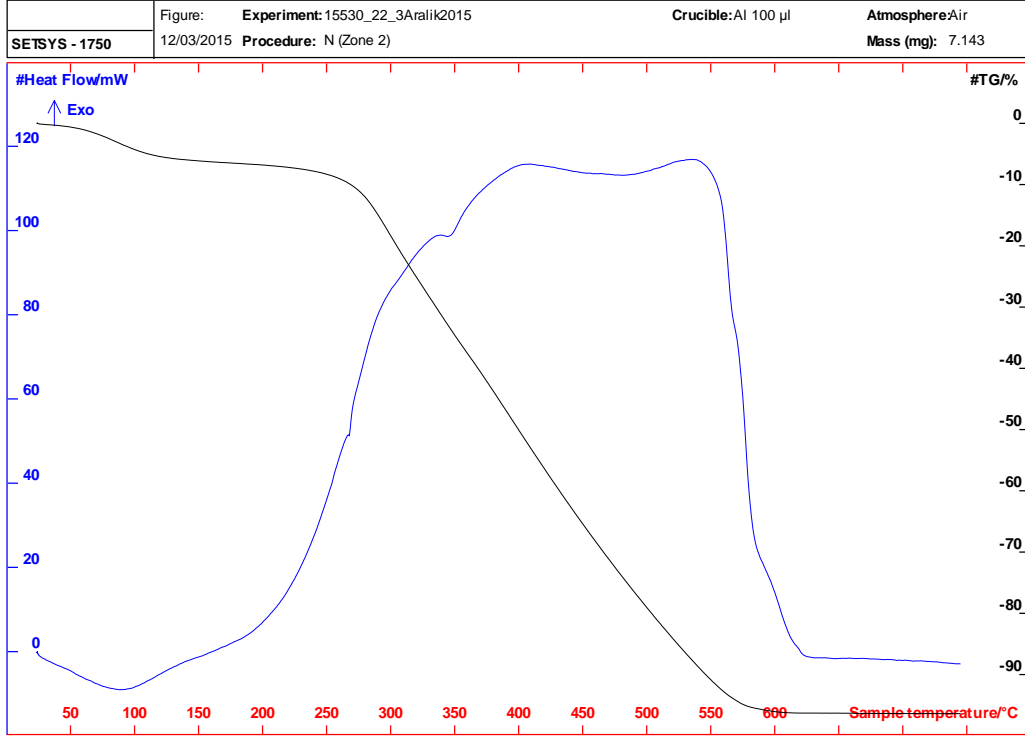
EK 5 FK200-4-1:20 (üstte) ve FK175-4-1:20 (altta) kodlu biyokömürlere ait termogramlar



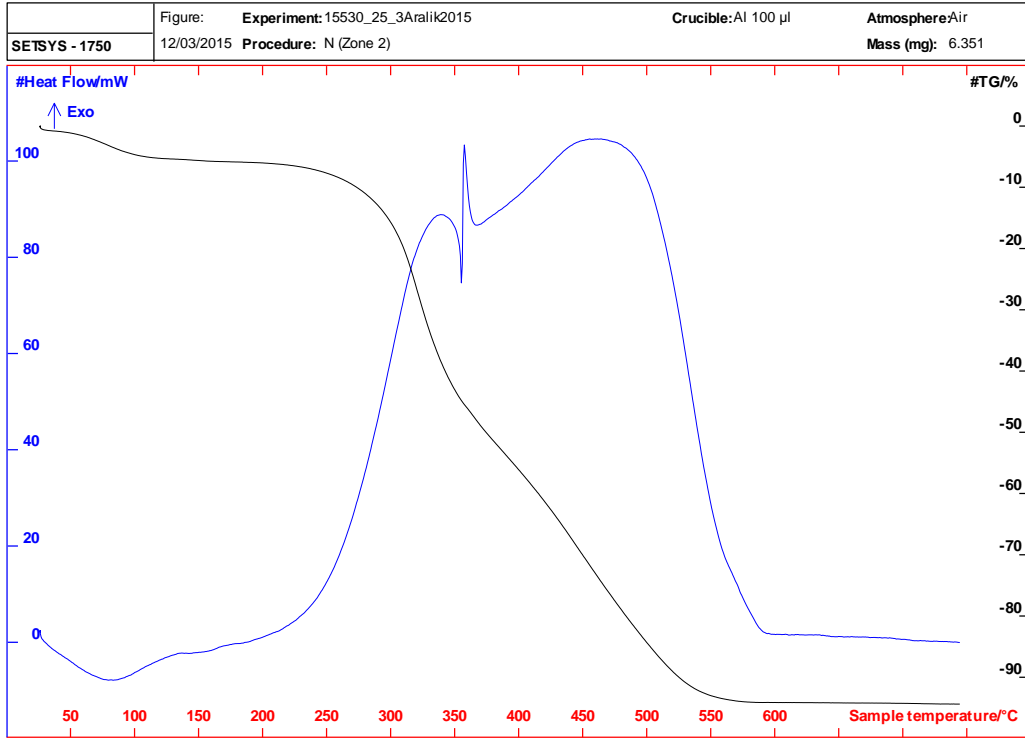
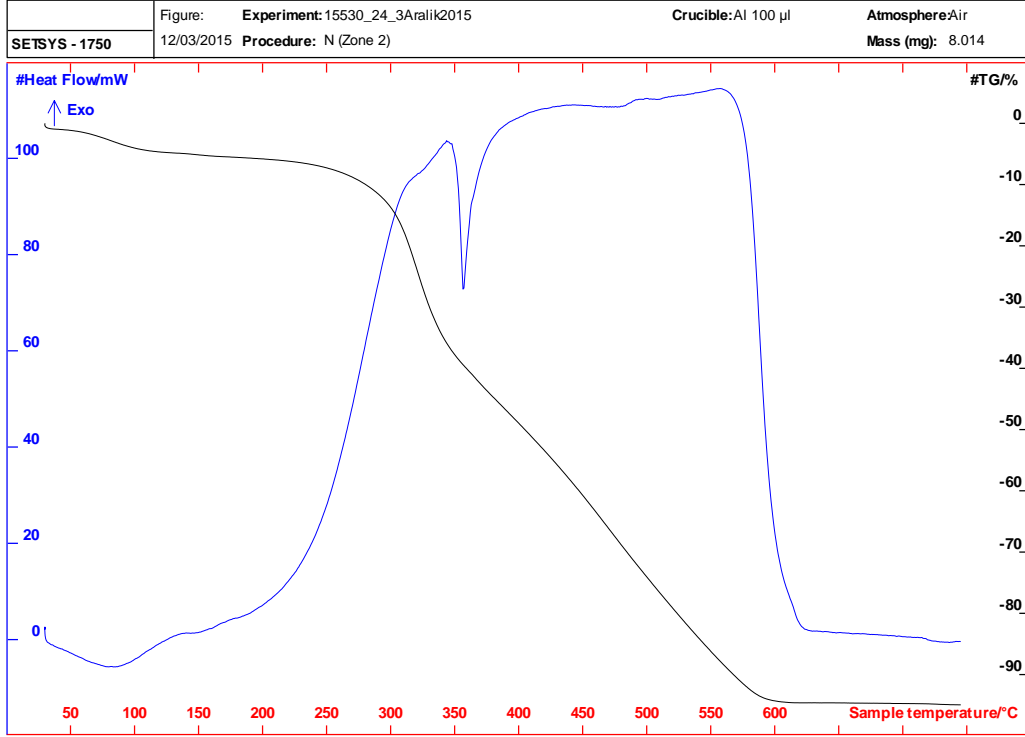
EK 6 FK150-4-1:20 (üstte) ve FK200-6-1:20 (altta) kodlu biyokömürlere ait termogramlar



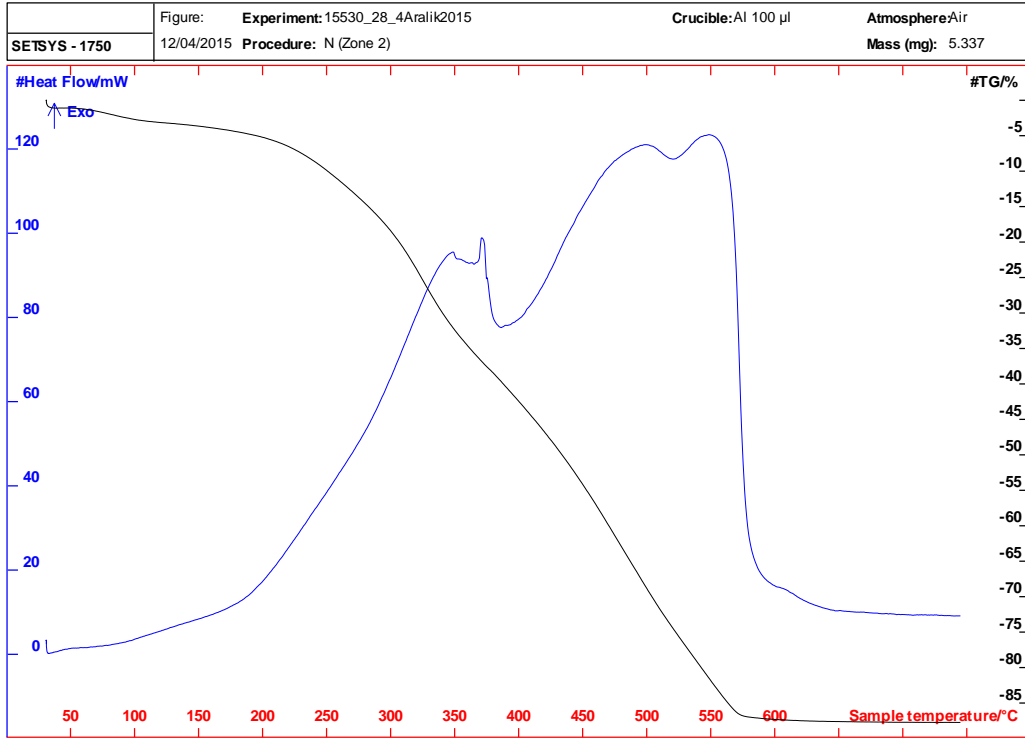
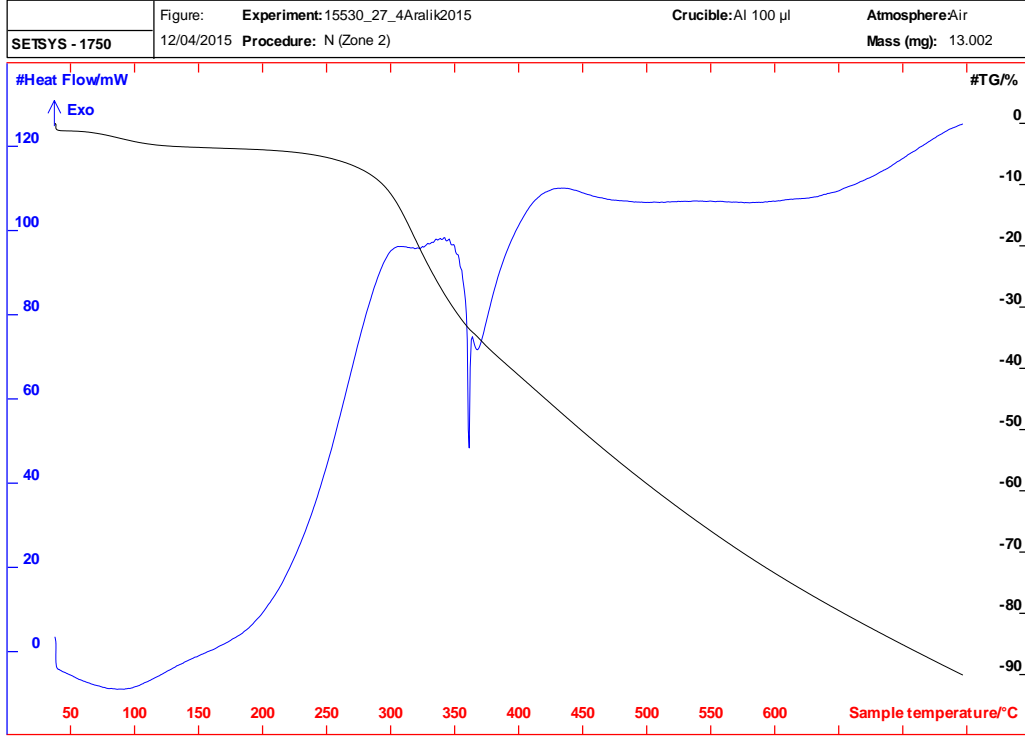
EK 7 FK200-6-1:50 (üstte) ve P200-6-1:10 (altta) kodlu biyokömürlere ait termogramlar



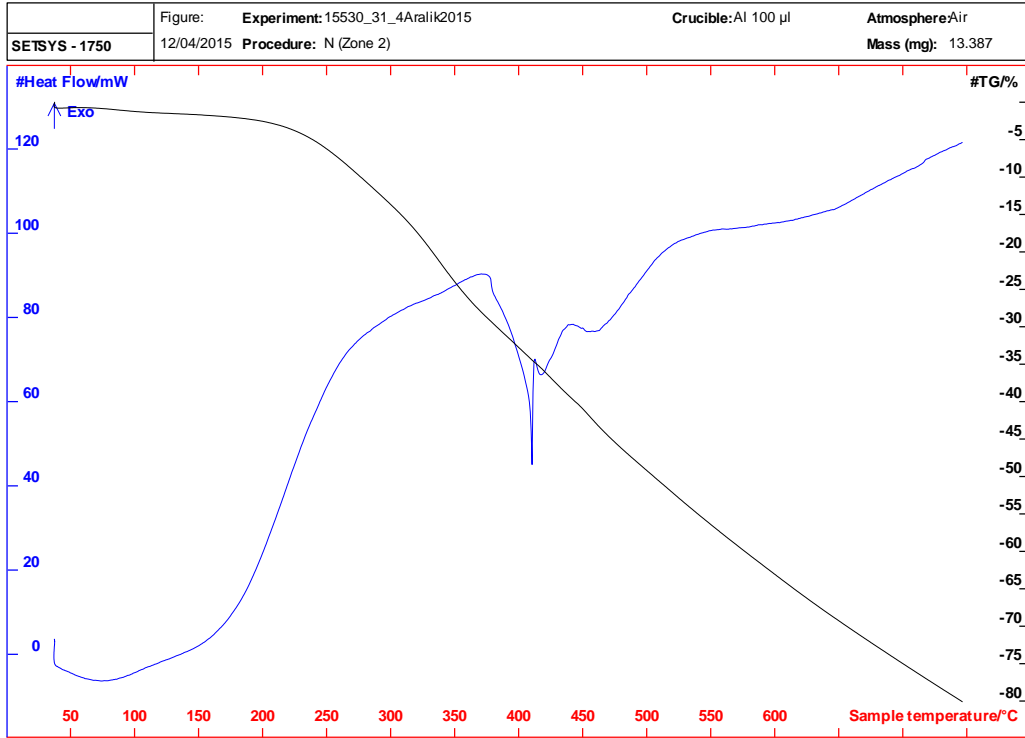
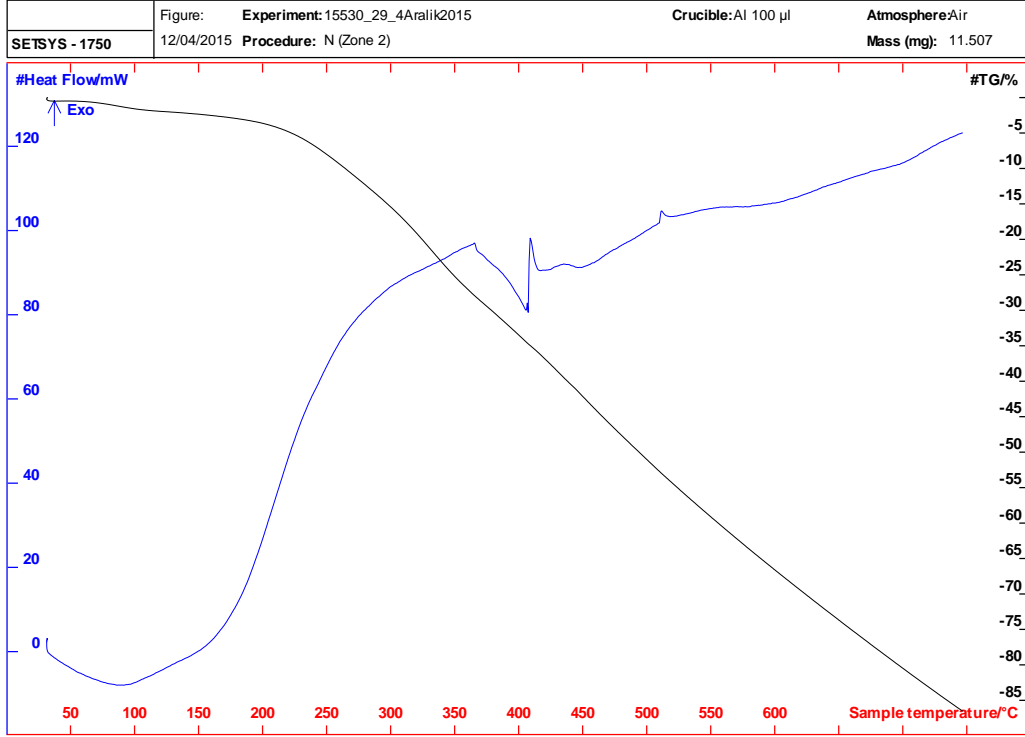
EK 8 P175-6-1:10 (üstte) ve P150-6-1:10 (altta) kodlu biyokömürlere ait termogramlar



EK 9 P200-6-1:50 (üstte) ve A200-2-1:20 (altta) kodlu biyokömürlere ait termogramlar



EK 10 A200-4-1:20 (üstte) ve A175-6-1:20 (altta) kodlu biyokömlere ait termogramlar



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğrul YUMAK

Doğum Yeri : Çorlu/Tekirdağ

Doğum Tarihi : 10.03.1982

Medeni Hali : Bekâr

Yabancı Dili : İngilizce

### **Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)**

Lise : Balıkesir Sırrı Yırcalı Anadolu Lisesi (1993-2000)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü  
(2004-2008)

Bütünleştirilmiş Doktora : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya  
ABD (2008-2016)

### **Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl**

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Haziran 2009 – ...

Sinop Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Aralık 2008 - Haziran 2009

### **Patent Başvuruları**

Patent Başvurusu (Başvuru No: 2015/11964)

Başlık: Hidrotermal Karbonizasyon Tekniği İle Fındıkkabuğu ve Pirinadan  
Farklı Amaçlar İçin Kullanılabilecek Biyokömür Üretim Yöntemi

Patent Başvurusu (Başvuru No: 2015/11948)

Başlık: Nanokatalizörlerin Kullanıldığı Bir Biyokütle Piroliz Yöntemi

### **Yayınlar (SCI)**

Şeker, Ş., Elçin, A.E., **Yumak, T.**, Sinag, A., Elçin, Y.M. **2014**. In Vitro Cytotoxicity of Hydrothermally Synthesized SnO<sub>2</sub> and ZnO Nanoparticles on Human Periodontal Ligament Fibroblast and Mouse Dermal Fibroblast Cells. Toxicology in Vitro 28, 1349-1358.

- Yiğit, D., Güllü, M., **Yumak, T.**, and Sınağ, A. **2014**. The heterostructured poly(3,6-dithien-2-yl-9H-carbazol-9-yl acetic acid)/TiO<sub>2</sub> nanoparticles composite redox-active materials as both anode and cathode for high-performance solid state supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 6512-6524.
- Derkus, B., Emregul, K.C., Mazi, H., Emregul, E., **Yumak, T.**, Sinag, A. **2014**. Protein A immunosensor for the detection of immunoglobulin G by impedance spectroscopy. *Bioprocess Biosyst Eng.*, 37, 965-976.
- Emregul, E., Kocabay, O., Derkus, B., **Yumak, T.**, Emregul, K.C., Sinag, A., Polat, K. **2013**. A novel carboxymethylcellulose-gelatin-titanium dioxide–superoxide dismutase biosensor; electrochemical properties of carboxymethylcellulose-gelatin-titanium dioxide–superoxide dismutase. *Bioelectrochemistry*, 90, 8-17.
- Aydincak, K., **Yumak, T.**, Sinag, A., Esen, B. **2012**. Synthesis and Characterization of carbonaceous materials from saccharides (Glucose and Lactose) and two waste biomasses by Hydrothermal Carbonization. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 51, 9145-9152.
- Yumak, T.**, Muti, M., Sinag, A., Erdem, A. **2011**. Preparation and characterization of zinc oxide nanoparticles and their sensor applications for electrochemical monitoring of nucleic acid hybridization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 86, 397-403.
- Muti, M., Erdem, A., Caliskan, A., Sınağ, A., and **Yumak, T.** **2011**. Electrochemical behaviour of carbon paste electrodes enriched with tin oxide nanoparticles using voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 86, 154-157.
- Sınağ, A., **Yumak, T.**, Balci, V., Kruse, A. **2011**. Catalytic hydrothermal conversion of Cellulose over SnO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticle catalysts. *Journal of Supercritical Fluids*, 56, 179-185.
- Esen, B., **Yumak, T.**, Sınağ, A., Yıldız, T. **2011**. Investigation of photocatalytic effect of SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by hydrothermal method on the decolorization of two organic dyes. *Photochemistry and Photobiology*, 87, 267-274.

- Yumak, T.**, Sınağ, A. **2011**. Detailed Characterization of Hydrothermally Synthesized SnO<sub>2</sub> Nanoparticles, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11, 9039-9041.
- Muti, M., Kuralay, F., Erdem, A., Abaci, S., **Yumak, T.**, Sınağ, A. **2010**. Tin oxide nanoparticles-polymer modified single-use sensors for electrochemical monitoring of label-free DNA hybridization. TALANTA, 82, 1680 - 1686.
- Çit, İ., Sınağ, A., **Yumak, T.**, Uçar, S., Mısırlıoğlu Z., Canel, M. **2010**. Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET. Polymer Bulletin, 64, 817-834.
- Gökdaı, Z., Sınağ, A., **Yumak, T.** **2010**. Comparison of the catalytic efficiency of synthesized nano tin oxide particles and various catalysts for the Pyrolysis of hazelnut shell. Biomass&Bioenergy, 34, 402-410.

#### **Uluslararası Kongre Sunum**

- Kıvanç Aydınca, **Tuğrul Yumak**, Ali Sınağ, Bekir Esen. Synthesis and Characterization of carbonaceous materials from saccharides (Glucose and Lactose) and two waste biomasses by Hydrothermal Carbonization. When China Meets Turkey: Energy Matters Conference, Aralık **2012**, Koç Üniversitesi, İstanbul. (Poster Sunumu)
- Tuğrul Yumak**, Ali Sınağ and Tuğba Yıldız. Hydrothermal Synthesis of Nano SnO<sub>2</sub> Particles and Evaluation of Their Photocatalytic Activity 4th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NanoSMat-2009), 19-22 Ekim **2009**, Roma, İtalya. (Sözlü Sunum)
- Arzum Erdem, Mihrican Erdem, **Tuğrul Yumak**, Ali Sınağ, The Electrochemical Behaviour of Tin Oxide nanoparticles and their Applications for Sensor Technology, 4th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NanoSMat-2009), 19-22 Ekim **2009**, Roma, İtalya. (Poster Sunumu)

#### **Ulusal Kongre Sunum**

- Yusuf Osman Donar, Ezgi Çağlar, **Tuğrul Yumak**, İbrahim Biroğul, Taner Gürsoy, Ali Sınağ. Synthesis and characterization of nano-sized carbonaceous materials

- obtained via hydrothermal carbonization of cellulose and waste biomasses. 11th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-11), Ankara, Türkiye. 22 -25 Haziran, **2015**. (Poster Sunumu)
- Yusuf Osman Donar, Ezgi Çağlar, **Tuğrul Yumak**, Taner Gürsoy, İbrahim Biroğul, Ali Sınağ. Effect of experimental conditions on the photocatalytic effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the degradation of methylene blue and phenol. 11th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-11), Ankara, Türkiye. 22 -25 Haziran, **2015**. (Poster Sunumu)
- Çağlar Ezgi, Donar Yusuf Osman, **Yumak Tuğrul**, Gürsoy Taner, Biroğul İbrahim, Sınağ Ali. Hidrotermal Karbonizasyon ile in situ C/TiO<sub>2</sub> Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Uygulamaları. 5. Fiziksel Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs **2015**, Konya. (Sözlü Sunum)
- Çağlar Ezgi, Donar Yusuf Osman, **Yumak Tuğrul**, Biroğul İbrahim, Gürsoy Taner, Sınağ Ali. Hidrotermal Karbonizasyon ile Karbon Temelli Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu. 5. Fiziksel Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs **2015**, Konya. (Poster Sunumu)
- Ali Sınağ, Yusuf Osman Donar, Ezgi Çağlar, **Tuğrul Yumak**. Hidrotermal Karbonizasyon ile Atık Biyokütlelerden Karbon Temelli Malzeme Eldesi. 1. Ulusal Karbon Konferansı, 12-13 Mart **2015**, İstanbul. (Sözlü Sunum)
- Kıvanç Aydınçak, Ali Sınağ, **Tuğrul Yumak**, Bekir Esen, Mustafa Karatok. Synthesis of carbon nano spheres from waste biomass, glucose and lactose with hydrothermal carbonization. NanoTR VII. 27 Haziran - 1 Temmuz **2011**, İstanbul. (Sözlü Sunum)
- Mustafa Karatok, **Tuğrul Yumak**, Bekir Esen, Ebru Dağdelen, Kıvanç Aydınçak, Ali Sınağ. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of tin oxide nano particles. NanoTR VII. 27 Haziran - 1 Temmuz **2011**, İstanbul. (Sözlü Sunum)
- Bekir Esen, **Tuğrul Yumak**, Ali Sınağ, Ebru Dağdelen, Kıvanç Aydınçak, Yusuf Osman Donar. Effect of Surface Modifier on the Characteristics of Hydrothermally Synthesized Nano Tin Oxide Particles. NanoTR VII. 27 Haziran - 1 Temmuz **2011**, İstanbul. (Poster Sunumu)

Mihrican Muti Erdem, Arzum Erdem, Ayfer Caliskan, Ali Sınağ, **Tugrul Yumak**. Tin Oxide Nanoparticles Modified Graphite Sensors for DNA Analysis. NanoTR VII. 27 Haziran - 1 Temmuz **2011**, İstanbul. (Poster Sunumu)

Şükran Şeker, **Tuğrul Yumak**, Ali Sınağ, Y. Murat Elçin. In Vitro Cytotoxicity of Metal Oxide Nanoparticles on Mesenchymal Stem Cells. NanoTR VII. 27 Haziran - 1 Temmuz **2011**, İstanbul. (Poster Sunumu)