

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**PORTAKAL KÜSPESİNDEN HİDROTHERMAL
YÖNTEMLE BİYOKÖMÜR ELDESİ**

Buse ATİLA

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ELİBOL

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

**Bilim Dalı Kodu: 615.01.00
Sunuş Tarihi: 26.01.2015**

**Bornova – İZMİR
2015**

Buse ATİLA tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “Portakal Küspesinden Hidrotermal Yöntemle Biyokömür Eldesi” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 26.01.2015 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri :

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Murat ELİBOL

Raportör Üye : Prof. Dr. Jale YANIK

Üye : Prof. Dr. Nuri AZBAR

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

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

26 / 01/ 2015

Buse ATİLA

ÖZET**PORTAKAL KÜSPESİNDEN HİDROTERMAL
YÖNTEMLE BİYOKÖMÜR ELDESİ****ATİLA, Buse**

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ELİBOL

Ocak, 2015, 106 sayfa

Bu çalışmada hidrotermal karbonlaştırma (HTK) yöntemi ile bir gıda endüstrisi atığı olan portakal küspesinden toprak iyileştirici olarak kullanılan “biyokömür” üretimi incelenmiştir. Bu amaçla, farklı sıcaklıklar (175, 190, 225 ve 260 °C) ve sürelerde (30, 60, 90 ve 120 dakika) portakal küspesinin karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. HTK prosesi sonunda yüksek karbon içerikli katı ürün (“biyokömür” / hidrokömür), sıvı ürün (sulu çözelti) ve az miktarlarda gaz ürün elde edilmiştir. Çalışmada hidrokömürlerin elemental bileşimi, PAH içeriği ve su tutma kapasitesi gibi özellikleri tayin edilmiştir. Ayrıca sulu çözeltideki, şeker bileşiklerinin, aldehytlerin, organik asitlerin ve fenolik bileşiklerin tayinleri, kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam organik karbon, pH ve elektriksel iletkenlik analizleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen hidrokömürlerin, C/N, O/C ve H/C oranları, pH koşulları, ağır metal analizleri ve besin içerikleri göz önüne alındığında toprak iyileştirici olarak kullanımlarının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal karbonlaştırma, portakal küspesi, hidrokömür, biyokömür

ABSTRACT**THE PRODUCTION OF BIOCHAR FROM ORANGE POMACE BY
HYDROTHERMAL METHOD**

ATİLA, Buse

MSc in Environmental Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Murat ELİBOL

January, 2015, 106 pages

In this study, orange pomace, a food industry waste, was studied by hydrothermal carbonization (HTC) method for the production of ‘‘biochar’’ which was used as a soil amendatory. For this purpose, the carbonization of orange pomace was carried out at different temperatures (175, 190, 225 and 260 °C) and at different reaction times (30, 60, 90 and 120 minutes). The products of HTC are the solid product (‘‘biochar’’/hydrochar) with high carbon content, the liquid product (aqueous solution) and in trace of gaseous product. In this study, the hydrochars were analyzed for elemental composition, PAH content and water holding capacity properties. The determinations of sugar, aldehyde, organic acid and phenolic compounds, chemical oxygen demand and total organic carbon, pH and electrical conductivity analyses of aqueous solution were carried out as well.

By considering C/N, O/C and H/C ratios of hydrochars, pH conditions, heavy metal analyses and nutrient contents, hydrochars can be convenient for soil amendment applications.

Keywords: Hydrothermal carbonization, orange pomace, hydrochar, biochar

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konumun belirlenmesinde ve tüm lisansüstü eğitimim sırasında desteklerini, değerli fikirlerini, yardımlarını hiç esirgemeyen ve önerilerini ile beni yönlendiren değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Murat ELİBOL ve de Sayın Prof. Dr. Jale YANIK'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarını Almanya'da da yürütebilme imkan ve desteğinden dolayı danışman hocalarıma ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı Başkanı Hocam Sayın Prof. Dr. Nuri AZBAR'a; tez çalışmalarına katkı sağlayacak her türlü maddi ve manevi yardım ile desteklerini esirgemeyen APECS araştırma takımına (Leibniz Institute for Agricultural Engineering – Potsdam/Almanya) ve de özellikle değerli Dr. Jan MUMME'ye her türlü fikir ve desteklerinden dolayı teşekkürleri sunarım.

Ayrıca çalışmalar konusundaki destek ve yardımlarından dolayı laboratuvar arkadaşlarım Aslı TOPTAŞ'a ve de özellikle Ezgi ERDOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım. Tüm öğrenim hayatım ve yüksek lisans çalışmaları sırasında desteğini maddi ve manevi esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Buse ATİLA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Biyokütle	3
1.2 Lignoselülozik Biyokütle Bileşenleri	4
1.2.1 Selüloz	5
1.2.2 Hemiselüloz	5
1.2.3 Lignin	6
1.2.4 Ekstraktifler	7
1.2.5 Kül	8
1.3 Biyokütle Dönüşüm Prosesleri	8
1.3.1 Kuru biyokütle dönüşüm prosesleri	11
1.3.2 Yaş biyokütle dönüşüm prosesleri.....	15
1.4 Biyokütlenin Hidrotermal Dönüşümü	18
1.4.1 Kritik altı ve kritik üstü suyun termofiziksel özellikleri	18
1.4.2 Hidrotermal sıvılaştırma (HTS)	19
1.4.3 Hidrotermal gazlaştırma	28
1.4.4 Hidrotermal karbonlaştırma (HTK).....	30
1.5 Toprak İyileştirici Olarak Biyokömür-Hidrokömür	40
1.5.1 Toprak iyileştirici olarak kullanılan Biyokömür/Hidrokömür özellikleri	43
1.6 Biyokömürün Yaşam Döngüsü Analizi (YDA) ve HTK Prosesi Ekonomik Değerlendirilmesi	44
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	49
3. MATERYAL VE YÖNTEM	54

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1 Deneylerde Kullanılan Maddeler	54
3.2 Yöntemler.....	55
3.2.1 Hidrotermal karbonlaştırma (HTK) deneyleri	55
3.2.2 Ham Fiber ve Deterjan Fiber Analizleri	57
3.2.3 Kuru madde (TS105)	60
3.2.4. Organik katılar (oTS)	60
3.2.5 Elemental analiz	61
3.2.6 Sulu çözelti analizi	61
3.2.7 pH ve elektriksel iletkenlik tayini	63
3.2.8 Polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) analizi	63
3.2.9 Su tutma kapasitesi (WHC) tayini	65
3.2.10 İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile eser elementlerin analizi	69
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	71
4.1 Elemental Analiz	71
4.2 Hidrotermal Karbonlaştırma Verimleri	74
4.3 Sulu Çözeltinin Karakterizasyonu	77
4.3.1 Fenoller, aldehitler, şekerler ve organik asitler	77
4.3.2 TOK ve KOİ içerikleri	79
4.4 pH ve Elektriksel İletkenlik	82
4.5 Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Analizi	84
4.6 Su Tutma Kapasitesi	84
4.7 Eser Elementlerin Analizi	86
4.7.1 Ağır metaller	86
4.7.2 Diğer metal analizleri	87
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR DİZİNİ	91
ÖZGEÇMİŞ	106
EKLER	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1.Selülozun yapısı (Valenzuela, 2006; Kurtuluş'tan 2010)	5
1.2.Hemiselülozun yapısı (Morf, 2001; Taşar ve Duranay'dan 2014)	6
1.3.Ligninin yapısı (Morf, 2001; Taşar ve Duranay'dan 2014)	7
1.4.Düşük nem içeriğine sahip biyokütlenin dönüşüm ve kullanım seçenekleri (Knezevic'den 2009)	9
1.5.Yaş biyokütlenin dönüşüm ve kullanım seçenekleri (Knezevic'den 2009) ...	10
1.6.Farklı HTD seçenekleri (Knezevic'den 2009)	17
1.7.Suyun 24 MPa basınç altında sıcaklıkla değişen fiziksel özellikleri (Kritzer and Dinjus'dan 2001)	19
1.8.Kritik altı suda homojen ve heterojen ortamlarda selüloz bozunmasının reaksiyon mekanizması (Crocker'den 2010)	22
1.9 Selüloz hidrolizinin temel mekanizması (Gülbay'dan 2009)	23
1.10.Süperkritik suda homojen ve heterojen ortamlarda lignin bozunmasının reaksiyon mekanizması (Crocker'den 2010)	25
1.11.Heksozlardan oksijen atomlarının koparılması ile oluşan temsili C ₆ - hidrokarbonlarının normal kaynama noktalarının etanolün normal kaynama noktası ile karşılaştırılması. Bileşikler sırasıyla: 2,5-dimetilfuran (DMF) (1); D- fruktoz (2); 5-(hidroksimetil) furfural (HMF) (3); 2,5-dihidrometilfuran (4); 2- metil-5-hidroksimetilfuran (5); 2-metilfuran (6); furfural alkol (7); 2,5- dihidroksimetiltetrahidrofuran (8) ve 2,5-dimetiltetrahidrofuran (9) (Tekin et al.'dan 2014)	27
1.12.HMF'in karbonhidratlardan üretimi ve pahalı kimyasallara ileri türevlendirilmesi (Tekin et al.'dan 2014)	28
1.13.HMF'nin dehidrasyon ürünleri (Kruster 1990; Aydınçak'tan, 2012)	34
1.14.Şekerlerden HMF oluşumunun halkalı ve düz zincirli ara ürünler üzerinden yürüyen mekanizması (Kruster 1990; Aydınçak'tan, 2012)	35
1.15.Falco ve arkadaşları tarafından önerilen mekanizmanın şematik gösterimi (Falco et al.'dan 2011)	36
1.16.D-glukozun HTK prosesi reaksiyon mekanizması (Kubo'dan 2011)	37

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.17.D-glukozun HMF'e dehidrasyonunun yaygın mekanizması (Kubo'dan 2011).....	37
1.18.Polifuran yapısının önerilen mekanizması (Kubo'dan 2011)	38
1.19.Sevilla ve Fuertes tarafından önerilen mekanizmanın şematik gösterimi (Sevilla and Fuertes'ten 2009)	39
3.1.HTK reaktörü, Parr Instrument Company (USA).....	56
3.2.Soxhlet ekstraktör cihazı ve Rotary buharlaştırıcısı	65
3.3.Toprak numunesi ve hidrokömürlerin bulunduğu cam şişe ve krozeler	68
4.1.Hidrokömür karbon içeriği üzerine a) Sıcaklığın b)Deney süresinin etkisi.....	72
4.2.HTK ile elde edilen hidrokömürlerin verimleri	76
4.3.Süzüntü TOK değerleri	80
4.4.Süzüntü KOİ değerleri	81
4.5.Toprak numunesi ve hidrokömürlerin su tutma kapasitesi	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Farklı piroliz durumlarında odundan elde edilen tipik ürünler (kuru odun bazında) (IEA'dan 2014)	14
3.1 Portakal küspe bileşenleri, % ağırlıkça (kuru baz üzerinden)	54
3.2 Portakal küspesinin bazı özellikleri ve elemental bileşimi	55
3.3 HTK deney planı	57
3.4 Sulu çözelti analizi için HPLC cihazı parametreleri	61
3.5 PAH analizi için HPLC cihazı parametreleri	65
3.6 Toprak numunesinin kuru madde ve CHNS özellikleri	65
3.7 Toprak numunesinin eser element özellikleri	66
3.8 Yaş madde toprak ve hidrokömür miktarı ile bunların karışım miktarlarının kuru madde ve yaş maddedeki miktarları	67
3.9 ICP-OES cihazı ve analizde kullanılan diğer cihaz özellikleri.....	69
3.10 Plazma kurulumu	70
4.1 Elemental analiz sonuçları, % ağırlıkça (kuru bazda)	72
4.2 Süzüntülerdeki şeker, organik asit, aldehit ve fenol analiz sonuçları.....	78
4.3 Süzüntü pH ve elektriksel iletkenlik (Eİ) değerleri	83
4.4 Ağır metal analizleri	86
4.5 Diğer metal analizleri	87
Ek 1. HTK yöntemi ile elde edilen hidrokömürlerin karbon içerikleri (% ağırlıkça, kuru bazda)	
Ek 2. HTK yöntemi ile elde edilen hidrokömürlerin verimleri (% ağırlıkça, kuru bazda)	
Ek 3. HTK yöntemi ile elde edilen süzüntülerin TOK değerleri (mg/L)	
Ek 4. HTK yöntemi ile elde edilen süzüntülerin KOİ değerleri (mg O ₂ /L)	
Ek 5. HTK yöntemi ile elde edilen hidrokömürler ile toprak numunesinin su tutma kapasitesi (%)	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
<i>EJ</i>	Egzajoule
<i>kJ</i>	Kilojoule
<i>MJ</i>	Megajoule
μm	Mikrometre
<i>mm</i>	Milimetre
<i>nm</i>	Nanometre
<i>mg</i>	Miligram
<i>g</i>	Gram
<i>kg</i>	Kilogram
<i>ml</i>	Mililitre
<i>L</i>	Litre
<i>K</i>	Kelvin
<i>cm</i>	Santimetre
<i>N</i>	Normalite
<i>sn.</i>	Saniye
<i>dk.</i>	Dakika
<i>sa.</i>	Saat
<i>MPa</i>	Megapaskal
<i>psi</i>	Pounds per Square Inch (Libre-inç Kare)
<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
<i>rpm</i>	Revolutions per Minute (Dakikada Devir Sayısı)
<i>W</i>	Watt
μS	Mikrosiemens
<i>ms</i>	Milisiemens
<u>Kısaltmalar</u>	
OP	Orange Pomace (Portakal Küşpesi)
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
IBI	International Biochar Initiative
EIA	Energy Information Administration
UHT	Ultra-High Temperature

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

AOAC	Association of Official Analytical Chemists
HF	Ham Fiber
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs und Forschungsanstalten (Alman Tarımsal Araştırma ve Araştırma Kurumları Derneği)
¹³ C-NMR	Nuclear Magnetic Resonance
GHG	Greenhouse Gas
IEA	International Energy Agency
<u>Kısaltmalar</u>	
PCB	Polychlorinated Biphenyl
PCDF	Polychlorinated Dibenzofuran
CHP	Combined Heat and Power
WP	Wood Pelletizing
HHV	Higher Heating Value (Üst Isı Değeri)
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
UV	Ultraviolet
TOC	Total Organic Carbon
FM	Fresh Matter (Yaş Madde)
TS	Trocken Substanz (Kuru Madde)
oTS	Organischer Trocken Substanz (Organik Kuru Madde)
Nmin	Mineral Nitrojen
PTFE	Polytetrafluoro Ethylene
WHC	Water Holding Capacity
TAGEM	Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü

1.GİRİŞ

Yaşamın sürdürülebilmesi için gerekli temel ihtiyaçlardan biri olan enerji birçok alanda kullanılmaktadır. Ancak enerji kaynaklarının tüketimi, çevresel problemleri de beraberinde getirmektedir (Şenpınar ve Gençoğlu, 2006).

Dünyanın artan nüfusu ile gelişen sanayi ve teknolojisi enerji gereksinimini her geçen gün artırmakta, enerjinin gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde “sürdürülebilirlik” endişesi ile önemli bir sorun arz etmesine sebep olmaktadır.

Dünyada enerji ihtiyacı her yıl yaklaşık olarak %4-5 oranında artarken, son 100 yılda enerji tüketim miktarı ise yaklaşık olarak 17 kat artmıştır. Dünyanın toplam enerji tüketimi yılda yaklaşık olarak 524 EJ olarak tahmin edilmiştir. 2020 yılında bu enerji tüketiminin %27 ve 2040 yılında ise %65 oranında artacağı tahmin edilmektedir (British, 2013; EIA, 2013). Bu durumda geçmişten günümüze kadar dünyanın enerji ihtiyacının karşılanmasında yoğun bir kullanım alanına sahip olan petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil enerji kaynaklarının yakın gelecekte ihtiyaçları karşılayamayacağı öngörülmektedir. Örneğin kömürün 113, doğal gazın 55,1 ve petrol rezervlerinin ise 53,3 yıl içinde tükeneceği ve ihtiyacı karşılamayacağı yönünde tahminler yürütülmektedir (BP Statistical Review of World Energy, 2014). Fosil yakıtların hızla tükenirken çevreye ve doğal yaşama onarılmaz zararlar verdiği göz önünde bulundurulduğunda fosil yakıt rezervleri yerine temiz enerji kaynaklarına yönelmesi zorunluluk olarak karşımıza çıkmaktadır (Karayılmazlar vd., 2011; Görez ve Alkan, 2005).

Fosil yakıt kullanımı ile ortaya çıkan sera gazlarının, özellikle karbondioksit gazının atmosferdeki miktarının artarak sera gazlarının bileşimi ve yoğunluğunu değiştirmesi, atmosferin ısı geçirgenliği özelliğini engelleyerek küresel ısınma dolayısıyla da iklim değişikliği üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. Ayrıca fosil yakıt kullanımı sonucu dünyanın ortalama sıcaklığı son bin yılın en yüksek değerlerine ulaşırken hava kirliliği yoğunlaşmış ve sel, fırtına gibi doğal felaketler de gözle görülür şekilde artmıştır. Ayrıca kısa zamanda önlem alınmaması durumunda sıcaklığın bu şekilde hızla artması sonucu 2020 yılında buzulların

erimesi ve bunun sonucunda birçok şehrin sular altında kalması durumu gerçekleşecektir (Karakaya ve Mercan, 2013; Uskan, 2009).

Günümüzü ve gelecek nesilleri olumsuz yönde etkileyen ve etkileyecek fosil kaynaklar yerine yenilenebilir enerji kaynakları kullanılmalıdır. Yenilenebilir enerji, yeryüzünde ve doğada çoğunlukla herhangi bir üretim sürecine ihtiyaç duymadan temin edilebilen, fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında sera etkisine neden olan CO₂ emisyonu daha az bir seviyede gerçekleşen, çevreye zararları ve etkisi daha az olan, sürekli olarak yenilenen ve kullanılmaya hazır olarak doğada var olan, hidrolik, rüzgâr, güneş, jeotermal, biyokütle, biyogaz, dalga, akıntı enerjisi ve gel-git, hidrojen gibi enerji kaynaklarını ifade etmektedir (İrkıçatal Oğuz, 2014).

Biyokütle enerjisi ise biyokütleden elde edilebilir olması, enerji kaynağı olarak kullanıldığında iklim ve çevre korunmasına katkı sağlaması; ısı ve elektrik üretimi ile katı, sıvı ve gaz yakıt olarak kullanılabilmesi nedeniyle önemlidir (Topal ve Topal Arslan, 2012).

Dünyada en büyük enerji kaynakları arasında dördüncü sırada yer alan biyokütle enerjisi, birçok gelişmiş ülke tarafından çevresel, ekonomik ve sosyal açıdan olumlu özellikleri nedeniyle geleceğin enerjisi durumunda görülmektedir.

Biyokütle biyohidrojen, biyogaz ve sentetik gaz (sentez gazı) olarak adlandırılan gaz biyoyakıtlara; odun kömürü, biyokömür, biyopelet, biyobriket olarak adlandırılan katı biyoyakıtlara ve de biyoetanol, biyodizel, biyometanol, biyodimetiler, biyoetiltersiyerbutiler ve bitkisel yağlar olarak anılan sıvı biyoyakıtlara çevrilerek fosil yakıtlar yerine kullanılabilir (Adıgüzel, 2011).

Gıda endüstrisinde kullanılan, üretim oranı ve besin değeri yüksek olan tahıl ürünlerinin biyokütle enerji kaynağı olarak da kullanılabilmesi mümkün iken gıda değeri olmayan ve başka alanlarda verimli bir kullanım olanağı bulunmayan biyokütle kaynaklarının (bitkilerin değerlendirilmeyen sap, koçan, dal gibi parçaları, kullanılmayan otsu bitkiler, sucul bitkiler vb.) biyoyakıt üretiminde öncelikli tercih edilmesi önem arz etmektedir. Bu amaçla lignoselülozik hammaddelerden termokimyasal, biyokimyasal ve fizikokimyasal ileri teknik prosesleri kullanılarak üretilen ikinci nesil biyoyakıtlar kullanılmalıdır. İkinci nesil biyoyakıtların 2020 yılında yakıt piyasasında önemli bir yere sahip olacakları öngörülmektedir (Burak, 2012).

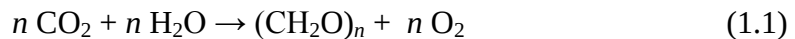
Hidrotermal karbonlaştırma olarak adlandırılan yaş biyokütleden basınç ve ısı etkisi kullanılarak biyokömür elde edilmesi prosesi gittikçe yaygınlaşan kendini kanıtlamış bir yöntemdir. Bu yöntemin ikinci nesil biyoyakıt üretiminde kullanılması önem arz etmektedir.

1.1 Biyokütle

Biyokütle, yeşil bitkilerin karbondioksit ve su kullanarak güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen organik madde kaynakları olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle hem enerji hem de kimyasal hammadde üretimi için uygun olan; fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında daha az karbondioksit emisyonuna sebep olan tek çevre dostu yenilenebilir enerji kaynağıdır (Wannapeera et al., 2011; Lee et al., 2013).

Biyokütle enerji kaynakları, ana bileşenleri karbonhidrat bileşikler olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm organik maddeleri içerir. Biyokütle enerjisi kültür bitkileri, çayır, mera ve enerji bitkilerinin yetiştirildiği tarımsal alanlarda, klasik orman alanları ile enerji elde etmek amacıyla yetiştirilen ormanlık alanlarda, alg ve yosun gibi canlıların yetiştiği sucul ekosistemlerde; bitki kalıntıları ve hayvan atıkları ile organik içerikli evsel, kentsel ve endüstriyel atık/atıksular ile biyolojik arıtma çamurlarından elde edilebilmektedir (Koçar, 2014).

Biyokütlenin fotosentez ile oluşumu sırasında atmosferik karbon su ile birleşerek biyokütle içerisindeki selüloz, nişasta ya da hemiselüloz olan polimer formundaki karbonhidrata katılır (1.1). Biyokütle yaklaşık olarak %75 karbonhidrat polimerinden oluşmaktadır. Fotosentez sırasında tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijen de atmosfere verilirken, oluşan biyokütlenin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise daha önce biyokütle oluşumu sırasında atmosferden alınmış olduğu için biyokütleden enerji üretimi sırasında çevre karbondioksit salınımı açısından korunmuş olmaktadır (Topal ve Arslan, 2008).



Biyokütle, birlikte biyokütlenin %60-90'ını oluşturan selüloz ve hemiselüloz bileşenleri dışında diğer bir poliaromatik bileşen olan ligninden oluşmaktadır (Adıgüzel, 2011; Huber et al., 2006).

Biyokütle geleneksel olarak hayvan yiyeceği, besin, elyaf ve yapı malzemeleri olarak kullanılmak üzere hasatlanır ya da büyüme alanlarında doğal ayrışmaya bırakılır. Ayrışmaya uğrayan biyokütle ya da hasatlanan ve işlenen biyokütle atıkları bertaraf edilir ise fosil yakıtlar gibi uzun bir süre sonrasında kısmen geri kazanılabilir. Biyokütlenin enerji içeriği biyokütlenin toplanıp yakılması ile değişirken biyokütlenin yakılması yerine ayrıca alternatif olarak biyokütle ve biyokütlenin işlenmesi ve tüketimi sonucunda oluşan atıklar eğer uygun dönüşüm prosesleri var ise sentetik organik yakıtlara dönüştürülebilmektedir. Biyokütle proses esnasında tüketilmeden yüksek enerjili organik ürünlerin devamlı kaynağını oluştururken karbon bağlama aracı olarak da iki yönlü bir etki gösterebilmektedir (Sharma et al., 2014).

1.2 Lignoselülozik Biyokütle Bileşenleri

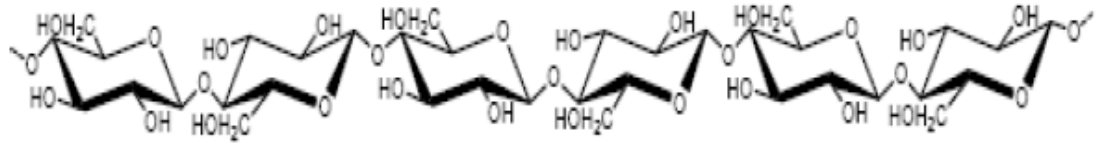
Lignoselülozik biyokütle başlıca selüloz ve hemiselüloz polisakkaritlerinden oluşan gıda olarak tüketilmeye uygun olmayan bitki materyallerinden oluşmaktadır. Biyokütlenin diğer bileşeni ise bitkiye yapısal sağlamlık kazandıran fenolik bir polimer olan lignindir.

Lignoselülozik biyoküteller yapısal bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve ligninin özelliğine göre çeşitlilik göstermektedir. Genel olarak biyokütle ağırlıkça % 40-80 selüloz, % 15-30 hemiselüloz ve % 10-25 lignin içeriğine sahiptir. Ayrıca ekstraktifler, kül, üronik asitler ve proteinler ile daha az miktarlarda trigliserid, alkaloid, pigment, reçine, sterol, terpen, tepenoid ve parafinlerden oluşabilmektedir (Sluiter et al., 2010; Huber et al., 2006).

1.2.1 Selüloz

Selüloz bitki hücre duvarının yapısına katılan, bitkilerde en fazla bulunan ve en basit yapıya sahip olan bir polisakkarittir (Eriksson et al., 1990; Kurtuluş'tan, 2010).

Selüloz, D-glukozun β -1,4 bağları ile bağlanması sonucu oluşmaktadır (Şekil 1.1). Polimerizasyon derecesi, n ile gösterilmektedir, bin ile on binler arasında değişmekte olup selüloz molekülünün büyüklüğünü belirlemektedir. Molekül formülü $(C_6H_{12}O_6)_n$ ile gösterilmektedir. Selülozun aktif bozunma sıcaklığı 300 °C'tir. Selülozun toplam hidrolizi sonucu monosakkarit D-glukoz, kısmi hidrolizi sonucu selobiyoz (glikoz dimer), selotriyoz (glikoz trimer), selotetriyoz (glikoz tetramer) ve n 'in 5 ile 10 arasında değiştiği polisakkaritler oluşmaktadır (Asian Biomass Handbook, 2014).



Şekil 1.1 Selülozun yapısı (Valenzuela, 2006; Kurtuluş'tan, 2010)

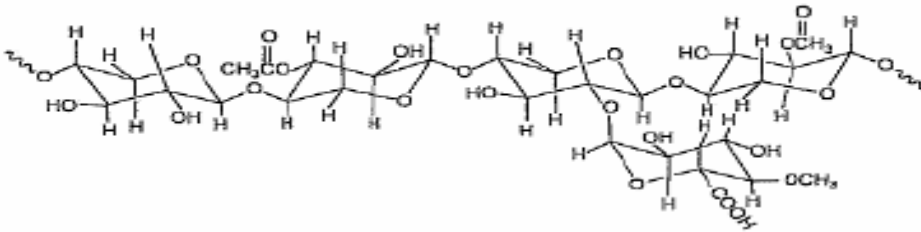
Selüloz, hidrojen bağları ve Van Der Waals etkileşimleri sonucunda kristal bir yapıya sahip olmaktadır ve asit ve bazlara karşı büyük bir direnç göstermektedir. Ayrıca gerilmeye karşı dayanıklılığı nedeni ile bitki hücrelerinin ozmotik basınca dayanabilmelerini sağlar. Selüloz doğada tek başına bulunmaz ve hemiselüloz, pektin ve proteinlerin dahil olduğu diğer polimer matriksine gömülmüş halde bulunmaktadır (Adıgüzel, 2011; Kurtuluş, 2010).

1.2.2 Hemiselüloz

Lignoselülozik biyokütlenin diğer bir bileşeni hemiselüloz, yapısında beş karbonlu şekerler (D-ksiloz ve L- arabioz) ve altı karbonlu şekerler (D-galaktoz,

D-glukoz ve D-mannoz) ile üronik asit, 4-O metil glukronik asit ve galakturonik asit bulundurmaktadır.

Hemiselüloz, selüloz gibi homojen değil amorf yapıya sahip bir polimerdir ve su içinde çözünabilmektedir (Şekil 1.2).



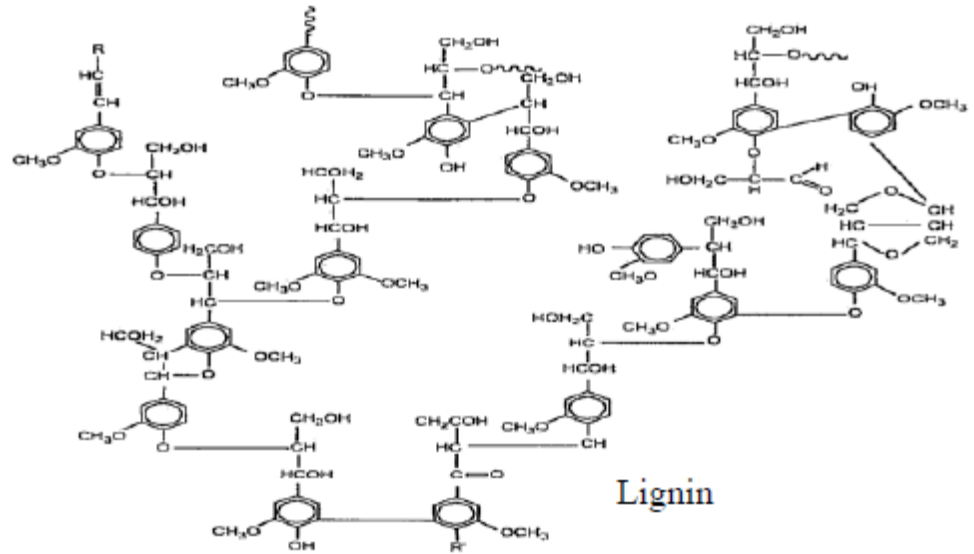
Şekil 1.2 Hemiselülozun yapısı (Morf, 2001; Taşar ve Duranay'dan 2014)

Isıya karşı en hassas olan yapı olan hemiselülozun aktif bozunma sıcaklığı 200-260 °C olarak belirtilmiştir. Öncelikle polimerik yapı çözünabilen bileşenler içinde bozunur ve daha sonra monomerler ileri bozunmaya uğrayarak uçucu ürünlere dönüşür. Bu reaksiyonlar sonucu selülozun bozunmasından elde edilenler ile karşılaştırıldığında daha fazla gaz, daha az miktarda ise asetik asit, formik asit ve furfural türevleri içeren tar ve kömür oluşur.

Çoğu biyokütlenin hemiselüloz içeriğinde β -D- ksilopiranoz birimlerinin 1,4 bağlı homopolimerik zincirlerini içeren ksilan bulunmaktadır. Sert odunlarda bol miktarda ksilan, yumuşak odunlarda ise glukomannan içeren hemiselülozlar bulunmaktadır (Adıgüzel, 2011; Taşar ve Duranay, 2014).

1.2.3 Lignin

Lignin fenilpropan türü gruplar, koniferil veya bunların türevlerini içeren üç boyutlu polifenik bir polimerdir. Üç boyutlu karmaşık yapısı mikroorganizmalar ve kimyasallar tarafından kolayca bozunmadığı için yapıya mekanik dayanıklılık ve koruma sağlamaktadır (Şekil 1.3). Ayrıca hücre duvarını hidrofobikleştirir. Lignin, selüloz ve hemiselüloza göre daha yüksek sıcaklıkta (280–500 °C arasında) bozunmaya uğramaktadır. Bunun sonucunda kömür oluşumu daha fazladır.



Şekil 1.3 Ligninin yapısı (Morf, 2001; Taşar ve Duranay'dan 2014)

Odunsu biyokütlelerde lignin orta lamelde, primer ve sekonder hücre duvarında bulunmaktadır. Ligninin biyosentezi kumeril, koniferil ve sinapil alkol öncüleri ile başlamaktadır. Bu öncülerin bitki türüne bağlı olarak bitki hücre duvarındaki ligninin içinde bulunma oranları değişiklik göstermektedir. Yumuşak odunda koniferil alkol ve eser miktarda da p-kumaril alkol içeren lignin bulunmaktadır. Sert odunda ise hem koniferil hem de sinapil alkol eser miktarda da p-kumaril alkol içeren lignine rastlanmaktadır. Çimenlerde ise en fazla koniferil alkol ve diğer alkolli içeren lignin bulunmaktadır (Asian Biomass Handbook, 2014; Taşar ve Duranay, 2014; Adıgüzel, 2011).

1.2.4 Ekstraktifler

Lignoselülozik biyokütle selüloz, hemiselüloz ve lignin yapılarının dışında biyokütlenin renk, koku gibi karakteristik özelliğini belirleyen ve uygun çözücüler (polar çözücüler için; su, metil klorür ve alkol; apolar çözücüler için; toluen ve hekzan) kullanılarak biyokütleden ekstrakte edilebilen bileşiklerdir. Ekstraktifler yağlar, parafin, alkolooidler, proteinler, fenolik yapılar, basit şekerler, zamlar, reçineler, nişasta, glikozidler, sabun ve eser miktarda petrol içermektedir. Örneğin

ekstraktifler, şeker kamışından sükroz ve mısır tanelerinden amiloz içerebilir (Taşar ve Duranay, 2014; Huber et al., 2006).

1.2.5 Kül

Biyokütle organik bileşenlerin yanında kül gibi eser miktardaki inorganik bileşenlerden de oluşmaktadır. Biyokütlenin kül içeriğinde başlıca Ca, K, P, Mg, Si, Al, Fe ve Na gibi metal elementleri (çoğunlukla metal oksitleri ve karbonatları) bulunmaktadır. Element ve içerikleri hammadde türüne göre değişmektedir. Bu inorganik mineraller biyokütlenin termokimyasal dönüşüm proseslerinde kataliz olarak görev yapabilmektedirler (Asian Biomass Handbook, 2014; Pala, 2013).

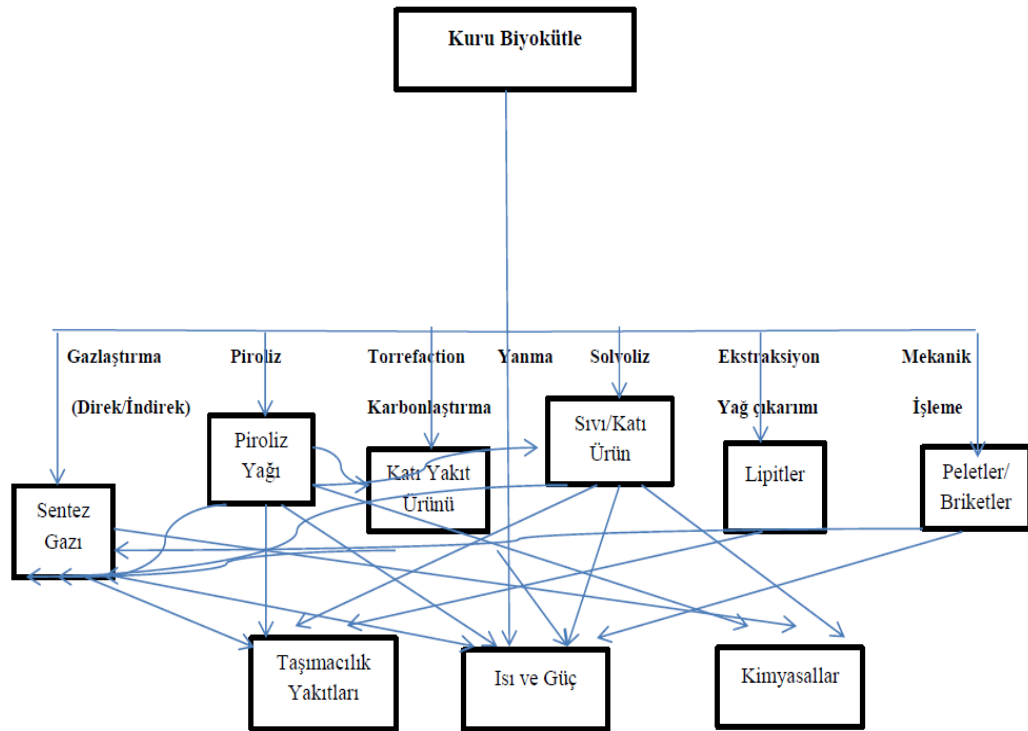
1.3 Biyokütle Dönüşüm Prosesleri

Biyokütle dönüşüm prosesleri hem yaş hem de kuru hammaddeler için uygulanmakta ve de geliştirilmekte olan proseslerdir. Kanalizasyon atıksuları, şeker çözeltileri, alg süspansiyonları, biyokütle işlenmesi sonucu oluşan ya da biyorafinerilerden gelen atıksular ve hayvan gübreleri yaş hammadde kaynaklarını oluştururken; ağırlıkça %30 'dan az nem içeriğine sahip olan kuru hammadde kaynakları ise odun, saman ve güneşte kurumuş diğer atıklardan oluşmaktadır. En etkili ya da ekonomik bir proses olmadığı için yaş biyokütlenin kurutulması her zaman tercih edilmemektedir.

Biyokütle dönüşüm prosesleri amacı; atık biyokütleyi enerji yönünden zengin yararlı ürünlere dönüştürebilmektir. Dönüşüm prosesinin seçimi biyokütlenin kalitesine, tipine, istenilen enerjiye ve kullanılacak gereçlere, çevresel standartlara, ekonomik koşullara ve projenin spesifik faktörlerine bağlıdır (Knezevic, 2009; Kurtuluş, 2010).

Biyokütlelerin üretim yerlerine yakın olunduğunda mekanik işleme ve sıkıştırma verimli olabilmektedir. Örneğin yağ bakımından zengin tohumlardan yağ çıkarma işlemi kaynağına yakın yerde gerçekleştirilebilmektedir. Kuru biyokütle için, yanmadan ayrı olarak, yağ gibi madde, kömür ve gaz üretimi için

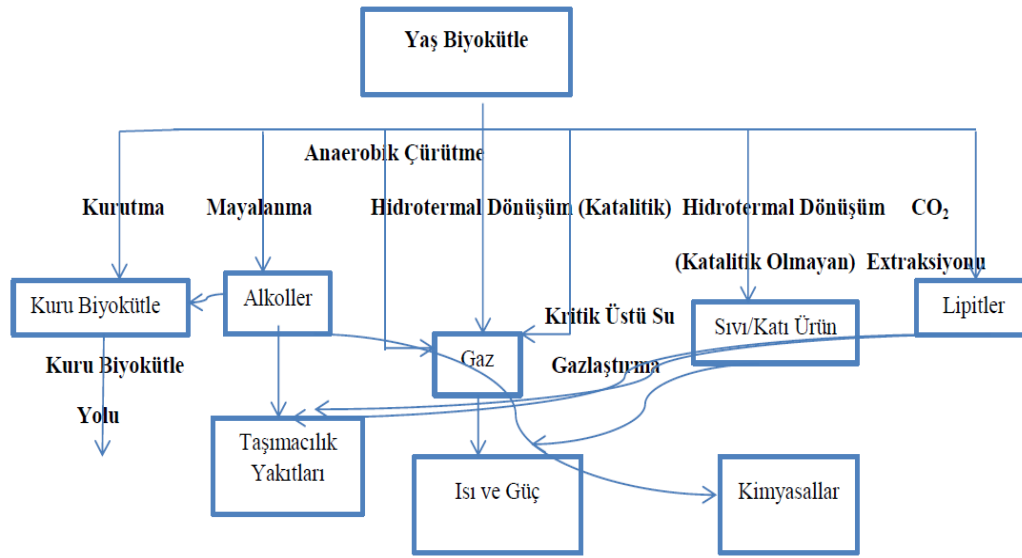
hızlı veya yavaş piroliz uygulanabilir. Ayrıca sentetik yakıt üretimi ile için yakıt gazı ya da sentez gazına gazlaştırma prosesi uygulanabilen bir işlemdir. Ek olarak, organik çözücüler kullanılarak solvoliz işlemi de uygulanabilmektedir (Knezevic, 2009). Ön işleme, ara ve nihai dönüşüm proseslerinin farklı kombinasyonları ile biyokütle taşımacılık yakıtlarına, ısı ve güç üretiminde yararlanılmak üzere ve kimyasal maddelere, yerel koşullar ve/veya ekonomiye göre dönüştürülebilmektedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Düşük nem içeriğine sahip biyokütlenin dönüşüm ve kullanım seçenekleri (Knezevic'den 2009)

Hızlı piroliz prosesinde biyokütle yaklaşık olarak 500 °C'ye hızlı bir şekilde ısıtılır ve oluşan buharlar sıvı ürün (biyokütlenin ağırlıkça %70'ine kadar) üretmek için çabucak basınç uygulanır. Bu sıvı ürün stabilize edildikten sonra ileri işleme için saklanabilir ve taşınabilir. Sıvı ürün % ± 40-50 oksijen içermektedir. Yan ürün olarak üretilen yakıt gazı ve kömür, prosese enerji sağlamak için kullanılabilir (Bridgwater, 1999; Reza, 2011).

Yaş biyokütle biyolojik yollarla (anaerobik çürütme ile metanca zengin gaza ya da mayalanma ile alkollere) geliştirilmiş yakıtlara dönüştürülebilmektedir (Şekil 1.5). Geleneksel olarak bu biyolojik yollar biyokütlenin belirli karbonhidrat oranlarına göre sınırlandırılmıştır. Bununla birlikte ikinci nesil dönüşüm prosesleri olarak adlandırılan geniş anlamda lignoselülozik biyokütleyi hedef alan enzimler ve ön işleme seçenekleri geliştirilmektedir.



Şekil 1.5 Yaş biyokütlenin dönüşüm ve kullanım seçenekleri (Knezevic'den 2009)

Biyolojik dönüşüm prosesleri daha fazla zaman aldığı için, yaş biyokütlenin sıvı, gaz ve katılara dönüşümü için hidrotermal dönüşüm tercih edilebilmektedir. Hidrotermal dönüşüm yüksek nem içerikli hammaddeleri en az oranda katı artık bırakan sıvı yakıtlara dönüştürebilir ve diğer proseslerden daha az enerji gerektirir. Biyokütlenin organik bileşenleri, gaz yan ürünleri ile birlikte biyokütlenin kendisinden daha fazla enerjiye sahip olan hidrofobik sıvıya dönüştürülür. Yüksek sıcaklık ve basınç altında yoğunluk, çözünübilirlik, polarite ve dielektrik sabiti değişimlerine bağlı olarak reaksiyon için en uygun ortamı sıcak basınçlı su, kritik altı ve kritik üstü, oluşturmaktadır. Bu ortamda biyokütle bileşenleri, depolimerizasyon ve polimerizasyon reaksiyonları serileri ile dönüştürülmektedir (Jena, 2011). Sıcak basınçlı sudan ayrı olarak diğer çözücüler de biyokütle dönüşümü için kullanılmaktadır.

Kuru ve yaş biyokütle dönüşüm prosesleri birleştirilebilir. Bunun sonucunda nihai ürün eldesi için birbirine bağlı geniş ölçüde termokimyasal biyokütle dönüşümleri olasıdır ve biyorafinelerinde kullanılabilir. Hidrotermal dönüşüm, ara enerji taşıyıcıları üretmek için gazlaştırma ve deoksijenasyon ilk dönüşüm basamaklarında uygulanabilir ya da besin, hayvan yemi veya kimyasallara dönüşümü için biyokütle dönüşüm proseslerinden oluşan atıkların geliştirilmesi için kullanılabilir (Knezevic, 2009; Reza, 2011).

1.3.1 Kuru biyokütle dönüşüm prosesleri

1.3.1.1 Yanma

Biyokütle yanma prosesi birbirini izleyen heterojen ve homojen reaksiyonlardan oluşan kompleks bir prosestir. Kurutma, buharsızlaştırma, gazlaştırma, kömür yanması ve gaz faz oksidasyonu ana proses basamaklarından oluşmaktadır. Her bir reaksiyon için gerekli zaman yakıt hacmi ve özelliklerine, sıcaklığa ve yanma koşullarına göre değişmektedir.

Yanma, su içerikleri en fazla %60 olan biyokütle hammaddelerine uygulanabilir. C, H ve O'ın dışında yakıt bileşenleri kirlilik, tortu, korozyon ve kül oluşumuna sebep oldukları için istenmemektedir. Yerli biyokütlerde en ilgili bileşenler parçacık emisyonlarına sebep olan NO_x kaynağı olarak nitrojen ve kül bileşenleri (örneğin KCl kaynağı olarak K ve Cl) sayılabilir. Yerli odun düşük kül ve nitrojen içeriği sebebiyle yanma için en uygun biyoyakıttır. Saman, miscanthus, dallı darı vb. otsu biyokütle NO_x emisyonları ve parçacıklara, artan küle, korozyona ve tortuya sebep olan N, S, K, Cl vb. daha fazla içerir. Odun evsel ısıtmada kullanılmaktadır. Ayrıca kentsel atık odun ve tahrip edilen odun için de bu geçerlidir. Böylesine kirlenmiş biyokütlenin yanması sonucu ağır metaller ve klor bileşikler gibi zehirleyici kirleticiler meydana geldiği için yanma tesislerinde bu kirleticileri azaltmak için baca gazı temizlemesini verimli bir şekilde kesinlikle yapılmalıdır (Nussbaumer, 2003).

1.3.1.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma prosesi organik maddelerin katı haldeki yakıtı yanabilir gaz karışımına (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , vb) dönüştürülme işlemi olarak tanımlanmaktadır. Organik maddelerin gazlaştırılmasında yaklaşık 500 °C sıcaklığa kadar olan süreç piroliz safhası olup burada; karbon, gaz (kalorifik değeri 20 MJ/m³'e kadar çıkabilen) ve katran elde edilir. Isıtma 800 °C ve üstü sıcaklığa ulaşıldığında karbon su buharıyla tepkimeye girer ve CO ve H_2 üretilir.

Gazlaştırıcı sistemi bir gazlaştırıcı ünite, temizleme sistemi ve enerji dönüşüm sisteminden (yakma veya içten yanmalı motor) oluşur. Gazlaştırıcıda üretilen yanabilir gazlarda homojen bir karışım yoktur ve zamana bağlı olarak da gazın fiziksel ve kimyasal özellikleri (bileşimi, enerji miktarı, kirliliği) değişebilir.

Hammaddedeki değişken oksijen oranına bağlı olarak gazlaştırma işlemi için ilave oksijen girdisi gerekemeyebilir. Gazlaştırma, ilave oksijen yokluğunda piroliz yoluyla doğrudan hissedilebilir ısı eklenmesi ile ya da gazlaştırmanın ihtiyacı olan enerjiyi sağlamak için ekzotermik oksidasyon reaksiyonları kullanılarak oksijenin direk eklenmesi kanalıyla gerçekleştirilebilmektedir. Her iki durumda da buhar halindeki su, su-gaz değişim reaksiyonu ile ilave hidrojen üretimini artırmak için eklenebilir.

Gazlaştırma prosesinde önemli olan biyokütlenin nem oranının %30'u geçmemesidir. Nem oranı arttıkça gazın kalorifik değeri düşmektedir. Ayrıca hacimsel olarak yanabilir gaz olan CO miktarı düşerken CO_2 miktarı da artmaktadır.

Bitkisel atıklar yakılırsa kısmi yanmada kalori değeri 4500-6000 KJ/m³ olan gaz üretilir. Gazlaştırıcının içindeki kor halinde bulunan maddeye su buharı püskürtülürse kalorifik değeri 10MJ/m³ olan ve CO ve H_2 'den oluşan su gazı elde edilir.

Kömür ve biyokütlenin gazlaştırılması sonucu elde edilen yanabilir gaz karışımı, benzin ve dizel yakıtı gibi içten yanmalı motorlarda kullanılabilir.

Biyokütleden üretilen bu gaz, benzin ve motorin ile karşılaştırıldığında ucuz ve güvenilir bir yakıt olduğu görülmesine karşılık uzun bir süre motorlarda kullanılmamıştır. Gazlaştırma sonucunda oluşan gaz yakıt ısıtma, endüstriyel uygulamalar, elektrik üretimi ve sıvı yakıt üretimi için kullanılabilir.

Yaş biyokütleleri (havyan gübresi ve yeşil odun) gazlaştırma olası iken fazla nemi gidermek için gerekli enerji pahalı olabilir; bu yüzden gazlaştırmadan önce biyokütlenin kurutulması gerekmektedir (Bain and Broer, 2011; Pala'dan 2013).

1.3.1.3 Piroliz

Organik maddelerin oksijensiz ortamda termal parçalanmaya tabi tutulması piroliz adını almaktadır. Ayrıca piroliz yanma ve gazlaştırmadan ilk basamağını oluşturur ve pirolizin devamında ilk ürünlerin tam ve kısmi oksidasyonu gerçekleşir.

Oksijensiz ortamda 500-600 °C' a kadar yapılan ısıtmada; gaz bileşenleri, uçucu yoğunlaşabilir maddeler, mangal kömürü ve kül açığa çıkar. Yüksek sıcaklıkta ise gaz bileşenleri ve odun gazı oluşur. Piroliz sürecinde, oksijensiz ortamda karmaşık organik moleküller 400-600 °C sıcaklık bölgesinde parçalanarak yanabilir, yanamayan gazlar, katran ve zift açığa çıkar (Akdağ, 2007).

Daha düşük sıcaklıklar ve daha uzun buhar alıkonma süreleri kömür oluşumu için en uygunken, yüksek sıcaklık ve daha uzun alıkonma sürelerinde biyokütlenin gaza dönüşümünü artırır. Ve orta derece sıcaklıklar (500 °C ve civarı) ve kısa buhar alıkonma süreleri ise maksimum sıvı üretimi için uygundur. Katı, sıvı ve gaz ürünlerin üretiminde proses parametrelerine göre miktarları farklılık gösterebilir (Brigdwat, 1999). Farklı piroliz durumlarında odundan elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin miktarları Çizelge 1.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1 Farklı piroliz durumlarında odundan elde edilen tipik ürünler (kuru odun bazında) (IEA'dan 2014)

Durum	Koşullar	Sıvı	Kömür	Gaz
Hızlı	~500°C, kısa sıcak buhar alıkonma süresi ~1 sn	75%	12%	13%
Orta	~500°C, sıcak buhar alıkonma süresi ~10-30 sn	50%	25%	25%
Yavaş - Torrefaction	~290°C, katı alıkonma süresi ~30 dk	-	82%	18%
Yavaş - Karbonlaştırma	~400°C, uzun buhar alıkonma süresi sa -> günler	30%	35%	35%
Gazlaştırma	~800°C	5%	10%	85%

Sıvı ürünler taşınabilir ve depolanabilir, enerji ve kimyasal üretimi için ya da enerji taşıyıcı olarak kullanılabilir; bu yüzden sıvı üretimi için özellikle hızlı piroliz önem taşımaktadır. Yaş biyokütlelerin kurutulması enerji gerektirse de piroliz uygulanmadan önce biyokütle kurutulmalıdır.

1.3.1.4 Torrefaction

Torrefaction prosesi inert ya da indirgenmiş bir ortamda (0,1 MPa), 30 dakika ile daha fazla reaksiyon sürelerinde biyokütlenin ısıtılma tabi tutulduğu dönüşüm proseslerinden biridir. Piroliz ile benzer olup pirolizde uygulanan sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve 'ılıman piroliz' olarak da adlandırılabilir. Torrefaction proses sıcaklıkları genel olarak 200-320 °C arasında değişir (Wisconsin Grasslands Bioenergy Network, 2014).

Torrefaction prosesinin biyokütlenin fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimi yönünden kalitesini artırma amacıyla kullanılması önem kazanmaktadır.

Torrefaction prosesi sonunda elde edilen ürünler, kahverengi/koyu renkli katı (biyokömür); daha çok su, asetik asit ve diğer oksijen vericiler içeren yoğunlaşabilir sıvı ve CO₂, CO ve az miktarda metan içeren yoğunlaşamayan gazlardır. Elde edilen katı ürün biyokütlenin ağırlıkça %60-80'ini oluşturmaktadır. Ayrıca yakıt değeri ise biyokütlenin %70-90 arasındadır. Torrefaction prosesi sonunda oluşan katı ürün daha düşük nem içeriğine, daha az kütleyle, daha yüksek üst ısı değerine ve enerji yoğunluğuna sahip olup kolayca

ufalanabilir ve orijinal biyokütleye göre daha hidrofobiktir. Torrefaction esnasında duman üreten bileşikler ve diğer uçucular giderilir. Oluşan gazların içeriği ise hammadde türüne ve torrefaction proses koşullarına, sıcaklık ile alıkonma süresine bağlıdır.

Torrefaction prosesinin dezavantajlarından biri ise reaksiyondan önce biyokütlenin kurutulması için enerji gerekliliğidir. Eğer biyokütle %30'dan daha fazla su içeriğine sahipse biyokütlenin kurutulması için torrefaction sonunda açığa çıkan enerjiden daha fazla enerji verilmesi gerekmektedir (Tumuluru et al., 2011; Reza, 2011).

1.3.2 Yaş biyokütle dönüşüm prosesleri

1.3.2.1 Mayalanma

Mayalanma prosesi şeker mahsulleri (örneğin; şeker kamışı, şeker pancarı) ile nişasta mahsullerinden (örneğin; mısır, buğday) etanol üretimi için çeşitli ülkelerde büyük ölçüde ticari amaçla kullanılmaktadır.

Mayalanma prosesinde biyokütle önce öğütülür ve nişasta enzimler yardımı ile şekerlere dönüştürülür. Şekerler de maya ile etanole dönüştürülür. Etanolün damıtma ile saflaştırılması enerji gerektiren bir aşamadır ve her bir kuru mısır tonu için 450 litre etanol üretilmektedir. Mayalanma sonucunda oluşan katı artıklar büyükbaş hayvan yemi olarak kullanılabilir ve şeker kamışından elde edilen etanol sonucunda oluşan küspe ise kazanlar için ya da sonraki gazlaştırma için kullanılabilir (McKendry, 2002).

Lignoselülozik biyokütlenin dönüşümü daha karmaşıktır. Daha uzun polisakkarit zincirlerine sahip biyokütle, şekerlerin elde edilip etanole mayalanmasından önce asidik ya da enzimatik hidrolize ihtiyaç duyar. Selülozik maddelerin besin, yakıt ve kimyasal olarak kullanılabilen şekerlere dönüşümü için enzimatik hidroliz doğal ve uygun bir metottur (Küçük ve Demirbaş, 1997). Lignoselülozik biyokütlelerin mayalanması sonucu oluşan etanol, biyoetanol olarak adlandırılır.

1.3.2.2 Anaerobik çürütme

Anaerobik çürütme oksijensiz ortamda mikroorganizmalar kullanılarak organik maddenin parçalanması prosesidir. Bu proses mahsul artıkları, gıda kalıntıları ve gübrelerden (insan ve hayvan dışkısı) metan ve karbon içeriği zengin biyogaz üretimi için kullanılmaktadır. Anaerobik çürütme çoğu zaman atıksu arıtımında ve katı atık sahalarında oluşan emisyonları azaltmak için kullanılır.

Anaerobik çürütme birçok aşamadan oluşan bir prosestir. Önce karbonhidratlar başka bakteriler tarafından sindirilebilir formlara dönüştürülmek için bakteriler tarafından hidroliz ile parçalanır. Oluşan şekerleri ve aminoasitleri diğer bakteriler CO_2 , H_2 , NH_3 ve organik asitlere dönüştürür. Son olarak diğer bakteriler bu ürünleri CH_4 ve CO_2 'ye dönüştürmeye devam eder. Bu proseste kullanılan karışık bakteri kültürleri büyümeleri için optimum sıcaklık aralıklarında karakterize edilirler. Bu bakteri kültürleri 0-60 °C geniş sıcaklık aralıklarında çürütücülerin aktif olabilmelerini sağlamaktadır. Koşullar uygun olduğunda bakteri biyokütle hammaddesinin %90'ını enerji kaynağı olarak kullanılan biyogaza (yaklaşık %55 metan içeren) dönüştürebilir.

Çürütme prosesinden sonra arta kalan katı artıklar (digestate) gübreleme (toksisite ve büyüme engelleyici faktörler dikkate alınarak), hayvan altlarına yataklama ve lif levha gibi düşük dereceli yapı ürünleri için kullanılabilir (Wisconsin Grasslands Bioenergy Network, 2014).

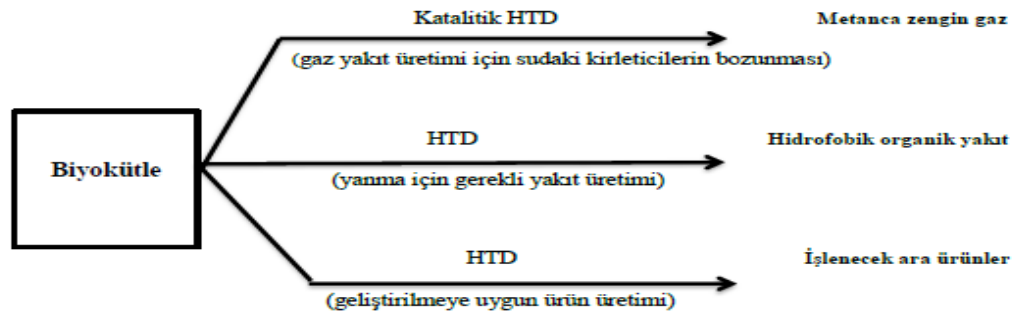
1.3.2.3 Hidrotermal dönüşüm (HTD)

Hidrotermal dönüşüm prosesi yaş biyokütlenin ve atıksuların dönüşümü için kritik altı ve kritik üstü suyun kullanıldığı termokimyasal bir prosestir. Yüksek-sıcaklık suyu, suyun kritik sıcaklığı ve basıncı altında olan sıvı fazdaki suyu belirtmektedir (374 °C, 221 bar). Bu basınç ve sıcaklıkta su, büyük ölçüde sıkıştırılabilir akışkan haline gelir ve süperkritik su adını alır. Hidrotermal prosesin biyokütle için avantajı sıcak suyun çözücü, reaktant ve hatta katalizör veya katalizör öncüsü olarak görev yapabilmesidir. Sıcak su ayrıca çeşitli reaksiyonlar için iyi bir reaksiyon ortamı olabilmektedir. Örneğin, genellikle asit

ya da bazılarla katalize olan reaksiyonları kolaylaştıran kritik altı koşullarında iyon üretimini artırabilir (Pala, 2013).

Lignin, selüloz gibi biyokütle bileşenleri ortam koşullarında suda çözünmez; ama kritik altı ya da süperkritik suda kolayca çözünbilmektedir. Biyokütlenin su içinde sıcaklığı artırıldığında gerçekleşen ilk reaksiyon selülozun glikoza hidrolizi olup bu reaksiyon kuru biyokütlenin termokimyasal dönüşümü ile hidrotermal dönüşümün belirleyici farkıdır. Sulu çözelti içinde hidroliz, ısı ve kütle transferi ile sınırlanmayan homojen reaksiyonlara sebep olur. Ligninin ana ürünü fenole parçalanması için de aynı durum geçerlidir (Kruse et al., 2013).

HTD prosesleri çeşitli amaçlar ile farklı ürünlerin üretimi için kullanılabilir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6 Farklı HTD seçenekleri (Knezevic'den 2009)

Hidrotermal dönüşüm prosesinde hammadde basınçlı ortamda 330-370 °C arasında istenilen sıcaklığa ısıtılır. Bu esnada su basınç regülasyonu ile sıvı fazdadır. Proses sonunda hidrofobik organik katı faz, yağ, içerisinde çözülmüş organik bileşikler olan sulu faz ve başlıca CO₂ içeren gaz faz oluşur.

Hidrotermal dönüşüm ürünleri direk yanma yakıtları olarak kullanılabilir. Proses sonunda oluşan biyo hampetrol (biocrude) olarak adlandırılan hidrofobik organik ürünler sudan kolayca ayrılabilir ve kazanlar ve fırınlarda direk yakıt

olarak yakılabilir. Ayrıca bu ürünler polar organik çözücülerle ekstrakte edilebilir. Geliştirilmeye uygun ara ürünler ise ulaşım yakıtlarında kullanılabilir.

Çevre ıslahı ve/veya sudaki organiklerden enerji geri kazanımı için katalitik HTD kullanılabilir. Böylece organik atıksular tamamıyla metanca zengin gaza dönüştürülebilir (Knezevic, 2009).

Hidrotermal proses yaş biyokütle için birçok avantaja sahiptir. Bu prosesin en önemli avantajı ise hammaddenin susuzlaştırılması ve kurutulması problemlerinin üstesinden gelebilmesidir.

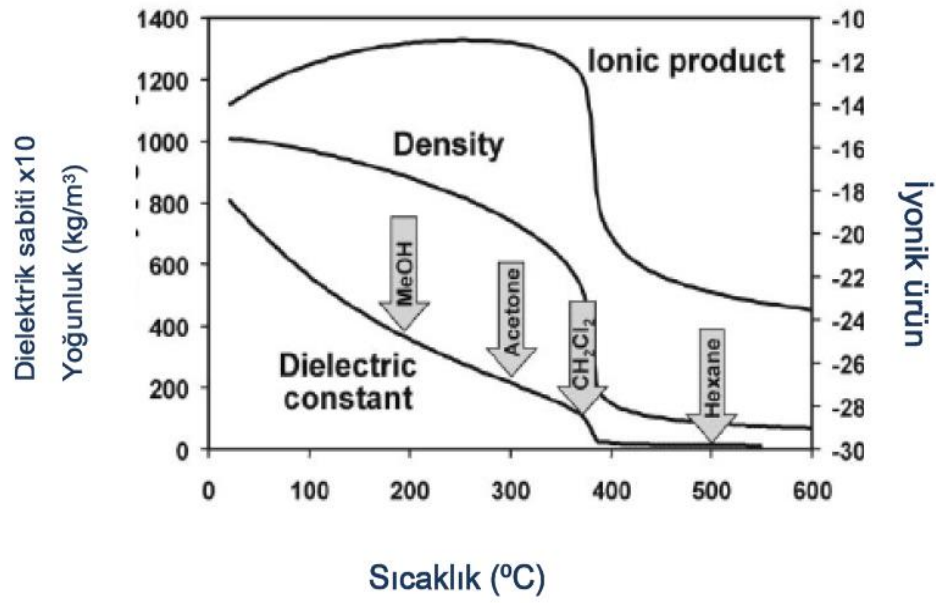
1.4 Biyokütlenin Hidrotermal Dönüşümü

1.4.1 Kritik altı ve kritik üstü suyun termofiziksel özellikleri

Suyun kritik noktası 374 °C ve 22,1 MPa'dır (Şekil 1.7). Kritik noktasının altındaki sıvı su kritik altı ve üstündeki de süperkritik su adını alır. Su, ortam koşullarında (25°C ve 0,1 MPa) bile dielektrik noktası ve yoğunluğu dolayısıyla farklı bileşikler içinde iyi bir çözünürlük gösterir.

Isı uygulanması ile suyun H-bağı güçsüzleşmeye başlar ve suyun asidik hidronyum iyonları (H_3O^+) ve bazik hidroksil iyonlarına (OH^-) çözünmesi gerçekleşir. Kritik nokta civarında her bir maddenin hidrojen bağlarının sayısız yapısı büyük ölçüde değişir. Suda ise hidrojen bağları kritik nokta yakınında kırılır ve su zincir yapılı ayrılmış kümeler dönüşür. Gerçekte suyun dielektrik sabiti kritik nokta yakınında büyük ölçüde azalır ve bu sabit dinamik viskozitede değişikliğe sebep olur ve aynı zamanda suyun öz-difüzyon katsayısını artırır.

Süperkritik su, ortam sıcaklığında davrandığında farklı olarak sıvının yoğunluk ve gazın taşınım özelliklerine sahiptir. H_2 gibi gaz yakıtların üretimi için kullanılır. Suyun iyonik ürünü basınca bağlı olarak 227 ve 327 °C sıcaklıklar arasında en yüksek değerine ulaşır. Bu sıcaklık aralığında iyonik ürün ortam sıcaklığında olduğundan daha büyüktür. Hem kritik altı hem de süperkritik su PCB ve PCDF gibi zararlı atıkların parçalanması için kullanılır (Kambo, 2014).



Şekil 1.7 Suyun 24 MPa basınç altında sıcaklıkla değişen fiziksel özellikleri (Kritzer and Dinjus'dan 2001)

Suyun viskozite, iyonik ürün, yoğunluk ve ısı kapasitesi gibi termofiziksel özellikleri süperkritik bölgede sıcaklık ya da basınçtaki küçük bir değişimle büyük ölçüde değişebilmektedir. 200°C'de suyun dielektrik davranışı ortam sıcaklığındaki metanol ile, 300 °C'deki su aseton ile, 370 °C'deki su metilen klorür ve de 500° C'deki su ise heksan ile benzer davranış göstermektedir (Kritzer and Dinjus, 2001; Reza'dan, 2011).

1.4.2 Hidrotermal sıvılaştırma (HTS)

Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılması (HTS) sıcak, sıkıştırılmış su ortamında yeterli bir sürede biyokütlenin sıvı yakıtlara dönüşümü prosesidir. Bu proseste katı biyopolimerik yapı başlıca sıvı bileşenlere parçalanır. Tipik hidrotermal koşullar 250-375 °C ile 4-22 MPa'dır. Proseste katalizlerin (örneğin bazik tuzlar, metaller), indirgeyici gazların (örneğin H₂ ve CO) ve yardımcı çözücülerin (örneğin aseton, gliserol, geri kazanılmış biyoyakıt) ürün verimi ve bileşimi üzerine etkisi araştırılmaktadır.

Hidrotermal proseste yaş malzemeler kurutma olmadan işlenebilir ve proses için uygun su ortamı oluşturularak iyonik reaksiyon koşullarına ulaşılır. Biyopolimer yapılarındaki pirolitik mekanizmaları başlatmak için sıcaklık yeterli iken basınç da suyun sıvı fazını sağlamak için yeterli olmaktadır (Elliot et al., 2014).

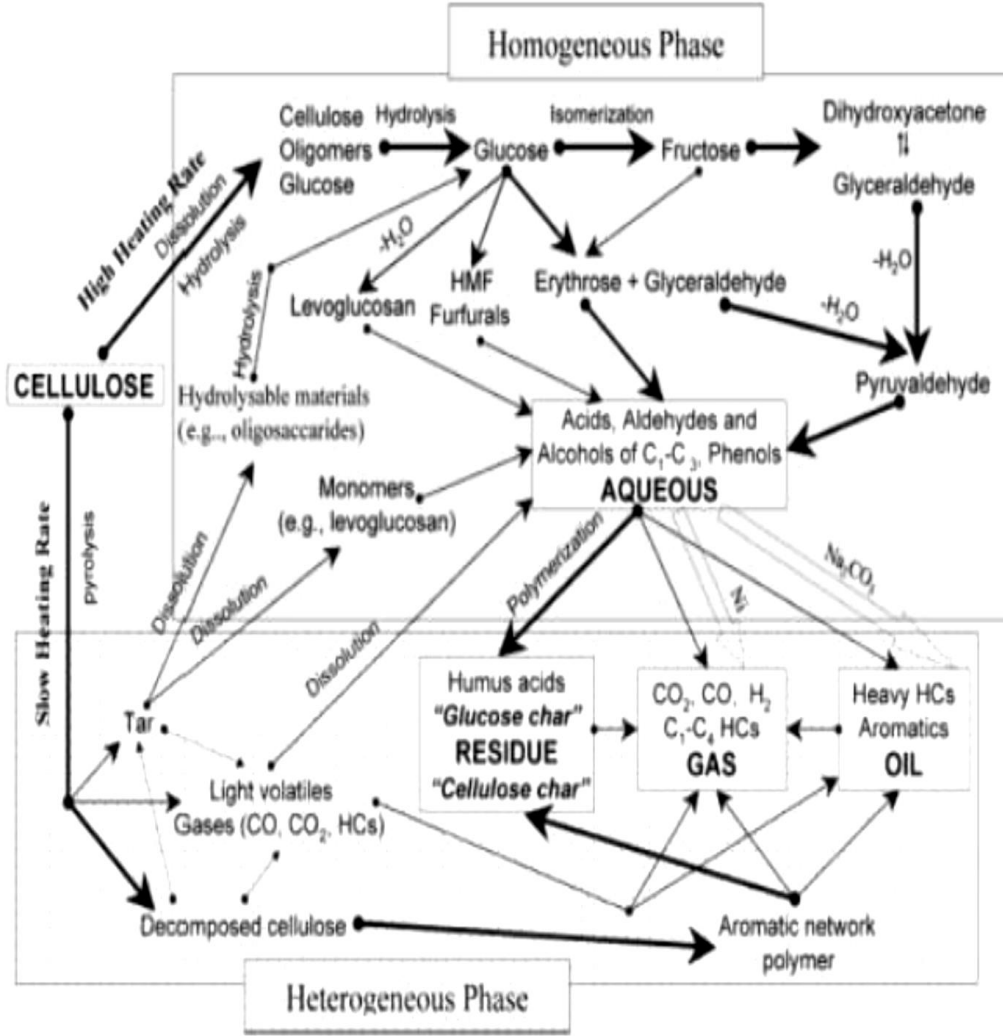
HTS prosesinde atık biyokütle, biyo-hampetrol (biocrude) denilen enerji yoğunluğu yüksek, hidrofobik sıvı yakıtlara dönüştürülür. Bu proses, yüksek nem içeriğine sahip (nem içeriği $\approx$ %80) biyokütlenin işlenmesi için uygundur. HTS prosesinde suyun buharlaşması ile oluşacak enerji kaybı engellenerek (2260 kJ/kg), sıcaklığı ve basıncı artırılır. Biyokütle makromolekülleri hızlıca hidrolizlenir, bozunur ve koşullar ortam sıcaklığı ve basıncına döndüğüne zaman kendi ayrılan biyo-hampetrol (25-45 MJ/kg) oluştururlar (Peterson et al., 2008).

HTS prosesi farklı biyokütle hammaddelerinde uygulanmıştır: zirai ve orman artıkları (arpa samanı; Zhu, Z., et al., 2014; buğday samanı; Patil et al., 2014; pirinç samanı; Huang et al., 2013; ince öğütülmüş odunsu biyokütle; Zhu, Y., et al., 2014), gübre (Xiu et al., 2010; Pham et al., 2013), kanalizasyon atıksuyu (Huang et al., 2013), ve algler (Pham et al., 2013; Vardon et al., 2012).

Hidrotermal sıvılaştırma prosesinde ana kimyasal reaksiyonlar hidroliz, piroliz, monomer ile daha küçük moleküllerin bozunması, bağ kırılması ile molekül içi ve moleküller arası yeni oluşumlar, dehidrasyon ve dekarboksillemeden oluşmaktadır. Biyokütlenin ham petrole gibi ürünlere dönüşümü sırasında biyokütlenin kompleks yapısına bağlı olarak çeşitli kompleks reaksiyonlar oluşur. Karbonhidrat, lignin, protein ve yağ yapısından oluşan biyokütle bileşenlerinin kritik altı su koşullarında bozunması farklı ürünler oluşturur. Bozunma mekanizması; polimer parçalanması (depolimerizasyon), monomerlerin parçalanması (ayrılma, dehidrasyon ve karboksilleme reaksiyonları) ve parçalanmış bileşenlerin tekrar birleşiminden oluşmaktadır.

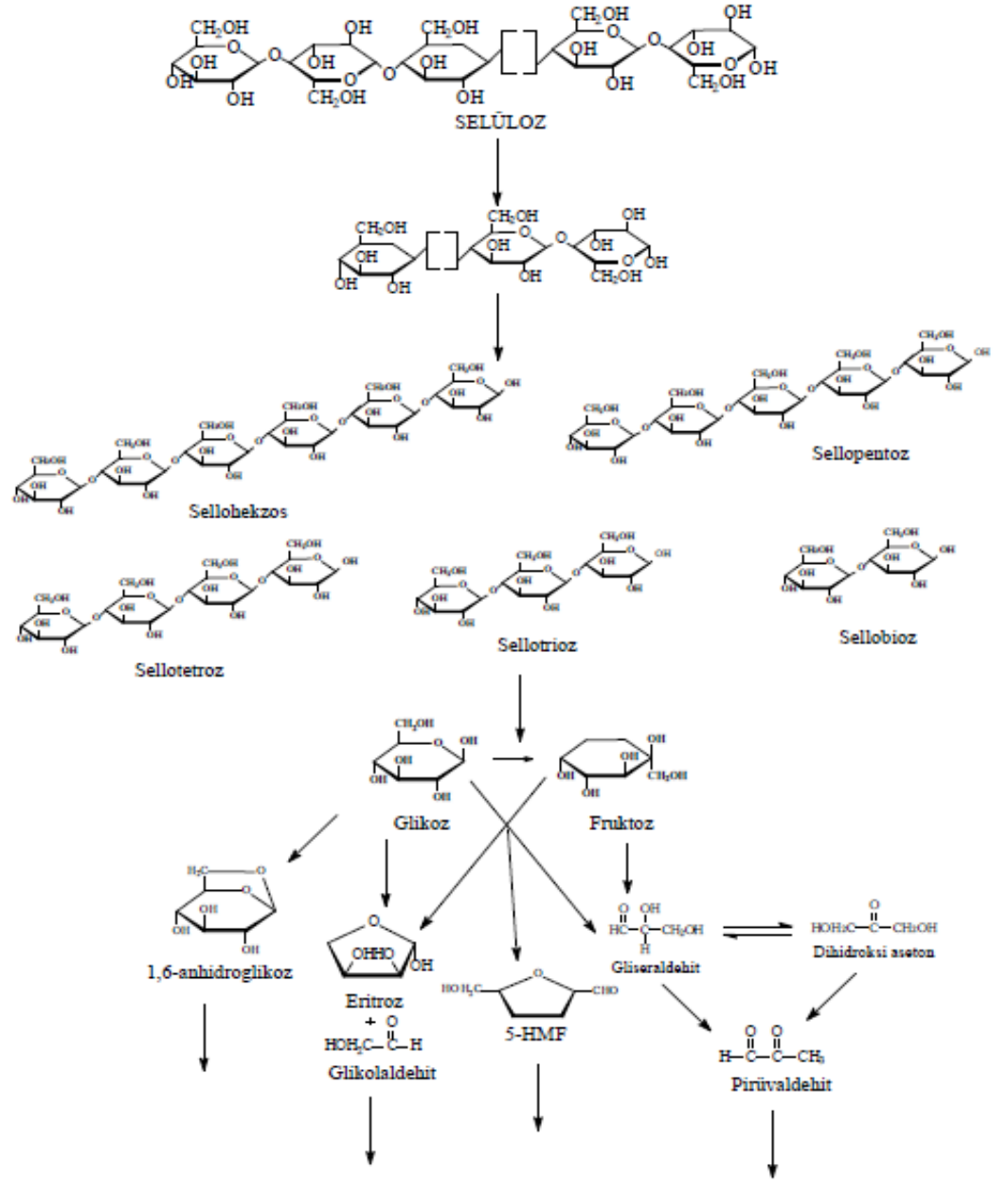
Biyokütle yapısındaki makro moleküller önce suda çözünebilen oligomerlere ve monomerlere hidroliz ile parçalanırlar. Bu oligomer ve monomerler ayrıca ileri parçalanmaya uğrayabilirler.

Literatüre göre selüloz bozunmasının (25 MPa basınç altında, 320–400 °C sıcaklıkta 0,05–10,0 saniyede selülozun %98'i dönüştürülmüştür.) ana ürünleri sulu oligomerler (sellobiyoz, sellotriyoz, sellotetroz vb.), monomerler (glukoz ve fruktoz), glukozun sulu bozunma ürünleri ve daha düşük molekül ağırlıklı asitlerden oluşmaktadır (Şekil 1.8) (Fang et al., 2004; Adschiri et al., 2000). Selüloz kritik altı suda 302 °C'de kısmi olarak çözünürken 330 °C'de tamamen çözünmektedir. Selülozun yaklaşık olarak %65'i 335 °C'de 4,8 saniyede, 354 °C'de 3,5 saniyede oligomer ve monomerlere dönüşebilmektedir (Kumar and Gupta, 2008).



Şekil 1.8 Kritik altı suda homojen ve heterojen ortamlarda selüloz bozunmasının reaksiyon mekanizması (Crocker'den 2010)

Selülozun glikoz monomerleri birbirlerine glikozit bağlarıyla bağlıdırlar. Bu bağlar güçlü molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumuna neden olmaktadır. Su, yüksek sıcaklık ve basınçta bu hidrojen bağlı yapıyı parçalar ve glikoz monomerlerinin oluşumuna sebep olur. Selülozun parçalanması sonucu glikoz ve selülozun diğer oligomerleri oluşabilir. Bu oligomerlerin bazıları da ileri hidrolize uğrayarak glikoza dönüşebilir. Hidrotermal ortamda glikozun hidrolizi çok çabuk gerçekleşir ve koşullara bağlı olarak asetik asit, asetaldehit, gliseraldehit, glikolaldehit ve furfural türevleri gibi geniş yelpazede ürün oluşabilir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9 Selüloz hidrolizinin temel mekanizması (Gülbay'dan 2009)

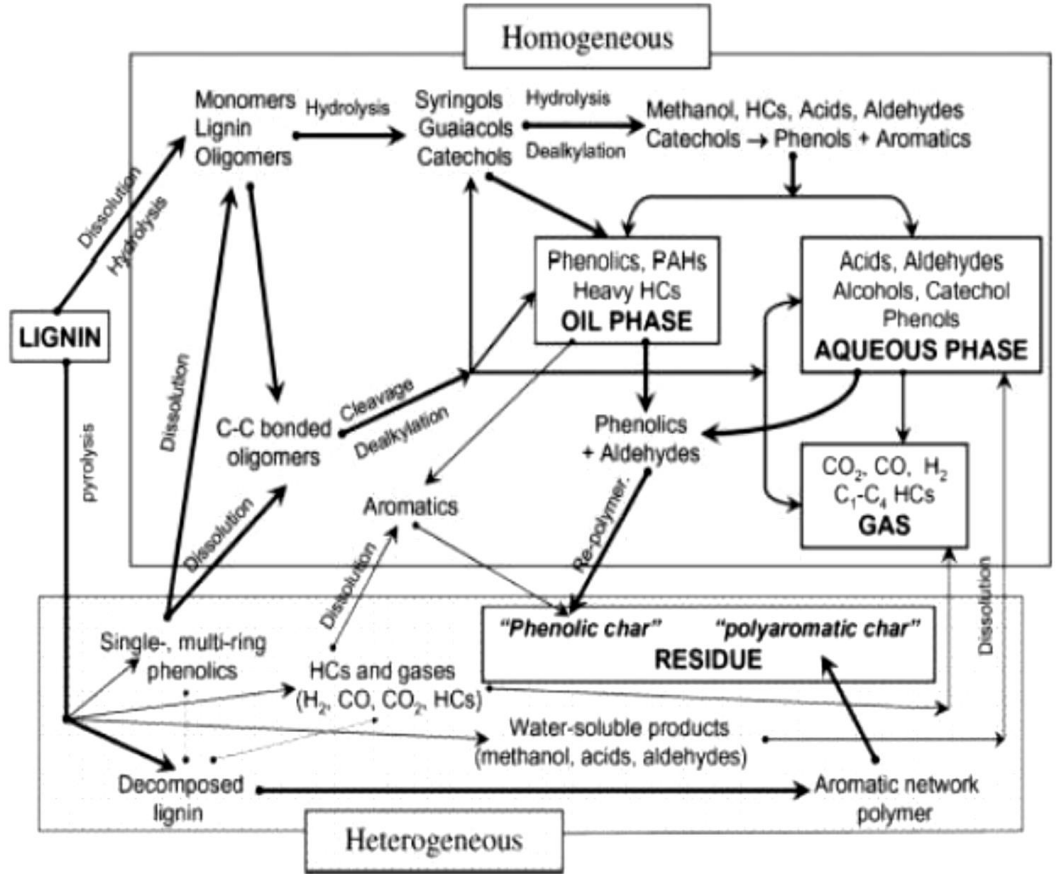
Selülozdan biyoyakıt eldesi genellikle Na_2CO_3 gibi alkali karbonat katalizlerinin varlığında ve yokluğunda incelenmiştir. Na_2CO_3 varlığında sıvı yakıt verimi artarken kömür üretimi azalmıştır. Ayrıca homojen reaksiyon koşulları (daha hızlı ısıtma hızı, kritik noktaya daha yakın sıcaklık) da sıvı yakıt verimini artırmıştır.

Hemiselüloz ksiloz, mannoz, glukoz ve galaktoz gibi şeker monomerlerinden ve ayrıca yan zincirlerden oluşmaktadır. Karmaşık yapısına bağlı olarak

hemiselüloz, selüloz gibi aynı kristal yapıya ve dayanıklılığa sahip değildir. Bu yüzden hidrolize daha yardımcıdır; 180 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda su içinde kolayca çözünebilir. Ksiloz su içinde piranoz, füranoz halkası ya da açık zincir yapısında bulunur. Ksilozun piranoz halkası halinden furfural oluşabilirken, gliseraldehit, piruvaldehit, formik asit, laktik asit ve asetol ise ksilozun açık zincir yapısından oluşabilir.

Lignin, hemiselülozdan daha düzensizdir ve molekül ağırlığı daha fazladır. Hidrotermal ortamda suyun yoğunluğu arttıkça hidroliz artar ve dolayısıyla ligninin molekül ağırlığı düşük bileşenlerine parçalanması artar. Lignin parçalanması sonucu guaiakol, metil dehydro-abietate ve etil- ve metil- fenol bileşikleri oluşur. Guaiakol katekola hidrolizlenir.

Ligninin bozunması suda çözünebilir kısımların oluşumunu sağlayan hızlı bir reaksiyon ile başlar ve bu bileşiklerin yeniden polimerleştiği ve katı artığa (örneğin fenolik kömür) yoğunlaştığı yavaş bir reaksiyon ile devam eder (Şekil 1.10).



Şekil 1.10 Süperkritik suda homojen ve heterojen ortamlarda lignin bozunmasının reaksiyon mekanizması (Crocker'den 2010)

Suyun hem çözücü hem de reaktant olarak davranışına rağmen çoğu organik bileşikler normal koşullar altında su ile etkileşmez. Ama sıcaklık 250-350 °C'ye çıktığında su molekülleri de kimyasal reaksiyonlara katıldığında bu durum değişir. Hammadde içindeki çoğu molekül, benzil aril eterler, benzonitriller, piridinkarbonitriller, benamidler ve sikloheksil fenil bileşikleri, termal bakımdan reaktif değildirler; sıcaklık 250 °C'ye yükseldiğinde reaktif olurlar. Oksijen, sülfür ve nitrojen atomlarıyla bağlanmış sikloheksil fenil bileşikleri bu sıcaklıkta fenol, tiyofenol ve anilin ile metilsiklopenten oluşturmak için parçalanabilir. Benzonitriller, piridinkarbonitriller, benamidler ve piridinkarboksamitler hızlıca amonyum karboksilatlarla hidrolizlenirler.

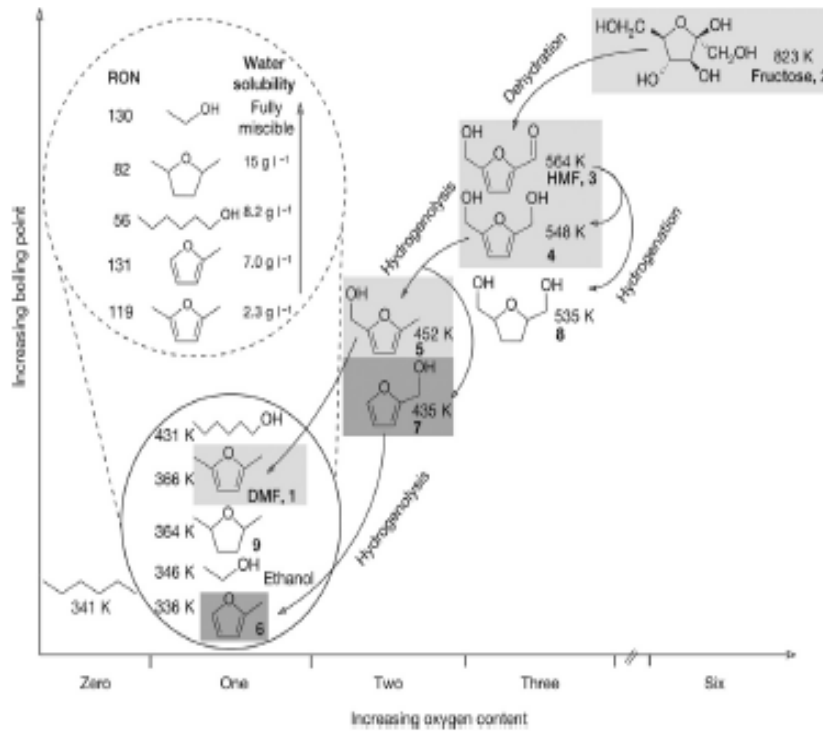
Sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi, biyokütle partiküllerinin boyutu, kataliz kullanımı ve reaksiyon ortamı gibi faktörler oluşan biyoyakıtların verim ve bileşimini etkilemektedir. Genelde 300-350 °C'lerde biyoyakıt verimi artarken

350 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda gaz ürün verimi artar. Hidrotermal sıvılaştırma ürünlerinin daha az oksijen içeriğine sahip olmalarına rağmen piroliz ile karşılaştırıldığında daha yüksek ısı değerlerine ve daha az neme sahiptirler; biyoyakıtlar ulaşım yakıtı olarak direk kullanılamazlar. Bir yakıtın ulaşımında kullanılabilmesi için yüksek enerji içeriğine, iyi bir yanıcılığa, depolanabilme özelliklerine sahip olması gerekmektedir. Biyokütlenin oksijen içeriği %40-60 arasında olup bu proses sonrasında %10-18'ekadar düşebilir; yüksek kalitedeki yakıtlar %1'den daha az oksijen içeriğine sahiptir. Oksijenli hidrokarbonlar aynı molekül ağırlığına sahip diğer hidrokarbonlarla karşılaştırıldığında daha az enerji içeriğine ve daha yüksek erime, kaynama noktalarına ve daha yüksek viskoziteye sahiptir (Beckman et al., 1985). Biyokütle oksijeninin önemli miktarı dehidrasyon ya da dekarboksilleme reaksiyonları ile giderilir. Reaksiyon ortamında fazla su var ise, dehidrasyon reaksiyonları genelde yüksek sıcaklık ve basınçlardaki hidrotermal ortamda oluşur. Dehidrasyon reaksiyonları katalizlerle (örneğin H_2SO_4) hızlandırılır. Dekarboksilleme reaksiyonları biyoküte oksijenini kalorifik değeri olmayan CO_2 olarak giderir. Bu reaksiyonlar H/C oranını artırarak daha kaliteli yakıtların oluşumuna sebep olur.

Hidrotermal proses sonunda oluşan biyoyakıtlar geliştirilebilir ve benzin yada dizel yerine kullanılabilir. Biyoyakıtlardan daha yüksek kalitede sıvı yakıt eldesi için örneğin ayırma, ekstraksiyon ya da çözücü ekleme gibi fiziksel, kimyasal ya da katalitik yollar kullanılmaktadır. Hidrodeoksijenasyon heterojen bir kataliz varlığında yüksek basınç H_2 altında 300-600° C'de yürütülen bir biyoyakıt geliştirme metodudur. Bu metotta biyoyakıt içindeki oksijen H_2 ile su ve doymuş C-C bağları oluşturmak için reaksiyona girer. Ve böylece yakıtın kararlılığı ve enerji içeriği artar.

Literatürde Román-Leshkov (2007) bir çalışmasında (Şekil 1.11) biyolojik temelli sıvı yakıt olan 2,5-dimetilfuran üretimi üzerinde durmuştur. Fruktozdan elde edilen 2,5-dimetilfuran sentezinden elde edilen ürünlerin kaynama noktaları ve oksijen içeriklerindeki değişimler Şekil 1.11'de gösterilmiştir. Bu çalışmanın ilk aşamasında, 5-(hidroksi metil) furfural (HMF), fruktozun asit katalizli dehidrasyonundan elde edilmiştir. HMF'in normal kaynama noktası çok yüksek olduğundan, ulaşım yakıtı olarak kullanılamaz. Bakır-rutenyum (CuRu) katalizi

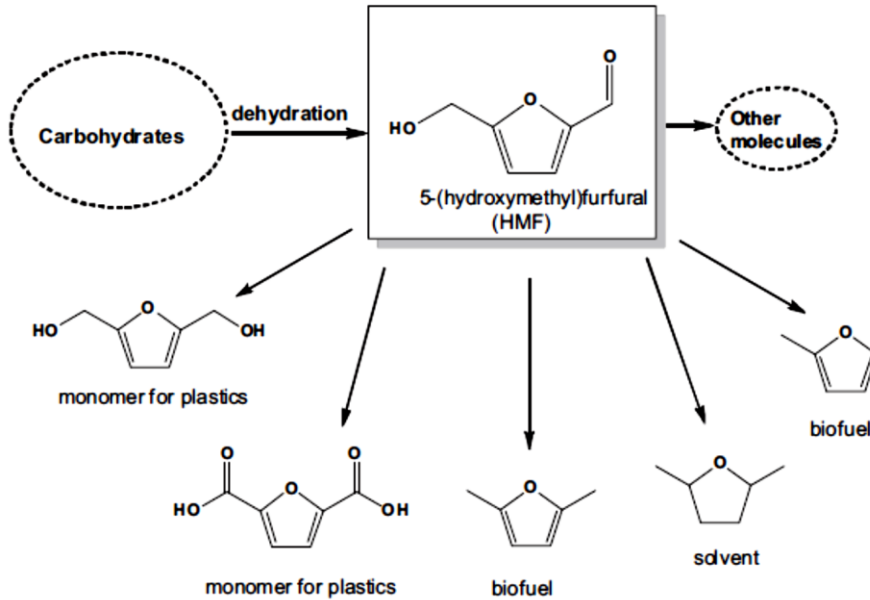
varlığında C-O bağlarının hidrojenoliziyle HMF 2,5-dimetilfurana dönüştürülmüştür. Dehidrasyon reaksiyonları 180 °C’de ve kendiliğinden oluşan buhar basıncı altında yürütülürken hidrojenoliz reaksiyonları 220 °C’de ve H₂ başlangıç basıncında (6,8 bar) yürütülmüştür. Fruktozdan 5 oksijen atomunun koparılması ile 2,5-dimetilfuranın oluşumu yüksek enerji yoğunluğu (30 kJ/cm³) sağlar ve kaynama noktasını sıvı yakıtlar için uygun bir değere düşürür; suda çözünürlüğün en düşük değere düşmesini sağlar.



Şekil 1.11 Heksozlardan oksijen atomlarının koparılması ile oluşan temsili C₆-hidrokarbonlarının normal kaynama noktalarının etanolün normal kaynama noktası ile karşılaştırılması. Bileşikler sırasıyla: 2,5-dimetilfuran (DMF) (1); D-fruktoz (2); 5-(hidroksimetil) furfural (HMF) (3); 2,5-dihidrometilfuran (4); 2-metil-5-hidroksimetilfuran (5); 2-metilfuran (6); furfural alkol (7); 2,5-dihidroksimetiltetrahidrofuran (8) ve 2,5-dimetiltetrahidrofuran (9) (Tekin et al.’dan 2014)

Karbonhidratların hidrotermal sıvılaştırılması ile elde edilen ürünlerden biri olan HMF sadece biyoyakıtların üretiminde kullanılan dimetilfuran gibi bileşiklerin oluşumu için değil, ayrıca levülinik asit, 2,5-furandikarboksilik asit, 2,5-diformilfuran, dihidroksimetilfuran ve 5-hidroksil-4-keto-2-pentenoik asit gibi pahalı bileşiklerin oluşumu için de kullanılmaktadır (Şekil 1.12).

Hidrotermal sıvılaştırma prosesini özetlemek gerekirse; sıvılaştırma için kullanılan hammaddelerin çoğu lignoselülozik biyokütlelerden, su içindeki biyokütlelerden (mikro ve makro algler), ve atıklardan (hayvan dışkısı ve insan atığı) oluşmaktadır. Biyoyakıt verimleri hammadde bileşimine bağlıdır; özellikle daha yüksek yağ ve protein miktarlarına sahip olanlar biyoyakıt verimini artırır. Biyoyakıt verimi sıcaklığın 350 °C'ye ulaşması ile artmaktadır, yüksek sıcaklıklarda daha çok gaz ürün oluşumundan dolayı bu sıcaklıktan sonra inişe geçmektedir. Na₂CO₃ gibi alkali tuzları biyoyakıt üretimini artırmakta ve kritik altı sıcaklıklarda artık oluşumunu azaltmaktadır. Biyoyakıttaki N içeriği hammaddenin N bileşimine bağlıdır; biyoyakıt geliştirilmesi ve NO_x emisyonları için engel oluşturabilir (Tekin et al., 2014; Pala, 2013).



Şekil 1.12 HMF'in karbonhidratlardan üretimi ve pahalı kimyasallara ileri türevlendirilmesi (Tekin et al.'dan 2014)

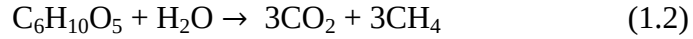
1.4.3 Hidrotermal gazlaştırma

Sıkıştırılmış sıcak su içinde, reaksiyon sıcaklık aralıklarına bağlı olarak gazlaştırma prosesine iki farklı yaklaşım bulunmaktadır: Düşük sıcaklık katalitik gazlaştırmada 350-500 °C'de hammadde katalizör yardımı ile metanca zengin gaz oluşumu için gazlaştırılır. Yüksek sıcaklık süperkritik gazlaştırma ise 500-800

°C’lerde katalizör varlığında ya da yokluğunda gerçekleşir ve bu proseste öncelikli olarak hidrojen üretilir (Yusman, 2007).

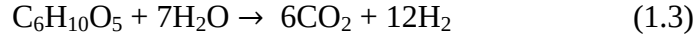
Hidrotermal gazlaştırma yaş biyokütlenin geleneksel gazlaştırma prosesinden farklı olarak birçok avantaja sahiptir ve yaş organik maddeleri biyometanlaşma proseslerinde (örneğin anaerobik çürütme) olduğu gibi daha hızlı olarak yakıt gazlarına dönüştürür. Ayrıca bu proses oldukça verimli ve ekonomik açıdan çekici bir biyokütle ve atık değerlendirme teknolojisidir. Son zamanlarda, atık biyokütlenin (%20 katı gübre ya da odun) sentetik doğalgaza düşük sıcaklık hidrotermal gazlaştırması ile dönüştürülmesi sonrasında hammaddenin enerji içeriğinin %60-70’inin sentetik doğalgaza dönüştürüldüğü kanıtlanmıştır. Gübre yan ürünü sera gazı emisyonlarını azaltmıştır. Şaşırtıcı olmayarak hidrotermal gazlaştırma için en büyük çevresel etki gaz ürün elde edilmesi sırasında metandan ayrılan CO₂’dir (Huelsman, 2014).

Düşük sıcaklık hidrotermal gazlaştırma prosesinde, selüloz bazlı maddelerin basınçlı su ortamında düşük sıcaklıklarda ideal gazlaştırılması şu şekilde gösterilebilir:



Bu reaksiyon otoklavda 210 bar basınç altında ve kritik altı sıcaklıkta (350°C) gerçekleştirilir. Biyokütlenin karmaşık organik yapısının gaza dönüşümü rutenyum katalizi varlığında gerçekleşir. Bu proseste kullanılan katalizlerin aktivitesi ve kararlılığı önemli bir konu olup Ni, Ru ve Rh katalizleri ile biyokütlenin 350-450 °C’lerde ve 20 MPa basınç altında hidrotermal gazlaştırılması çalışmalarında metanın bu sıcaklıklarda ve bu katalizler kullanılarak en çok üretildiğini göstermiştir. Metal kataliz kullanılarak yüksek basınçlı sulu ortamda gerçekleştirilen reaksiyonların daha düşük sıcaklıklardaki işleyişi telafi edebildiği yapılan çalışmalar ile desteklenmektedir.

Yüksek sıcaklık hidrotermal gazlaştırma prosesinde ise selüloz bazlı maddelerin sulu ortamda yüksek sıcaklıklarda ideal gazlaştırılması şu şekilde gösterilmektedir:



Bu proseste 600 °C'den yüksek sıcaklıklarda katı karbon oluşumu olmadığı ve başlıca H₂ olmak üzere CH₄, CO ve CO₂ açısından zengin gaz üretildiği tahmin edilmektedir. Bu sıcaklıklarda serbest radikal mekanizmaları baskındır (Yusman, 2007).

Literatürde yapılan bir çalışmada (Lee et al.,2002) glikozun süperkritik su koşullarında, 480-750 °C ve 28 MPa basınç altında gazlaştırılması sonucu 660 °C'den sonraki sıcaklıklarda hidrojen veriminin hızla arttığı ve CO veriminin ise bu sıcaklıkta en yükseğe ulaştığı ve artan sıcaklıkla da azaldığı gözlenmiştir.

Diğer termokimyasal dönüşüm prosesleri (piroliz, gazlaştırma, buhar gazlaştırma) ile karşılaştırıldığında süperkritik su gazlaştırması kurutma gerekmeksizin direk yaş biyokütleyi kullanır ve düşük sıcaklıklarda yüksek gazlaştırma verimine sahiptir. Kataliz kullanımı daha yüksek verimde hidrojen üretimini sağlar ve kömür ile tar miktarını azaltır (Kong et al., 2008).

1.4.4 Hidrotermal karbonlaştırma (HTK)

Hidrotermal Karbonlaştırma (HTK) yaş biyokütlenin ve atıksuların dönüşümü için kullanılan, çevre dostu ve pahalı olmayan termokimyasal bir dönüşüm prosesidir; suda çözünebilir karbon öncülleri, tipik olarak karbonhidratlar ve türevleri ve ham biyokütle kullanılarak yüksek karbon içerikli katı maddelere dönüşümü ifade etmektedir. Yaş biyokütlenin kurutulma ihtiyacı çok fazla enerji gerektirmekte ve pahalı olmaktadır. HTK prosesinin tercih edilmesinin önemli sebeplerinden biri de budur.

HTK prosesinde sıvı fazdaki kritik altı suyu reaksiyon ortamı olarak kullanılmaktadır. Kritik altı su, biyokütlenin organik bileşenlerinin çözünürlüğünü artıran apolar çözücü olarak davranır. Genellikle 180- 270 °C arasındaki sıcaklıklarda ve suyun sıvı fazda elde edilebileceği kendiliğinden oluşan basınçlarda (2-6 MPa) otoklav ortamında gerçekleştirilir. Reaksiyonun çoğu ilk 20 dakika içinde gerçekleşir gibi görülse de reaksiyon süresi 1 dakika olabildiği gibi saatlerce de olabilmektedir. Reaktant ve çözücü olarak su reaksiyonu

katalizlemede, proses koşullarına bağlı olarak farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. 227- 327 °C sıcaklıklar arasında su, iyonik ürünü özelliği maksimuma ulaştığı için hem asit hem de baz olarak davranabilir. Ek olarak, suyun dielektrik sabiti bu sıcaklıklarda düşer ve su apolar çözücü gibi davranır. HTK prosesi sırasında hemiselüloz ve selülozlar, oligomer ve monomerlerine hidrolizlenirken lignin genelde pek etkilenmez.

HTK prosesi sonunda üç ana ürün elde edilmektedir: Hidrokömür denilen katı ürün, sıvı ürün (sulu çözelti) ve başlıca CO₂ olmak üzere az miktarlarda gaz. Bu proses sonunda hidrokömürün dengedeki nem içeriği azalmıştır; bu yüzden depolanırken çürüme olasılığı daha azdır. HTK deneyi sonrası hidrokömür mekanik susuzlaştırma, filtreleme ve termal kurutma işlemlerinden geçer. Hidrokömür kolayca ufalanabilir ve gazlaştırıcılarda ya da kömür santrallerinde kolayca kullanılabilen peletlere dönüştürülebilir. Sıvı ürünler ise polar organik çözücüler ile ekstraksiyon yöntemi ile ileri fraksiyonlarına ayrılabilir. Çözücü içinde çözünebilir kısım, katalitik deoksijensizleştirme ile ulaşım yakıtı kalitesine getirilebilen üründür. HTK prosesinin amaçlarından biri ise damıtma ve ulaşım yakıtları olarak kullanılabilir duruma getirilmek için uygun ara ürünün üretilmesidir. Geleneksel karbonlaştırmaya göre daha az enerji harcaması gerektirir ve daha az zamanda daha yüksek verimde ürünler elde edilir (Reza et al.,2011).

HTK prosesi ayrıca yüksek dönüştürme verimliliği, biyokütlenin proses öncesi kurutulmadan kullanılabilirliği ve diğer dönüşüm prosesleri arasında düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilir olması nedeniyle tercih edilmektedir.

Benzer sıcaklıklarda HTK performansı torrefactiondan daha iyidir. Hidrokömür verimi %40-70 arasında değişmekte ve torrefaction ile elde biyokömürün veriminden daha yüksek olmaktadır. Literatürde yapılan bir çalışmada (Yan et al., 2010) 260 °C’de HTK ile üretilen biyokömürün 300 °C’de torrefaction ile üretilen biyokömürden daha yüksek kütle ve enerji yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür.

HTK reaksiyon mekanizması başlıca, karbonhidratın ilk dehidrasyonunu ve sonra gelen polimerizasyonunu / dehidrasyon ürünlerinden karbonca zengin faz sağlayan aldol-kondensasyonunu (örneğin 5-hidroksimetil-furfural) içermektedir. Geleneksel karbonlaştırmadan farklı olarak üretilen madde özgün bir karakterdedir. HTK prosesinin avantajları şöyle sıralanabilir:

1. Düşük karbonlaştırma sıcaklıkları
2. Sulu faz sentezi
3. Ucuz, yenilenebilir, ve sürdürülebilir karbon kaynağı olarak kullanılan öncüller (örneğin karbonhidratlar ve türevleri ya da ham biyokütle)
4. Nanopartiküller ya da işlevsel monomerler ile diğer önemli kimyasal yapıların birleştirilebilmesi (''one-pot'' sentezi)
5. Post-kimyasal modifikasyona (örneğin işlevsel polimerler) imkan sağlayan kullanışlı, kolayca dönüştürülebilir işlevsel yüzeyli (örneğin hidroksi, karbonil, karboksil, lakton ve olefinik gruplar) malzemelere kolay erişim (Kubo, 2011).

HTK model sistemlerinin temel prensiplerini anlamak için model karbonhidrat öncülleri (örneğin D-ksiloz ve D-glukoz) ve bozunma ürünleri (örneğin furfural ve HMF) kullanılmaktadır. Şekerlerin kritik altı su koşullarında bozunmaları dehidrasyon ve retro-aldol kondensasyonları üzerinden gerçekleşmektedir. Dehidrasyon için uygun koşullar 300 °C'den düşük sıcaklıklarda sağlanmaktadır (Yu et al., 2008).

Hidrotermal koşullar altında karmaşık yapıları dikkate alınmaksızın tüm heksoz şekerlerinin (örneğin D-fruktoz ve D-glukoz) HMF ara ürününe parçalandığı görülmüştür. HMF ara ürünü benzer morfoloji ve aynı kimyasal ve yapısal bileşime sahip, başlangıç öncül maddesinden bağımsız karbon benzeri yapıya yoğunlaşmaktadır. D-glukoz biyokütle içerisinde en çok bulunan şeker birimidir ve lignoselülozik biyokütlelerin asidik hidrolizinin temel ürünüdür. Buna karşın, D-ksiloz (örneğin pentoz) furfurala parçalanır. Furfural öncülleri, heksozlardan elde edilen maddelerden önemli ölçüde farklı olarak daha fazla karbon içeriği ve aromatik yapıya sahiptirler. Bu saf öncüller kullanılarak elde edilenlere çok benzer karbon yapılarını sağlamak için furfural reaksiyona girer.

Hidrotermal işlem esnasında glikoz, izomerizasyon ile fruktoza dönüşür ve fruktozun dehidrasyonu sonucu HMF açığa çıkar. Literatürdeki bir çalışmada (Román-Leshkov et al., 2006) fruktozun asit kataliz kullanımıyla sulu ortamda dehidrasyonu sonucu oluşan HMF ürünün etkili bir şekilde organik faza ekstrakte edilebilmesi sağlanmıştır. Buna karşın HMF'nin reçineleşmesi ve hidrotermal olarak karbonize olması engellenmeye çalışılırken başka bir taraftan HMF çevre dostu, değerli karbon ve karbon içeren malzemelerin üretilmesi için kullanılmıştır (Titirici et al., 2007).

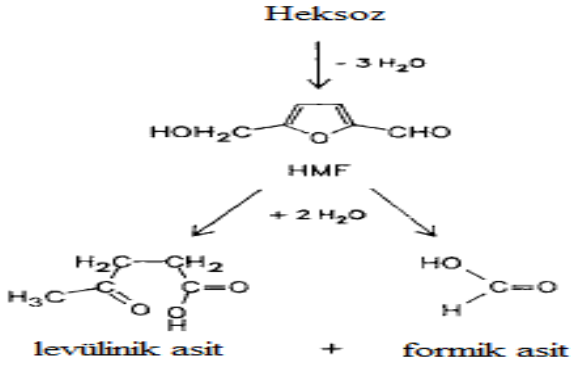
1.4.4.1 Hidroksimetil furfural ara ürünü

HTK reaksiyon mekanizmasında önemli bir ürün olan hidroksimetil furfural (HMF) ya da 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF) molekülü, bir furan halkası ile aldehit – alkol fonksiyonel gruplarına sahiptir.

Birçok değerli ürünün sentezinde önemli rol oynayan HMF, birçok yönden etanolden üstün olan sıvı biyoyakıt olarak kullanılabilen 2,5-dimetilfurana dönüştürülebilir. HMF'nin yükseltgenmesi sonucu poliester üretiminde kullanılan teraftalik asit yerine kullanılabilen 2,5-furandikarboksilik asidi oluşur.

HMF şeker içeren besinlere uygulanan ısı işlemler sırasında açığa çıkar ya da depolanma sırasında yavaş bir şekilde oluşur; gıda endüstrisinde istenmeyen bir üründür. Bal, meyve sularında ve UHT sütlerde bir miktar bulunmaktadır.

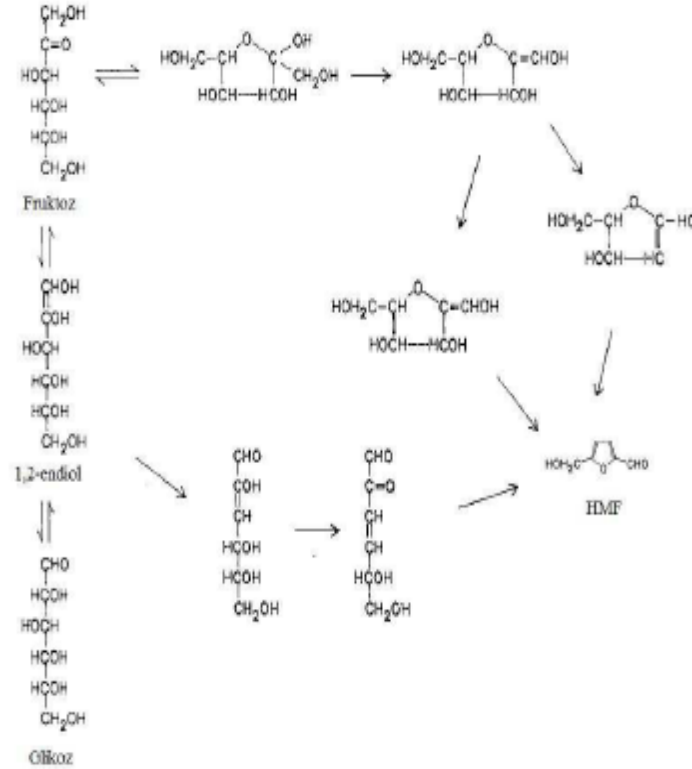
Heksozların dehidrasyona sonucu oluşan HMF bir dizi ardışık reaksiyona girer ve iki H₂O daha kaybederek levülinik asit ve formik asit oluşturur (Şekil 1.13). Çapraz polimerleşme ile HMF'den çözünabilir polimerler de elde edilebilmektedir.



Şekil 1.13 HMF'nin dehidrasyon ürünleri (Kruşter 1990; Aydınca'ın 2012)

Heksozlardan elde edilebilen HMF, hidroliz sonucunda heksoz oluşturan oligo- / polisakkaritlerden ve ayrıca bu ürünleri içeren atık malzemelerden; özellikle de keto-heksozlardan elde edilebilmektedir. Bir keto-heksoz olan fruktoz ile glikoz karşılaştırıldığında fruktozdan elde edilen HMF 'in veriminin daha yüksek olma sebebi; glikozun daha kararlı halka yapısı ile çözeltide halka açılma ve enolizasyon oranının düşük olmasıdır. Buna karşın daha ucuz olduğu için glikoz izomerizasyon ile fruktoza dönüştürölüp HMF sentezinde kullanılmaktadır.

Şeker türevlerinden HMF oluşumunda (Şekil 1.14) halkalı ara ürünler üzerinden ilerleyen mekanizma ile düz zincirli ara ürünler üzerinden yürüyen bir mekanizma önerilmiştir.



Şekil 1.14 Şekerlerden HMF oluşumunun halkalı ve düz zincirli ara ürünler üzerinden yürüyen mekanizması (Kruster 1990; Aydıncağ'ın 2012)

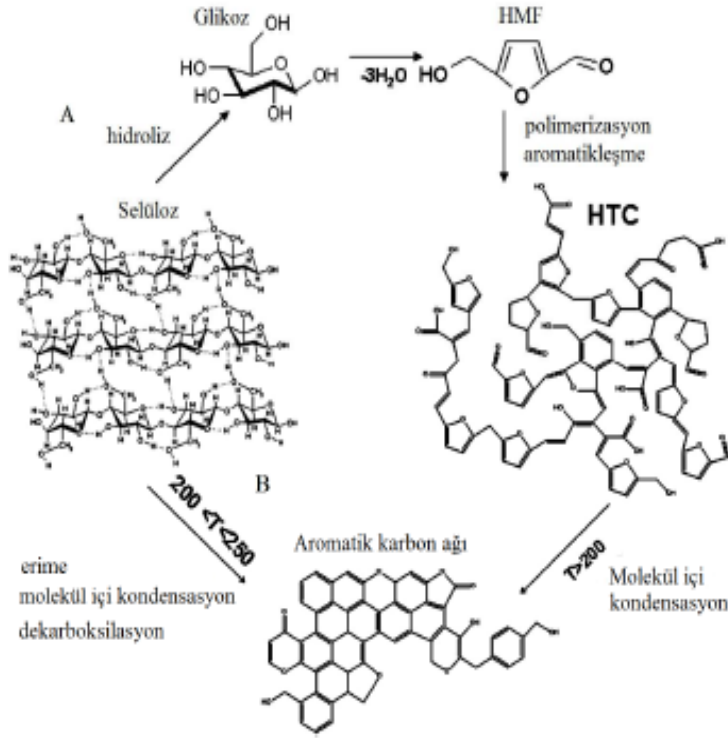
1.4.4.2 Lignoselülozik malzemelerden elde edilen HTK ürünlerinin mekanizması

Lignoselülozik biyokütle temel olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan kompleks yapıdan oluşmaktadır. Çapraz bağlı üç boyutlu ve hidrofobik yapısı ile lignin ve de hemiselüloz, selüloza göre daha kolay bozunur.

Falco vd. (2011) lignoselülozik malzeme olarak yulaf sapını ve buna model olacak selülozu HTK işlemine tabi tutarak glikozun HTK işleminden elde edilen ürünlerle karşılaştırmak üzere katı faz ^{13}C -NMR ile analiz etmiştir. Elde edilen sonuçlara göre selüloz ve lignoselülozik malzemelerden elde edilen ürünler glikozdan elde edilene göre farklı özellikler taşımaktadır.

Düşük sıcaklıkta glikozdan elde edilen ürün polifuranik yapı gösterirken, aynı sıcaklıklarda selülozdan elde edilen üründe ise bu durum gözlenmemiştir.

Buna karşın lignoselülozik biyokütleden elde edilen ürün reaksiyon mekanizmasında çok daha erken basamaklarda ortaya çıkan daha gelişmiş bir aromatik yapı göstermektedir. Bu nedenle ılıman hidrotermal şartlarda selülozun pirolizde gerçekleşen dönüşüme benzer dönüşüm gösterdiği düşünülmektedir. Selülozun 180 – 250 °C sıcaklık aralığında moleküller arası kondensasyon ve dekarboksilleme ile aromatik bir karbon ağına dönüştüğü düşünülmektedir (Şekil 1.15) (Aydıncak, 2012).

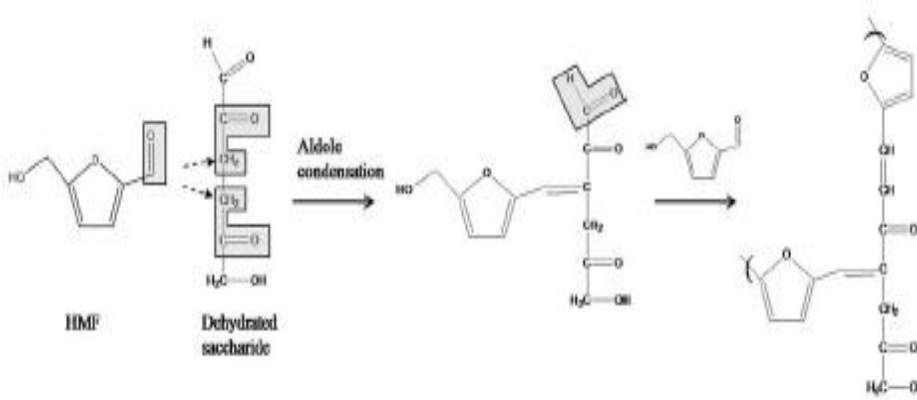


Şekil 1.15 Falco ve arkadaşları tarafından önerilen mekanizmanın şematik gösterimi (Falco'dan 2011)

Detaylı katı faz ¹³C-NMR araştırmaları saf şekerler yerine karmaşık “gerçek” biyokütle kullanımının HTC prosesi toplam ürünlerini değiştirmediyi ve ayrıca homolog karbonhidrat türlerinin dikkate değer benzerliklerinin morfoloji ve yerel yapısal bağlantıya ilişkin olarak gözlemlendiğini göstermektedir.

HTK prosesi üç önemli adımdan oluşmaktadır (Şekil 1.16):

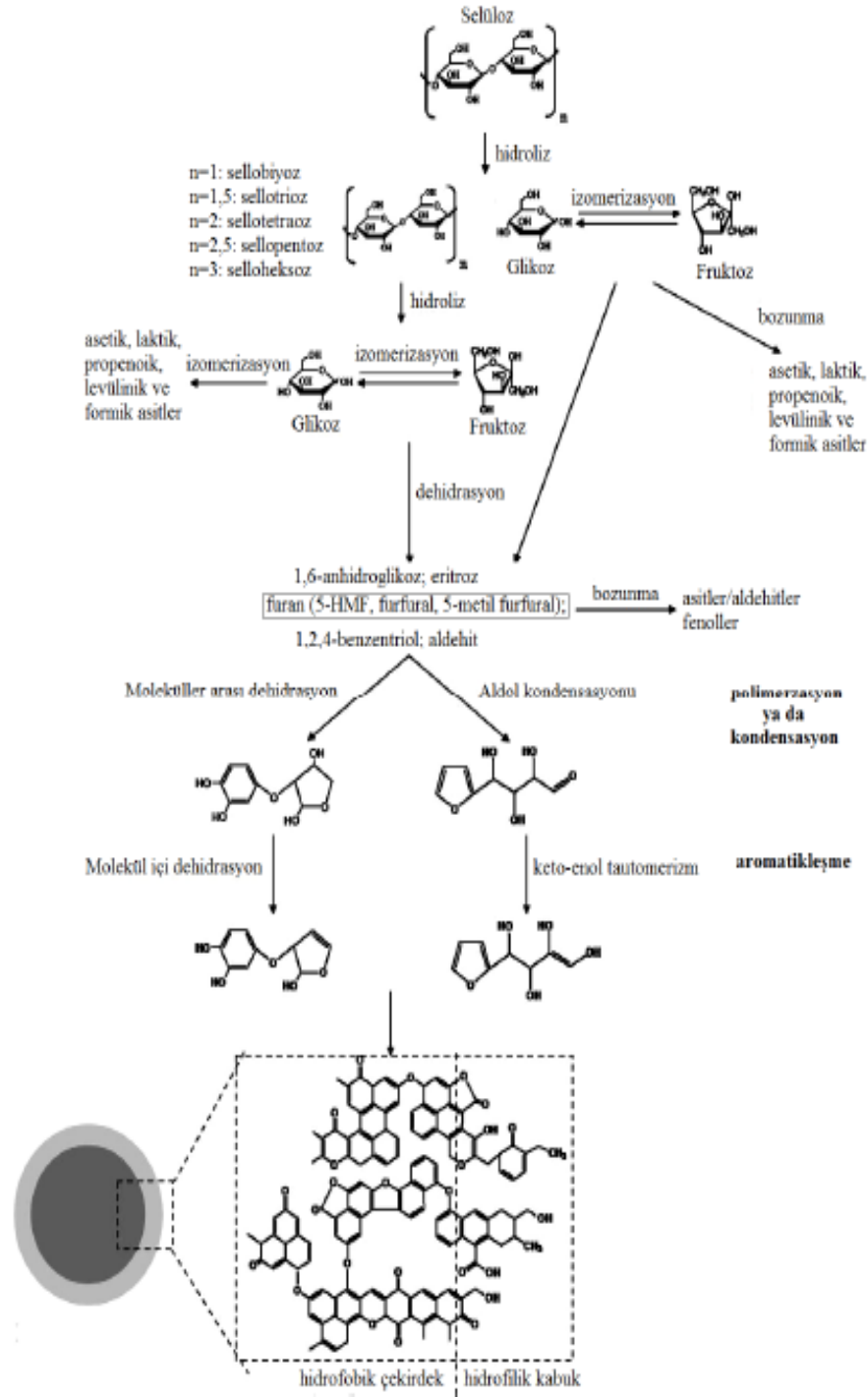
1. Karbonhidratın HMF ya da furfurale dehidrasyonu
2. Polifuranlara polimerleşme



Şekil 1.18 Polifuran yapısının önerilen mekanizması (Kubo'dan 2011)

Literatürde HTK reaksiyon mekanizması ve ürünlerinin yapısı için bulunan önerilerden biri Sevilla ve Fuertes'e aittir. Sevilla ve Fuertes (2009), selüloz zincirlerinin hidroliz ile oligomerlerine (sellobiyoz, selloheksöz, sellopentoz vb.) ve monomerine parçalandığını önermiştir (Şekil 1.19). Oluşan oligomerler de monomerleri olan glikoza parçalanmaktadır. Glikoz izomerizasyon ile fruktoza dönüşmektedir. Oluşan monomerlerin bozunmasıyla organik asitler (asetik asit, formik asit, propenoik asit vb.) oluşur. Bu esnada yüksek miktarda oluşan ve oligosakkaritlerin bozunmasında katalitik etki gösteren H^+ ve de OH^- iyonları ortamda bulunmaktadır.

Sonraki basamakta monomerlerin dehidrasyonu ve parçalanmasıyla furan benzeri yapılar (5-hidroksimetilfurfural, 5-metilfurfural vb.) ve 1,6-anhidroglikoz, eritroz, asitler ve aldehytler oluşur. Daha sonra polimerizasyon ya da kondensasyon ile çözünebilir polimerler ve ardından polimerlerin aromatikleşmesi ile aromatik kafesler ("aromatic clusters") oluşur. Aromatik kafeslerin konsantrasyonu, kritik süper doygunluk noktasına ulaştığında çekirdeklenme gerçekleşir ve çekirdekler büyüyerek küreleri oluşturur. Elde edilen ürün poli-aromatik bir yapı gösterir ve lignin türü ağa benzer.



Şekil 1.19 Sevilla ve Fuertes tarafından önerilen mekanizmanın şematik gösterimi (Sevilla and Fuertes'ten 2009)

Çözünür karakterli, yapısal olmayan karbonhidratlardan elde edilen hidrotermal karbonlar mikrometre boyutunda, küre biçiminde partikül dağılımlı, sp^2 -hibritleşmiş omurgaya (kahverengi-siyah renkten sorumlu) ve omurga

üzerinde sayısız polar oksijenli işlevsel gruplara (kısmen ana karbonhidrattan kalan) sahiptir. Bu yüzey gruplarının varlığı kolay post-modifikasyon sağlar; maddeyi daha hidrofilik ve suda kolay dağılabilir yapar. Son partiküllerin boyutu başlıca karbonlaşma süresine ve öncül konsantrasyonu ile ek maddeler ve ilk reaksiyon karışımına eklenebilen sabitleyicilere bağlıdır. Böylece elde edilen hidrotermal karbonlar geleneksel karbonlaştırma metotlarıyla sentezlenen karbon maddeleri ile karşılaştırıldığında kendilerine özgü bir karaktere sahiptirler (Kubo, 2011).

1.5 Toprak İyileştirici Olarak Biyokömür-Hidrokömür

Son zamanlarda karbon tutulumu ve toprak iyileştirici olarak toprağa uygulanmasının potansiyel yararlarından dolayı biyokömür gittikçe ilgi çekici olmaktadır. Biyokömürün kökeni Amazon bölgesindeki Terra Petra toprakları ile ilişkilidir. Bu Terra Petra toprakları, etrafındaki verimsiz diğer tropikal topraklarla karşılaştırıldığında daha yüksek ürün verimine sahip olduğu için dünya çapında yoğun ilgi görmektedir. Ayrıca bu topraklar önemli ölçüde daha yüksek P, Ca, Mn ve Zn kullanılabilirliğine sahiptir ve besin maddesi kaybını azaltmaktadır (Garcia-Perez, 2008). Ve biyokömür yapısı da bu Terra Preta toprakları ile benzerlik göstermektedir (Kambo, 2014). IBI'nin biyokömür tanımı ise "oksijen sınırlı bir ortamda biyokütlenin termokimyasal dönüşümünden elde edilen katı madde" olarak belirtilmektedir (IBI, 2013).

Biyokömür/hidrokömür toprak hacimsel yoğunluğunu azaltan düşük yoğunluklu bir malzeme olup toprak içine su sızıntısını, kök penetrasyonunu ve toprak havalandırmasını artırmaktadır. Ayrıca biyokömür toprak yığın kararlılığı üzerinde hala mekanizmasını tam anlaşılamasa da artırıcı etki göstermektedir. Karbonun biyokömür formunda toprağa geri dönmesi bütünleşmiş biyoenerji-besin üretiminin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Biyokömürün toprağa uygulanması toprak ve su kalitesini artırmaktadır. Geniş yüzey alanı ve yüksek yüzey yük yoğunluğu ile biyokömür, toprağın besin maddelerini ve bitkinin kullanabileceği suyun tutma kapasitesini artırırken besin maddelerinin ve tarımsal kimyasalların kaybını azaltmaktadır (Laird et al., 2010). Toprağa biyokömür uygulanmasıyla, biyokütlenin yetiştirilmesi sırasında dışarıdan verilen besin

maddelerinin çoğunun tekrar toprağa geri verilmesi sağlanmaktadır. Biyokütledeki bazik tuzların (başlıca Ca, Mg ve K) biyokömür/hidrokömürün yapısında kalmasından dolayı, biyokömür/hidrokömür asidik topraklara uygulandığında kireçleyici olarak görev yapmaktadır (Laird et al., 2014).

Biyokömürün toprak patojenleri üzerinde tam olarak anlaşılamasa da baskılayıcı etkisine bağlı olarak biyokömür bitkinin hastalıklara karşı direnci üzerinde pozitif bir etkiye sahiptir ve bu yüzden dolaylı olarak ürün verimini artırmaktadır. Biyokömürün toprak iyileştirici olarak C tutulumu ile birlikte geliştirilen toprak kalitesi ve ürün verimi için kullanımına olan ilgi, biyokömürün ürünlerdeki pestisit kalıntılarını azaltma ve patojenlere karşı bitki direncini artırma potansiyeli ile artırılabilir (Elad et al., 2010).

Topraktaki karbonun kalıcı olarak tutulması ile CO₂'in atmosferik konsantrasyonlarının azalmasının iklimle ilgili hasar etkisini azaltabildiği genel olarak kabul edilmektedir. Korumaya yönelik toprak işleme, toprak işlemesiz ve çok yıllık ürün yetiştirme sistemi gibi geleneksel toprak yönetimi uygulamaları ile toprak organik karbon depolanmasının artması uzun yıllar alabilir ve bu sistemlerin C tutulum potansiyelleri hakkında belirsizlik bulunmaktadır. Buna karşın, tarımsal topraklara biyokömür uygulanması, C tutulumunun hızlı ve kolay ölçülebilir bir yoldur ve karbona hak ettiği değeri verebilecek yeni yönetim seçeneği olarak hızla gelişmektedir. Organik madde miktarı düşük topraklarda, tipik olarak herhangi bir biyokömürün eklenmesi ile C miktarı en yüksek artış göstermektedir (Laird et al., 2014).

Biyokömür toprak ortamlarında yüksek oranda kararlıdır ve kararlı toprak organik madde kısmında birikme eğilimi göstermektedir. Biyokömürün yarı ömrü 30 yıldan az olabileceği gibi yüzlerce yıl da olabilmektedir. Kuzyakov vd. (2009) 3,2 yıllık inkübasyon çalışmasında doğal toprak koşulları altında biyokömürün yarı ömrünün 1400 yıl olarak belirtmiştir. Biyokömürün toprak ortamlarındaki kararlılığı, ana biyolojik maddenin doğasına ve piroliz esnasında termokimyasal değişimin boyutuna bağlıdır. Yüksek sıcaklıkta üretilen biyokömürler biyolojik olarak bozunamaz ve bin yıl toprakta kalabilirken daha düşük sıcaklıkta üretilenler biyobozunur ve toprakta daha kısa sürelerde kalır. Bunun yanı sıra

biyokömürün kimyasal oksidasyon, fotooksidasyon ve çözünürleştirme ile abiyotik bozunması da gerçekleşir ve abiyotik bozunmaya bağlı C kaybı, biyokömürlerin karbonlaştırma sıcaklığı ve uçucu madde içeriğine bağlı olarak biyolojik bozunmaları için bildirilenin %50-90'ı olabilmektedir (Zimmerman, 2010).

Farklı biyokömürlerin bozunma oranları ile ilgili belirsizlik ve bazı biyokömürlerin biyojenik toprak organik maddesinin bozunmasını belirgin hızlandırma potansiyeli, biyokömürün karbon tutulumu sağlayıcısı olarak değerlendirilmesini zorlaştırmaktadır. Kuzyakov vd. (2009) biyokömür eklenmesinin toprak ve lös toprak organik maddesi mineralizasyonuna ve topraktaki CO₂ değişimine etkisinin olmadığını ve lös topraktaki CO₂ değişiminin biraz azaldığını göstermişlerdir. Ayrıca besin maddelerinin biyokömür tarafından emilimi ve kolayca metabolize olabilen organik C ile besin maddesi immobilizasyonu, lös topraklardaki besin maddesi kullanılabilirliğini ve mikrobiyal aktiviteyi sınırlandırmıştır. Spokas ve Reicosky (2009) 16 farklı biyokömür ile iyileştirilmiş toprakların CO₂ emisyonlarında hem artış hem de azalışlar olduğunu belirtmiş ve biyokömür kalitesinin, biyokömür ve toprak organik maddesi arasındaki etkileşimi üzerine büyük bir etkisinin olduğunu eklemişlerdir.

Çeşitli biyokütlelerden elde edilen biyokömür farklı morfolojik ve kimyasal özelliklere sahip olmakla birlikte üretildiği proses koşullarına (son sıcaklık, karbonlaşma oranı, reaksiyon süresi) göre farklılık gösterebilirler. Biyokömür biyokütlenin tamamlanmamış pirolizi ile üretilebildiği gibi bazen de piroliz yan ürünü olarak üretilebilir ve genellikle toprağın organik madde bileşeni olarak ortaya çıkar. Genel olarak biyokömür, karbonun dayanıklı doğasına bağlı olarak mikrobik aktiviteyi desteklemeyebilir ve toprakta uzun süreli kalabilir (Mukherjee and Lal, 2013).

Hidrokömür ise torrefaction ve piroliz ile elde edilen biyokömürden farklı olarak özgün ve önemli ölçüde üstün fizikokimyasal özellikler gösterebilir ve ekonomik değeri yüksek endüstri uygulamalarında kullanılabilir (Titirici et al., 2012). Hidrokömür yüksek oranda hidrofobiktir ve ufalanabilir; yapısındaki

lignin ve suda çözünebilir malzemelerin yüzdesini artırmaktadır (Kambo, 2014). Hidrokömür yüzeyi çok sayıda oksijen içeren gruplar ile yüksek derecede aromatikleşme gösterir. Hidrokömürün yüzeyindeki bu oksijen gruplarının varlığı su ilgisini açıklamaktadır ve toprağın su tutma kapasitesini artırmada kullanılmaktadır (Sevilla and Fuertes, 2011).

1.5.1 Toprak iyileştirici olarak kullanılan Biyokömür/Hidrokömür özellikleri

Biyokömürün toprak iyileştirici olarak etkisi biyokömür özelliklerine bağlıdır. Bu özellikler de üretildiği hammaddenin kül, lignin, selüloz ve hemiselüloz içeriği ile üretim prosesine ve koşullarına göre değişir (Laird et al., 2014).

Biyokömürün en önemli özelliklerinden geniş yüzey alanı (YA) ve mikro gözenek varlığı biyokömürün emici özelliklerine katkı sağlar ve toprağın yüzey alanını değiştirir (Pulido-Novicio et al., 2001). Biyokömürün diğer önemli özellikleri gözenek boyut dağılımı, birim hacim ağırlığı, su tutma kapasitesi ve penetrasyon direncidir (Mukherjee and Lal, 2013).

Biyokömür kalite şablonu olarak bir grup karakterizasyon testleri önerilmiştir. Shinogi ve Kanri (2003) biyokömür niteliğini belirtmek için biyokömürün fiziksel (yüzey alanı, hacimsel yoğunluk) ve kimyasal özelliklerinden (toplam karbon, toplam nitrojen, pH, sabit karbon, kül ve uçucu madde içeriği) oluşan bir kombinasyon önermiştir. Diğer biyokömür karakteristikleri de, katyon değişim kapasitesi ve adsorplama kapasitesi gibi, dikkate alınmaya başlanmıştır.

Biyokömürün C/N oranı da toprak iyileştirici olarak kullanılmasında önem taşımaktadır. C/N oranları ortalama 67 ile 7 ile 400 arasında değişirken bu oranın yüksek oranda biyokütle cinsine bağlı olduğu belirtilmiştir (Lehmann and Joseph, 2009). Kompostlar için ise tavsiye edilen C/N oranı 30:1'dir. Piroliz prosesinde N uçuculuğu gözlenebilirken hidrokömürde bu durum gözlenmemektedir.

Biyokömürün çoğunda bulunan mikro- ve nano gözenekler ile birlikte yüzey alanı $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar çıkabilmektedir. Bu mikro- ve nano gözeneklerin, daha büyük gözenekler ve düz yüzeyler ile karşılaştırıldığında, organik bileşiklerin adsorplama kapasiteleri daha büyük olmaktadır. Bundan dolayı, biyokömür/hidrokömürlerin topraktaki organik kirleticiler ve “allelochemical”ları adsorplanması bu bileşiklerin fototoksitesini büyük oranda azaltabilmektedir (Laird et al., 2014).

Biyokömürün toprağa uygulanması topraktaki polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'ların) kaynağı olabilmekte ve naftalin gibi bileşikler toprak mikrobik topluluğunun büyümesini etkileyebilmektedir. Biyokömürün mahsüllerde önerilen kullanımı ve zirai ürünlerde biyobirikim yoluyla biyokömür PAH'larına insanların maruz kalma potansiyeli sebebiyle biyokömürdeki PAH konsantrasyonları endişe konusu olabilmektedir. Oluşumları ve kanserojen etkilerinden dolayı Avrupa Birliği (AB) tarafından besinlerdeki 15 tehlikeli PAH ve ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından da tarımsal arazi çalışmalarında kullanılan biyokömürleri hedef alan 16 PAH listelenmiştir (Fabbri et al., 2012).

1.6 Biyokömürün Yaşam Döngüsü Analizi (YDA) ve HTK Prosesi

Ekonomik Değerlendirilmesi

Biyokömür, iklim değişikliği adaptasyonu ve azaltımı için kullanılan araçlardan biri olarak tanımlanmaktadır. Biyokömür üretiminde başlıca zorluklar, sürdürülebilir biyokütle kaynaklarının kullanılabilirliği ve verimli biyokütle-biyokömür dönüşüm teknolojilerine erişilebilirliktir. Büyük ölçekli ticari biyokömür üretimi için kısıtlanmış toprakların biyokütle üretiminde kullanımı teşvik edilmemelidir; bu yaklaşım sınırlı toprak kaynaklarıyla rekabete girmektedir. Başka herhangi bir ülkeden biyokömür almak ise yersiz olup sürdürülebilir değildir.

Çiftçilerle tarla denemeleri sırasında biyokömür kompost uygulaması sonuçları tatmin etmesine rağmen büyük ölçekte biyokömür üretim teknolojilerinin yüksek maliyeti düşündürmektedir. Çünkü biyokömüre çevrilen biyokütlenin (tip, değerler, boyut, şekil, yoğunluk, v.b.) karmaşıklığı nedeniyle belirli hammadde ve proje koşullarına uygun farklı biyokömür teknolojilerine ihtiyaç vardır. Küçük çiftçiler için biyokömür üretim teknolojisi tasarımları yerinde üretimi için ucuz, verimli, mobil ve uygun olmalıdır (Reddy, 2014).

Reddy (2014) bir makalesinde biyokömür üzerine daha fazla araştırma ve geliştirme yapılması ihtiyacından bahsetmektedir. Biyokömür üretimi ve uygulamasının artıları ve eksilerinin büyük ölçekli bilincinin oluşturulması ve ayrıca devam eden geleneksel biyokömür uygulamalarının tanınması ve geliştirilmesi gerekliliğine değinmektedir.

Dutta ve Raghavan (2014) Quebec'teki mısır koçanı ve orman artıklarından elde ettikleri biyokömür sistemlerinin çevresel ve ekonomik yaşam döngüsü değerlendirmesi üzerine çalışmışlardır. Biyokömürün alternatif enerji kaynağı olarak muazzam potansiyeli bilinmesine rağmen, C tutulumu ile sera gazı emisyonlarının azaltılmasında çevre etkileri tamamen değerlendirilmemiştir. Sonuç olarak, sistemin tuttuğundan daha çok sera gazına sebep olması ya da ürettiğinden önemli ölçüde daha çok enerji tüketmesi istenmemekle birlikte biyokömür üretim (piroliz) ve tutulum (toprak iyileştirme) sistemlerinin yaşam döngüsü analizinde gösterilmiştir. Bu çalışmada YDA sınırları sera gazı emisyonları kaynakları, sera gazı emisyonlarının azaltılması ve değişkenleri (GHG emisyonları, emisyonlar, enerji dengeleri) belirlemek için çizilmiştir.

Biyokömürün yaşam döngüsü analizinde hammadde analizi, piroliz, taşıma ve sera gazı emisyonları azaltılması bulunmaktadır. Bu çalışmanın sonucunda fosil yakıtların mısır koçanı ve orman artıklarından daha fazla sera gazı emisyonları ürettiği görülmüştür. Sera gazı emisyonları denge analizi, biyokömür üretimi için bir biyokütle piroliz sisteminin optimizasyonunun biyokömürün yakıt olarak kullanımından ziyade sabit karbonun toprakta tutulumu için daha uygun olduğunu göstermiştir. Piroliz-biyokömür sisteminin ekonomik olarak

uygulanabilirliği, büyük ölçüde hammadde üretim, piroliz ve karbon denkleştirme değerleri maliyetlerine bağlı olmaktadır.

Roberts vd. (2010) farklı zirai artıklar ve enerji bitkileri piroliz hammaddelerinin (mısır koçanı, ev bahçe atıkları, dallı darı) enerji, ekonomik ve iklim değişikliği azaltma potansiyellerini tahmin etmek amacıyla yürüttükleri yaşam döngüsü analizinde karlılık için uygun potansiyele sahip olmasıyla birlikte mısır koçanının dallı darıdan daha fazla enerji ve daha az sera gazı emisyonu ürettiği sonucuna varmışlardır. Bu değerlendirme C denkleştirme değerlerine ve hammadde toplama maliyetlerine dayanarak yapılmıştır.

Biyokütle piroliziyle biyokömürün toprağa geri döndürülmesi, iklim değişikliği ve fosil yakıt tüketimini azaltmak için olası bir stratejidir. Piroliz ile elde edilen biyokömürün toprak uygulamaları; uzun süreli olarak karbonun atmosferden toplanıp toprağa gömülmesi, yenilenebilir enerji üretimi, toprak iyileştirici olarak biyokömür kullanımı ve biyokütle atık yönetimine olanak vermektedir. Sera gazı emisyonları veya üretilenden daha çok enerji tüketilmesi gibi istenmeyen sonuçlardan kaçınmak için hammadde seçimi önemlidir; ayrıca proses yaşam döngüsü boyunca ekonomik ve çevresel sürdürülebilirlik sağlamak için bu gereklidir. Yaşam döngüsü analizi de piroliz-biyokömür sistemlerinin enerji ve iklim değişikliği etkilerini tahmin etmede uygun bir araç olarak kullanılmaktadır. Bahçe atıkları gibi atık biyokütle net enerji pozitifliği sağladığı ve sera gazı emisyonlarını azalttığından dolayı ekonomik açıdan en çok uygulanabilme potansiyeline sahiptir.

Literatürde HTK prosesinin ekonomik değerlendirilmesi örnekleri de mevcuttur. HTK prosesi sonucunda elde edilen ürün karbon-nötr enerji santrali yakıtı ya da toprak iyileştirici olarak potansiyel uygulamalara sahiptir. Organik atık gibi yüksek nem içeriğine sahip biyokütlenin kullanıldığı bu proses sonucunda atıksuda yüksek miktarlarda organik ve inorganik bileşikler bulunmaktadır. Yaklaşık olarak hammadde enerjisinin %10'unu atıksuda bulunmakta ve prosese ek enerji ve yüksek maliyeti de beraberinde getirebilmektedir.

HTK prosesinin karlı bir teknoloji olabilmesi için geleneksel biyokütle proseslerine üstün gelebilecek teknik ya da ekonomik avantajlar sağlayan uygulamaları belirlemek gereklidir. Erlach vd. (2011) yaptıkları bir çalışmada HTK ile bütünleştirilmiş odun yakmalı kombine ısı ve güç üretimi prosesi (HTK-CHP) ile tek başına HTK prosesini ve CHP ile bütünleştirilmiş odun peletleme proseslerini (WP-CHP) karşılaştırmışlardır. Aynı ayrı tesis dizaynları modellenmiş ve ekonomik analizleri gerçekleştirilmiştir. Elektrik, ısı ve odun ya da biyokömür pelet üretim verimleri tüm durumlarda birbirine yakın bulunmuştur. Biyobozunabilir atık maliyetsiz olarak elde edilebildiğinden biyokömür peletleri üretim maliyetleri odun peletlerinininkine benzer olarak elde edilmiştir. Odun parçacıkları HTK hammadresi olarak kullanıldığında üretim maliyetleri %32-38 daha fazla olmuştur. CO₂ azaltılmasının ortalama maliyeti doğal gaz ve elektrik ek tüketimine bağlı olarak tek başına HTK tesisinde en fazla çıkmıştır.

Ham biyokütle, enerji santrallerinin yakıt beklentileri karşılamadığı için biyokütlenin taşınma, depolanma, yakılma ve gazlaştırılma özelliklerini geliştirecek teknolojiler önem kazanmaktadır. En yerleşmiş biyokütle işleme tekniklerinden biri odun peletleme iken torrefaction ve hızlı piroliz gibi teknikler ile HTK tekniği de laboratuvar ölçekli deneylerle uygulanmaktadır. Bu konuda çeşitli teknolojiler geliştirilse de henüz ticarileştirilmemişlerdir. HTK tesisinin dizayn ve işletme parametrelerinin optimizasyonu daha fazla verim sağlayabilir. Biyokütlenin basınç altında tutulması ve çözünmüş organikler en önemli sorunları oluşturmaktadır. Çözünmüş organikler önemli bir enerji kaybına neden olur ve atıksu arıtımına ihtiyaç duyulur.

%80-90 (üst ısı değeri bazında) yüksek enerji verimini sağlamak için HTK tesisinde etkili ısı kazanımı gereklidir. Ancak, kompleks ısı kazanımı işletilebilme sorunları ve maliyete bağlı olarak cazip olmayabilir. Bu nedenle HTK prosesi odun yakmalı kombine ısı ve güç üretimi (CHP) ile bütünleştirilmiştir. HTK prosesi hammadresi için baltalık kavak ağacı odun parçaları kullanılmıştır. Biyobozunabilir atığın kullanıldığı HTK prosesinden çıkan gaz fazın problem yaratabilen önemli ölçüde H₂S içerdiği bulunmuştur. Biyokömürün ticari yakıt olarak kullanılabilmesi için kül, sülfür ve ağır metal içeriği kalite standartlarının

geliştirilmesi ve yakma ekipmanına ve çevreye olan zararlarının azaltılması gerekmektedir (Wirth et al., 2012).

Flood (2014) bir makalesinde biyokömürün yakıt olarak kullanımındaki ilk sonuçlarla bile, James Lovelock gibi bazı iklim değişikliği eylemcilerinin yükselen karbon emisyonlarına karşı koyma aracı olarak biyokömürün yaygın kullanımını savunduğundan ve değişen iklimin etkileri daha belirgin hale geldikçe, dünya çapında hükümetlerin biyokömür üretmek için çiftçilere mali desteğe başlayabileceğinden bahsetmektedir. Ayrıca Flood bu makalede Spokas'ın şu sözlerine de yer vermiştir:

“Biyokömürün toprak iyileştirme amacıyla kullanılmasında önemli yararları bulunurken, bu yararların boyutları hala anlaşılamamıştır. Ek olarak biyokömürün bir diğer büyük engeli ise maliyetidir. Biyokömürün maliyetleri üretimdeki ilk çabalara bağlı olarak çok yüksek olmaktadır. Biyokömürün yararlı bir toprak iyileştirici olacağı, üretiminin artacağı ve maliyetlerinin düşeceği beklenmektedir.”

2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

HTK prosesinin tarihi 1910'lara kadar uzanmaktadır. 1913 yılında Bergius ve çalışma arkadaşları selülozun kömür benzeri maddelere hidrotermal olarak dönüşümüyle ilgili çalışmalarını yayınlamıştır. 1928 yılında ise Bergius yayınladığı makalesinde iki ile üç gün arasında gerçekleştirilen karbonhidratların hidrotermal karbonlaşması laboratuvar ölçekli kimyasal prosesinin jeolojik süreci (örneğin karbonhidratın kömüre dönüşümü; doğal karbonlaşma süreci) gösterdiğini belirtmiştir.

Reaksiyon su içinde, karbon öncülleri olarak selüloz, odun, çimen, şeker ve turba kullanılarak 250-300 °C'lerde çok aşamalı dehidrasyon ile gerçekleştirilmiş ve karbonlaşma derecesi elementel analiz ile belirlenmiştir. Berl ve Schmidt 1932 yılında çeşitli biyokütlelerle 150 ile 350 °C sıcaklıklarda HTK prosesini gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra Schuhmacher ve çalışma arkadaşları (1960) HTK reaksiyonun ürünleri üzerine pH etkilerini incelemiş ve ürünlerin C/H/O bileşimlerindeki farklılıktan ile bozunma düzenlerinde önemli farklılıklar olduğunu bulmuşlardır.

Literatürde HTK ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır:

Sevilla vd. (2014) 250 °C'de okaliptüs talaşı ve arpa samanından HTK ile hidrokömür elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu hidrokömürlerin yüksek oranda aromatikleştiğini ve fazla miktarda oksijen içeren gruplara (örneğin karbonil, karboksilik, hidroksil, kinon, ester vb.) sahip olduğu sonuçlarına varmışlardır. Hidrokömürün yüksek oranda yoğunlaşmış kimyasal doğası sebebiyle hidrokömürün biyokütleden karbon dönüşümünde önemli bir artışa sebep olabilecek inatçı bir yapıya sahip olduğunu kabul etmişlerdir.

Gajic vd. (2012) şeker pancarı küspesi ve posasından 180, 200 ve 250 °C'lerde 4 ile 12 saatlik reaksiyon sürelerinde elde ettikleri hidrokömürleri 15 cm'lik toprak derinliğinde uygulamışlardır. 248 günlük inkübasyondan sonra hidrokömürlerden mineralleştirilen C miktarı %12 ile 32 arasında değişmiş ve 200 °C'den 250 °C'ye artan sıcaklıklarla büyük ölçüde azalmıştır, reaksiyon

süresinden ise daha az etkilenmiştir. Yüksek sıcaklıklar hidrokömürün O/C oranını azaltmış ve kararlı hidrokömür-C fraksiyonunun boyutu ile ortalama alıkonma süresini artırmıştır. Bu çalışma, hidrokömürlerin toprağa uygulanmasının toprak organik karbonunun koruduğunu ve böylece toprak kalitesinin artırdığını; uzun vadede ise C tutulumu sağlanabilirliğinin sınırlandırıldığını göstermiştir. Hidrokömürün toprak iyileştirici olarak değerlendirilmesinde, tüm HTK prosesindeki (hammadde beslenmesi ve ürün oluşturulması) sera gazı emisyonları ile C ve enerji dengelenmesi; besin maddelerinin ve suyun tamponlanması ve saklanması, toprak birikimi ve toprak biyolojik aktivitesi de önem taşımaktadır.

Goto vd. (2004) tavşan yiyeceği atıklarının kritik altı suda hidrotermal reaksiyonu sonucu hidrokömür elde etmişlerdir. Kesikli reaktörde 473-623 K, yarı kesikli reaktörde ise 473-573 K arasında deneyleri gerçekleştirmişlerdir. En fazla %50 oranında suda çözünebilir bileşen elde etmişlerdir. Kesikli reaktörde elde edilen süzüntülerde ise en fazla asetik asit (en fazla verim %2,6) ve laktik asit (en fazla verim %3,2) gözlemlemişlerdir. 523 K'de en fazla glikoz verimi %33 olarak bulunmuştur. Yarı kesikli reaktörde elde edilen süzüntülerde glikoz verimleri ise 473, 523 ve 573 K'de sırasıyla %11,5, %3,9 ve %8,7 olarak bulunmuştur.

Wiedner vd. (2013) buğday samanı, kavak kerestesi ve zeytin artıklarından 180, 210 ve 230 °C'lerde elde ettikleri hidrokömürlerin kimyasal modifikasyonlarını incelemişlerdir. Hidrokömürlerin pH, elektriksel iletkenlik, kül içeriği, element analizi ve verimlerinin yanında yığın kimyasal bileşimi ve spesifik bileşiklerin katkısı (lignin ve siyah karbon) değerlendirmişlerdir. Çalışma sonuçlarında, potansiyel çevresel risk açısından PAH ve dioksin içeriklerini de incelemişler ve düşük değerlere ulaşmışlardır; hidrokömürlerin pH değerleri 5'in altında olup asidiktir; buğday samanından elde edilen hidrokömürler en yüksek elektriksel iletkenlik değerine (1710 μ S/cm) ve kül içeriğine (%10,9) sahiptir. 230 °C'deki tüm örneklerin hidrokömür ve C verimleri artan sıcaklıkla %50-75 arasında düşüş göstermiştir. H/C ve O/C oranları sıcaklıkla artarken lignin içeriği azalmıştır. Sadece 230 °C'deki biyokütle dönüşümünün en yüksek olduğu ve N içeriği ve veriminin biyokütleden etkilendiği ve sıcaklığın ise hidrokömür kimyasal bileşenleri üzerinde en çok etkili olduğu sonuçlarına varmışlardır.

Yüksek hidrokömür verimleri ile C ve N verimleri göz önüne alındığında, hidrokömürlerin toprakta C ve N tutulumu potansiyeli avantajı sağlarken hala değerlendirilmesi gereken noktalar olduğu sonucuna varmışlardır.

Oliveira vd. (2013) mısır silajı, tavuk gübresi, katı çürütme atığı, saman ve gübre içeren yataklama malzemesi, kuru saman tarımsal artıkları ile lahana ve arpa endüstriyel organik atıkları ve de orman ve arazilerden ağaç kabuğu parçaları ormancılık artıklarından elde ettikleri HTK ürünlerini incelemişlerdir. Tarımsal artıkların karışımından elde ettikleri hidrokömürlerin farklı kalitede, farklı kütle ve enerji verimlerine sahip olduklarını gözlemlemişlerdir. Daha fazla lignoselülozik artık kullanılarak hidrokömürlerde daha yüksek kütle ve enerji verimlerine ulaşmışlardır. Mısır silajı ve arpa artıkları gibi daha düşük molekül ağırlığına sahip karbonhidratlar bakımından zengin artıklardan HTK ile elde edilen hidrokömürlerde daha iyi kaliteye ulaşılmış ve bu hidrokömürler linyit kömürüyle daha fazla benzerlik göstermiştir. Proses süzüntüsünde ise 16,3 L CH₄/kg KM (kuru madde) değerine ulaşılmıştır. HTK prosesi ile organik artıkların linyit kömürüyle karşılaştırılabilir katı yakıtlara dönüşümü sağlanırken harmanlanmış tarımsal atıkların bu proses için uygun oldukları sonucuna varılmıştır. Ayrıca çoğu hidrokömürün susuzlaştırma ve kurutma özellikleri çok iyi olmakla beraber proses süzüntüsü enerji verimliliğini artırmak için biyogaz tesislerinde kullanılabilir.

Reza vd. (2014a) selüloz, buğday samanı ve kavaktan elde ettikleri hidrokömürler ve HTK proses süzüntüleri üzerine reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin etkilerini incelemişlerdir. Bu araştırmada 0-480 dakika arası reaksiyon süreleri ile 200, 230 ve 260 °C sıcaklıklar, hidrotermal reaksiyon sistemi için yeni geliştirilen sulu çamur örnek besleme sistemi ile 18,6 litrelik Parr reaktöründe denenmiştir. Selülozdan 230 °C’de elde edilen hidrokömürün C miktarı 90 dakikadan sonra hızla artmıştır. Kavak ve samanın HTK prosesinde sıvı hal reaksiyonları saatlerce devam etmiştir. Daha düşük sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde proses süzüntülerinde şekerler (sakaroz, glikoz ve fruktoz), HMF ve furfural en yüksek değerlerde bulunmuştur; bu bileşiklerin bozunması birinci derece reaksiyon kinetiği ile gerçekleşmiştir. Saman ve kavaktan elde edilen HTK süzüntüleri için tüm şekerlerin (glikoz, fruktoz, sakaroz ve ksiloz), furfuralın ve

HMF bileşiklerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla 95–127, 130–135 ve 74–90 kJ/mol değerleri arasında bulunmuştur. Selülozdan elde edilen HTK süzüntüleri içinse bu değerler daha düşük bulunmuştur. Organik asitlerin (asetik asit, formik asit ve laktik asit) ve fenolik bileşiklerin (fenol, katekol, guaiakol) miktarlarının HTK şiddeti arttıkça arttığını gözlemlenmiştir.

Mumme vd. (2011) anaerobik çürütme yöntemiyle elde ettikleri mısır silajını HTK prosesinde kullanmışlardır. Bu mısır silajından elde edilen hidrokömürler daha önceden iki aşamalı katı hal reaktör sisteminde 55 °C’de işlem görmüştür. HTK prosesi ise sitrik asit pH düzenlemesi ile 1 litrelik karışmalı basınç reaktöründe gerçekleştirilmiştir. İşlem görmüş mısır silajı 190 °C’de 2 saatlik reaksiyon süresi ılıman koşullarında karbonlaştırılmış ve hidrokömürler makro boyutlu amorf yapı özellikleri göstermiştir. Hidrokömürlerin C içerikleri %59-79 (kuru külsüz baz üzerinden) arasında değişirken üst ısı değerleri 25-36 MJ/kg arasında değişmiştir. Sıcaklık en etkili değişken olarak gözlemlenmiştir. BET analizi ile yüzey alanı tayini yapılmış ve 190 °C’de en yüksek yüzey alanı değerine (12,3 m²/g) ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlara dayanarak hidrokömürlerin alternatif yakıt ya da toprak iyileştirici olarak kullanımları ilgi çekicidir. Çürütme artıklarından elde edilen hidrokömürlerin öncelikli uygulamalarını tanımlamak ve proses işleyişi ve kömürün molekül yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olmak için çalışmalara önem verilmesi gerekliliği sonucuna varmışlardır.

Atık biyokütleden HTK ile katı biyokömür yakıtının eldesi çalışmasında Liu vd. (2013) hindistancevizi lifi ve kuru okaliptüs yapraklarından 150-375 °C arası sıcaklıklarında ve 30 dakikalık deney sürelerinde HTK deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Bu deney ile atık biyokütlelerin işlenmesi ve enerji yoğunluklarının artırılması amaçlamıştır. Üretilen biyokömürlerin karakter analizleri yapılmış ve yakıt kaliteleri değerlendirilmiştir. Biyokömürler ısı üretimi için düşük kaliteli kömürler ile direk ve kısmi yanma için uygun bulunmuştur. Kimyasal analiz sonuçları ise işlem görmüş biyokütlenin ham biyokömürle karşılaştırıldığında daha yüksek yakıt kalitesine sahip olduğu; örneğin uçucu madde /(uçucu madde + sabit karbon) oranının azaldığı, C içeriğinin arttığı ve kül içeriğinin daha az olduğu gözlemlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte biyokömürün

enerji yoğunluğu artmış ve linyitinkine yakın üst ısı değerlerine ulaşılmıştır. FT-IR ve ¹³C-NMR analizleri, lignin daha yüksek sıcaklıklarda bozunurken en çok hemiselüloz ve selülozun 250 °C altında bozunduğunu göstermiştir. Artan sıcaklıkla biyokömürlerin aromatikleşmesi artmış ve süperkritik su işleminden sonra biyokömür içerisinde önemli miktarlarda lignin parçaları kalmıştır. Biyokömürler ham biyokütleler ile karşılaştırıldıklarında artmış alevlenme sıcaklıklarına ve daha yüksek yanma sıcaklık bölgelerine sahip olmuştur. Biyokömürlerin ısı üretiminde kullanılmaları amacıyla atık biyokütlenin hidrotermal karbonlaştırılması için 250 °C optimum sıcaklık olarak bulunmuştur. Bu çalışma, HTK prosesinin farklı biyokütlelerin yakıt kaliteleri arasındaki farklılıkları daralttığını göstermiştir. Çalışma sonucunda, HTK prosesinin yüksek enerji yoğunluğuna sahip biyokömürlerin direk kömür yakmalı kazanlarda kullanılabilmesi için gelecek vadeden bir dönüşüm prosesi olduğu sonucuna varmışlardır.

Busch vd. (2013) çalışmalarında *Tradescantia* mikroçekirdek testi ile farklı hidrokömürler ve biyokömürlerin genotoksik etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada hidrokömür ve biyokömürlerin biyoindikatör testleri ile ekotoksikolojik risk değerlendirilmesi için test metotları uyarlanmıştır. Mısır silajı, yemek artıkları, biyogaz tesisi çürütme artıkları, kesilmiş çimen ve lağım atıksuyundan HTK ile elde edilen hidrokömürler ile zeytin artıkları, kavak odunu talaşı, buğday samanı ve *Miscanthus* biyokütlelerinden piroliz ile elde edilen biyokömürler bu çalışmada kullanılmıştır. Hidrokömürler önemli ölçüde negatif sonuçlar göstermiştir. Hidrokömürle yapılan ek çimlenme deneylerinde biyokömürle karşılaştırıldığında hacimce %5'in üstündeki eklemelerde çimlenme engellenmesi oluşmuştur. Buna karşın, toksik hidrokömürün bundan önce biyolojik ya da kimyasal işlem görmesi sonrasında toksik etkiler tamamen giderilmiştir. İşlem görmüş bazı hidrokömürlerde gelişen canlandırıcı etkiler görülmüştür. Hidrokömürün biyolojik işlem görmesi, yeterli çevre güvenliği sağlamak için madde özelliklerindeki değişiklikler için önemli bir adım oluşturmaktadır. Hidrokömürdeki bilinmeyen fototoksik ve genotoksik bileşiklerin tanımlanması için ileri çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada olduğu gibi bu bilinmeyen bileşiklerin insan sağlığına üzerinde oluşabilecek etkileri nedeniyle hidrokömür işlenirken dikkatli olunmalıdır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında yapılmış olan tüm deney ve analiz çalışmaları ATB Araştırma ve Biyomühendislik laboratuvarlarında (Leibniz Institute for Agricultural Engineering Potsdam-Bornim e.V./ Almanya) gerçekleştirilmiştir.

3.1 Deneylerde Kullanılan Maddeler

Hidrotermal Karbonlaştırma (HTK) deneysel çalışmalarında; biyokütle olarak Anadolu Etap, Mersin, Türkiye firmasından sağlanan portakal küspesi (PK) kullanılmıştır. Portakal küspesi, önce laboratuvar ortamında oda sıcaklığında, daha sonra 105 °C'lik etüvde 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Portakal küspesinin nem içeriği % 40,79 olarak bulunmuştur. Portakal küspesinin bileşenleri ve bazı özellikleri Çizelge 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Portakal küspe bileşenleri, % ağırlıkça (kuru baz üzerinden)

Bileşen	
Ham Fiber	14,7 ± 0,4
Lignin	3,3 ± 2,3
Selüloz	14,3 ± 2,5
Hemiselüloz	6,3 ± 1,6
Nötral Deterjan Fiber	23,9
Asit Deterjan Fiber	17,6

Çizelge 3.2 Portakal küspesinin bazı özellikleri ve elemental bileşimi

Bileşen	Birim	
pH		3,76 ± 0,02
Elektriksel İletkenlik	ms/cm	2,79 ± 0,02
Kuru Madde (TS105)	yaş ağırlık, %	59,2
Organik Katılar (oTS)	kuru ağırlık, %	94,5 ± 0,1
Kül	kuru ağırlık, %	5,5
C	kuru ağırlık, %	45,4 ± 0,1
H	kuru ağırlık, %	6,3 ± 0,2
N	kuru ağırlık, %	1,59 ± 0,02
S	kuru ağırlık, %	0,15 ± 0,01
O	kuru ağırlık, %	46,55
C/N	kuru ağırlık, %	28,57
P	mg/kg	1002± 59
Üst ısı değeri*	MJ/kg	20,3

Üst ısı değeri, kuru külsüz baz üzerinden, HHV= 336·C+1418·H-153·O+0,72 ·O² (Mott and Spooner, 1940).

3.2 Yöntemler

3.2.1 Hidrotermal karbonlaştırma (HTK) deneyleri

Hidrotermal karbonlaştırma (HTK) deneylerinde; sabit deney koşulları Parr Instrument Company (USA) ve onun ilişkili yazılımı ‘‘ SpecView’’in ‘‘4848 Reaktör Kontrol Edicisi’’ kontrol birimi ile sağlanmış olup deneyler firmanın 1 litrelik karıştırılmalı basınç reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Reaktör, bir dış direnç ısıtıcı ile basınç ve sıcaklık için iç sensörlerle donatılmıştır (Şekil 3.1).

Portakal küspesi çürümeden saklanabilmesi için 105 °C’lik etüvde 24 saatlik kurutulmuş ve her bir HTK deneyi için 1:8 (%12,5 biyokütle / su oranı) oranı sağlanacak şekilde 50 g biyokütle 400 g su ile karıştırılıp reaktöre beslenmiş, biyokütlenin tamamen suyun içine batması sağlanmıştır. HTK deneyleri 175, 190, 225 ve 260 °C sıcaklıklar ile 30, 60, 90 ve 120 dakikalık zaman dilimleri içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deney planı Çizelge 3.3’te gösterilmiştir.



Şekil 3.1 HTK reaktörü, Parr Instrument Company (USA)

HTK deneyleri süresince reaktör içerikleri 90 rpm sabit hızla karıştırılmıştır. Reaktör kontrol birimi reaktör içerisinde dakikada 3°C'lik sabit ısıtma hızı sağlanacak şekilde düzenlenmiştir. Reaktör basıncı bir basınç vanası ile izlenmiştir. Genellikle su buhar basıncına eşit veya biraz üzerinde bir basınç gözlenmiştir.

Deneyler esnasında istenilen sıcaklık değerine ulaşmak için 50 ile 80 dakikalık zaman dilimleri gerekli olmuştur. İstenilen sıcaklığa ulaşıldıktan ve reaksiyon istenilen sürede tutulduktan sonra ısıtıcı kapatılmış ve ısı yalıtımı çıkarılmıştır. Reaktör buz banyosuna daldırılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Reaktör yaklaşık 50 °C'ye kadar soğutulduktan sonra vana açılarak reaktör içindeki gaz atmosfere salınmıştır. Reaktör içeriği, saf suyla yıkanmış Whatman 3 numaralı oluklu filtre kağıdından vakum filtrasyonu ile süzülerek katı kısım (hidrokömür) süzüntüden ayrılmıştır. Hidrokömür 105 °C'lik etüvde 24 saat kurutulduktan sonra tartılmış ve analiz için ağzı kilitli plastik torbalarda laboratuvar ortamında oda sıcaklığında saklanmıştır. Sulu çözelti ise sonraki analizler için cam şişede 4°C'te saklanmıştır.

Çizelge 3.3 HTK deney planı

Hidrokömür Örnekleri	Deney Sıcaklığı (°C)	Deney Süresi (dk)
HTC OP 175-30	175	30
HTC OP 175-60	175	60
HTC OP 175-90	175	90
HTC OP 175-120	175	120
HTC OP 190-30	190	30
HTC OP 190-60	190	60
HTC OP 190-90	190	90
HTC OP 190-120	190	120
HTC OP 225-30	225	30
HTC OP 225-60	225	60
HTC OP 225-90	225	90
HTC OP 225-120	225	120
HTC OP 260-30	260	30
HTC OP 260-60	260	60
HTC OP 260-90	260	90
HTC OP 260-120	260	120

3.2.2 Ham Fiber ve Deterjan Fiber Analizleri

Fiberler selüloz, hemiselüloz ile protein ve fenollerden, özellikle lignin polisakkaritlerinden oluşmaktadır.

3.2.2.1 Ham fiber analizi

Fiber analiz ANKOM ^{A2000} “filtre torbası” tekniğinden (AOAC onaylı prosedür Ba6a-05; VDLUFA Metot Kitabı, Cilt III, Bölüm 6.1.1 ve 6.5.2) yararlanılarak hesaplanmıştır. Ham fiberin analizi için termal işlem görmemiş biyokütle, 0,255 N sülfürik asit (1,25 g H₂SO₄/100 ml) ve 0,313 N sodyum hidroksit (1, 25 g NaOH/100 ml) çözeltileri ile parçalanmıştır. Ayrılan bileşenler genellikle protein, şeker, nişasta, yağ ile hem yapısal karbonhidratlar hem de

lignin kısımlarından oluşmaktadır. Parçalanma sonucunda kalan organik artık, biyokütlenin ham fiber değerini (3.1) vermiştir.

$$\% HF = \frac{(W3 - (W1 * C1)) * 100}{W2} \quad (3.1)$$

W1= Filtre torbası dara ağırlığı,

W2= Numune ağırlığı,

W3= Organik madde ağırlığı (torba ve fiberin kızdırma sonrası kütle kaybı),

C1= ‘‘Boş torba düzeltme’’ faktörü (kör ağırlık; kızdırma sonrası boş torba ağırlığı / orijinal boş torba ağırlığı)

3.2.2.2 Deterjan fiber analizleri

Deterjan fiber, protein ve nişastanın buharlaştırılması için deterjan çözeltileri kullanılarak parçalanma sonrası bitki hücrelerinden kalan artıktır. Nötral deterjan fiber (NDF), asit deterjan fiber (ADF) ve asit deterjan lignin (ADL), Van Soest metoduyla belirlenmiştir.

Nötral deterjan fiber çözünmeyen fiberdir. Nötral deterjan çözeltisi, ana bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignini geri kazanır. NDF'nin değeri aşağıdaki denklik (3.2) ile belirlenmiştir:

$$\%NDF = \frac{(W_o - W_t) * 100}{W_s} \quad (3.2)$$

Hücre çözünebilir maddesi= 100- % NDF

W_o= Fırınlanmış kroze ağırlığı + fiber,

W_t= Fırınlanmış krozenin ağırlığı (darası alınmış),

W_s = Fırınlanmış numune ağırlığı

Asit deterjan fiber, asitli çözelti eklendikten sonra kalan artıktır; NDF'nin hemiselüloz içermeyen kısmıdır. Cetyl trimethyl-ammonium bromide (CTAB) çözeltisi ve H₂SO₄ kalan selüloz ve ligninden proteinleri ve mineralleri (kül) ayrıştırır; selüloz ve lignini geri kazanır. ADF, lignin tayinine olanak sağlamaktadır. ADF'nin değeri aşağıdaki denklik (3.3) ile belirlenmiştir:

$$\%ADF = \frac{(W_o - W_t) * 100}{W_s} \quad (3.3)$$

W_o= Fırınlanmış kroze ağırlığı + fiber,

W_t= Fırınlanmış krozenin ağırlığı (darası alınmış),

W_s= Fırınlanmış numune ağırlığı

Asit deterjan lignin metodunda kullanılan deterjan, proteini ve lignin tayinini engelleyebilecek diğer asitle çözünür maddeyi giderir. ADF kalanı selüloz, lignin, kütin ve asitle çözünmez kül (çoğunlukla silika) içermekte olup % 72'lik sülfürik asitle (1469,4g H₂SO₄ + 530,6g H₂O) işleme sokulduğunda asit selülozu çözmektedir. Kalan maddenin 600°C'de 6,5 saat küllenmesi sonucu ham lignin (3.4) elde edilmektedir. Lignin, NDF'nin sindirilemeyen kısmıdır.

$$\%ADL = \frac{L * 100}{W_s} \quad (3.4)$$

L= %72'lik sülfürik asitle işlem sonrası kızdırma kaybı,

W_s= Fırınlanmış numune ağırlığı

3.2.3 Kuru madde (TS105)

Kuru madde, tüm biyokütlenin susuz madde kısmını belirtmektedir. Kuru madde tayini VDLUFA Metot Kitabı, Cilt III, Bölüm 3.1 (DIN EN 12880, S. 2a)'e göre gerçekleştirilmiştir. Numune, sabit bir ağırlığa kadar (1-2 g) kroze içine tartılıp 105 °C sıcaklıkta bir kurutucu fırın içinde en az 15 saat kurutulmuştur. Bir desikatörde yaklaşık bir saat soğutulmaya bırakılmış ve hassas bir terazide kalan tartılmıştır. Maddenin %100'i ile kuru madde içeriği arasındaki farkın su içeriği olduğu varsayılır.

Kuru madde aşağıdaki denklik (3.5) ile belirlenmiştir:

$$TS105 (\%yaş\ madde) = \frac{Son\ Ağırlık * 100}{Numune\ Ağırlığı} \quad (3.5)$$

3.2.4. Organik katılar (oTS)

Organik kuru madde, biyokütlenin biyobozunabilir kısmını ifade eder.

Belirlenmiş koşullar altında maddenin tüm organik içeriğinin yanması sonucu kalan madde külü ifade eder.

Organik kuru madde tayini VDLUFA MK, Cilt III, Bölüm 8.4 'e göre belirlenmiştir. TS105 tayininin son ağırlık ve kroze ağırlığı, kül tayininin ilk ağırlık ve kroze ağırlığına eşittir. Numune, TS105 tayininden sonra, havalı bir fırında 550 °C 'te 5 saat boyunca küllenmiştir. Desikatörde 1 saatlik soğumaya bırakıldıktan sonra örneğin tartımı alınmıştır.

$$Kül (\%kuru\ madde) = \frac{Son\ Ağırlık * 100}{Numune\ Ağırlığı} \quad (3.6)$$

$$oTS (\%kuru\ madde) = 100 - Kül \quad (3.7)$$

3.2.5 Elemental analiz

C, H, N ve S elementlerinin eş zamanlı analizi için katalitik yanma tekniği üzerine çalışan Vario EL III element analiz cihazı (Elementar Analysesysteme GmbH) kullanılmıştır. Oksijen değeri ise fark metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2.6 Sulu çözelti analizi

3.2.6.1 Fenoller, aldehitler, şekerler ve organik asitler

Tez kapsamında yapılan HTK deneyleri sonucunda elde edilen sulu çözeltilerde, fenol (fenol, kresol, katekol, guaiakol ve diğerleri), aldehit (furfural ve HMF), şeker (inulin, sakaroz, glukoz ve fruktoz) ve organik asit (laktik, asetik ve formik asit) yapılarının tayini kalitatif ve kantitatif olarak HPLC yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

Şekerlerin tayini örnek çözeltisinin direk 0,45 µm'lik selüloz şırınga filtreden geçirilmesi ile yapılırken; HMF ve furfural yapılarının tayini için ise 1 ml'lik örnek 9ml'lik saf su ile seyreltilip (1:10) 0,45 µm'lik selüloz şırınga filtreden geçirilmiş, ölçüm için hazırlanmıştır.

Formik asit tayini için ise sıvı örnekler 5000 rpm hızla 10 dakika santrifüjlenmiştir (Potina 35R, Hettich). Örnek 0, 2 µm'lik selüloz asetat şırınga filtresinden (Sartorius) uygun bir HPLC şişesine dökülüp ölçüm için hazırlanmıştır.

Çizelge 3.4 Sulu çözelti analizi için HPLC cihazı parametreleri

Cihaz	ICS 3000, DIONEX
Kolon	Eurospher II (150 X 4mm) Knauer
Hareketli faz	0,01 N H ₂ SO ₄
Akış	1,00 ml /dk
Basınç	100-3100 psi
Sıcaklık	23 ° C
Enjeksiyon Hacmi	10 µl
UV görünür dalga boyu	280 nm

Kolonda eluent olarak ultra saf su (A) ve %50'lik asetonitril (B) kullanılmıştır. Tespit ve miktar limitleri DIN 32645 ile uyumlu olan boş değer HPLC ölçüm metoduna göre hesaplanmıştır.

3.2.6.2 Toplam organik karbon (TOK) tayini

Toplam organik karbon (TOK) tayini HTK deneyleri sonrası elde edilen sulu çözeltilerde yapılmıştır. TOK tayini için SHIMADZU firmasının TOC-5050A analiz cihazı ile Uzaklaştırılamayan Organik Karbon (NUOK) analiz yöntemi kullanılmıştır.

TOK tayininde ilk adım, inorganik karbon bileşenlerinin asidik şartlar altında uzaklaştırılmasıdır. Numuneden 1g alınmış ve 100 ml'lik saf su (1:100 oranı) ile karıştırılmıştır. Numune, cihaza beslenmeden önce 2M HCl'den 60µl alınmış ve 5 dakika asitlenmiştir. Asitlenmiş numuneler, 150ml/dk sistem akışına sahip yüksek saflıktaki sentetik havanın içinden geçirilmiştir. Bu işlem sırasında uçucu asitler ve uçucu organik maddeler de giderilmiştir. Numune CO₂'ye parçalanmış ve açığa çıkan CO₂ kızılötesi gaz analiz cihazıyla (NDIR) ölçülerek numunedeki toplam organik karbon miktarı belirlenmiştir.

3.2. 6. 3 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) tayini

KOİ tayininde HACH LANGE küvet testi kullanılmıştır. HTK sulu çözelti numunesi, derişik sülfürik asit (H₂SO₄) ortamında 2 N potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇, mg oksijen/ml) ile reaksiyona girmiştir. Reaksiyon esnasında sarı krom (VI)'in, yeşil krom (III) 'e indirgenmesi ve yükseltgenebilir maddelerin yükseltgenmesi gerçekleşmiştir. Reaksiyonun süresi 148 °C'de 2 saattir. Numune KOİ değeri, 620nm dalga boyunda bir fotometre CADAS 200 UV-Görünür spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Saptama sınırı ise yaklaşık olarak 10 mg/l'dir.

3.2.7 pH ve elektriksel iletkenlik tayini

pH ölçümü için 10 gram numune, 100 ml'lik saf su içeren 300 ml'lik bir erlenmeyer içinde çözünmüştür ve 20 dakika boyunca 150 rpm hızıyla çalkalanmıştır.

Ölçüm, otomatik sıcaklık dengesi için tek çubuklu ölçüm elektrotu (Sen Tix 41, WTW MultiLab 540) vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. pH metre cihazı (inoLab pH 720, WTW) hassasiyeti $\pm 0,02$ 'dir.

Elektriksel iletkenlik tayini, hassasiyeti $\pm 0,02$ olan ölçüm cihazı (LF graphite Tetra Con 325, WTW) ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.8 Polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) analizi

Polisiklik aromatik hidrokarbonların analizinde Soxhlet Ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem toprakların ve tortu halindeki maddelerin PAH'larının ekstraksiyonu için hala geniş ölçüde tercih edilmektedir.



Şekil 3.2 Soxhlet ekstraktör cihazı ve Rotary buharlaştırıcısı

Soxhlet ekstraksiyon yönteminde, öğütölme gerekliliği olmayan 105 °C'lik etüvde kurutulmuş hidrokömür örneği yüksük şeklindeki ekstraksiyon tüpüne yerleştirilip hassas terazide yaklaşık olarak 4-5 gram tartılmıştır. Daha sonra ekstraksiyon tüpü Soxhlet ekstraktörüne yerleştirilmiştir. Çözücü olarak kullanılan 150 ml toluen, şilifli bir balona alınmıştır ve deney düzeneğinde ekstraktöre bu balon ve yoğunlaştırıcı takılmıştır. Kaynama sıcaklığı üzerinde ısıtılan ve buharlaşması sağlanan çözücünün buharı yoğunlaşarak hidrokömür üzerine düşüp yüksük şeklindeki tüp yoğunlaşan çözücü ile tam dolduğunda, ‘bypass’ kolunun seviyesine ulaşmıştır. Çözücü seviyesi sifonun tepesine ulaştığında çözücü tüm örnek seviyesini boşaltıp çözücü balonuna geri damlamıştır. Reflux olarak adlandırılan yoğunlaşma, yükselme ve sifon döngüsü tüm hidrokömür örneği tamamen ekstrakte edilene kadar sürekli tekrar edilmiştir.

Soxhlet ekstraksiyon yönteminde her döngü sonrasında, katının içerdiği bir miktar organik bileşik, çözücü içinde çözünüp döngüye tekrar katılmayarak balon içinde birikmektedir. Bu işlem hidrokömür örneklerinde yaklaşık olarak 6 saat sürmüştür.

Soxhlet ekstraksiyonu sonucunda balon içinde arta kalan çözücü, HEI-VAP ADVANTAGE G1 (ML) model rotary buharlaştırıcısı (HEIDOLPH) ile uzaklaştırılmıştır. Buharlaştırıcı, toluen için 77 mbar basınca ve 50 rpm dönüş hızına ayarlanmıştır. Su banyosu sıcaklığı da 60°C'ye getirilmiştir.

Buharlaştırma tamamlandıktan sonra balonun içindeki ekstraktlar 10 ml %75'lik Asetonitril ile seyreltilmiş ve PTFE şırınga filtreleri kullanılarak küçük şişelere filtre edilmiştir ve numune PAH analizi için hazırlanmıştır. Kolonda eluent olarak ultra saf su (A) ve %75'lik asetonitril (B) kullanılmıştır.

Çizelge 3.5 PAH analizi için HPLC cihazı parametreleri

Cihaz	ICS 3000, DIONEX
Kolon	Eurospher II (150 X 4mm) Knauer
Hareketli faz	0,01 N H ₂ SO ₄
Akış	1,00 ml /dk
Basınç	100-3100 psi
Sıcaklık	23 ° C
Enjeksiyon Hacmi	10 µl
UV görünür dalga boyu	254 nm

3.2.9 Su tutma kapasitesi (WHC) tayini

Su tutma kapasitesi tayini için bir toprak numunesi ile portakal küspesinden HTK ile elde edilen hidrokömür örnekleri kullanılmıştır.

Su tutma kapasitesi tayininde istenilen kuru madde örnek miktarı (toprak ve hidrokömür karışımı) 100 gram ve toprakta istenilen karbon içeriği miktarı yüzde 2 (%2) varsayılarak belirlenmiştir.

Bu tayinin uygulanacağı hidrokömür örneklerinin karbon içerikleri yüzde katı ağırlık (%TS) üzerinden hesaplanmıştır. Hidrokömürlerin yaş ağırlık (%FM) üzerinden kuru madde miktarları 100 gram olarak kabul edilirken numune toprağı 92,87 gramdır. Toprağın katı ağırlık üzerinden karbon içeriği %1,064'tür. Su tutma kapasitesi tayini için kullanılan toprak numunesinin özellikleri aşağıdaki Çizelge 3.6 ve 3.7'de sıralanmıştır.

Çizelge 3.6 Toprak numunesinin kuru madde ve CHNS özellikleri

Kuru Madde, TS105 (%yaş ağırlık)	92,87
Organik Katılar, oTS (% KA)*	2,282
pH	6,3
C (%KA)	1,064
N (%KA)	0,0931
H (%KA)	0,202
S (%KA)	0,0153

*KA: kuru ağırlık

Çizelge 3.7 Toprak numunesinin eser element özellikleri

Element	(mg/kg, KA)	Element	(mg/kg, YA)
Nmin-NH ₄ -N	0,32	Mg	1968
Nmin-NO ₃ -N	49,59	Mn	434,8
Element	(mg/kg, YA)**	Mo	BSA
Al	15677,0465	Na	214,1
As	BSA***	Ni	BSA
B	10,52	P	995,4
Ca	4939	Pb	30,59
Cd	0,4862	S	140,3
Co	4,527	Se	BSA
Cr	41,59	V	21,37
Cu	20,83	Zn	51,74
Fe	8785		
K	4021		

** YA: yaş ağırlık;

***BSA: belirtme sınırının altında

Kuru madde örneği için kullanılacak HTK hidrokömür miktarı, M_{HTK} ile toprak miktarı, M_t denkliklerin (3.8, 3.9) birlikte çözümü ile hesaplanmıştır.

$$M_t * (\%C_t) + M_{HTK} * (\% C_{HTK}) = (M_t + M_{HTK}) * (\%C_{istenilen}) \quad (3.8)$$

$$M_t = 100 - M_{HTK} \quad (3.9)$$

M_t = toprak miktarı (g, kuru ağırlık,%),

C_t = toprak karbon içeriği (%),

M_{HTK} = HTK hidrokömür miktarı (g, kuru ağırlık,%),

C_{HTK} = HTK karbon içeriği (%)

$C_{istenilen}$ = toprakta istenilen karbon içeriği

Su tutma kapasitesi tayini için kullanılacak yaş madde toprak miktarı M_t , *yaş* ise aşağıdaki denklikten (3.10) hesaplanmıştır.

$$M_t, \text{yaş} = \frac{M_t * 100}{\text{kuru madde, TS}_{105}} \quad (3.10)$$

Çizelge 3.8 Yaş madde toprak ve hidrokömür miktarı ile bunların karışım miktarlarının kuru madde ve yaş maddedeki miktarları

	Kuru Madde Örneği		Yaş Madde Örneği	
Örnek	M_{HTK} (g)	Mt (g)	M_{HTK} (g)	Mt, yaş (g)
HTC OP 175-30	1,76052364	98,2394764	1,76052364	105,781712
HTC OP 190-30	1,77319744	98,2268026	1,77319744	105,768066
HTC OP 225-30	1,68995775	98,3100422	1,68995775	105,857696
HTC OP 175-60	1,79668305	98,203317	1,79668305	105,742777
HTC OP 190-60	1,72324913	98,2767509	1,72324913	105,821849
HTC OP 225-60	1,65382713	98,3461729	1,65382713	105,8966
HTC OP 175-90	1,75458329	98,2454167	1,75458329	105,788109
HTC OP 190-90	1,63134412	98,3686559	1,63134412	105,92081
HTC OP 225-90	1,63476317	98,3652368	1,63476317	105,917128
HTC OP 175-120	1,71002631	98,2899737	1,71002631	105,836087
HTC OP 190-120	1,71850329	98,2814967	1,71850329	105,826959
HTC OP 225-120	1,58493633	98,4150637	1,58493633	105,97078
HTC OP 260-120	1,37291716	98,6270828	1,37291716	106,199077
Toprak		100		107,677399

Çizelge 3.8'deki hesaplamalara ulaşıldıktan sonra su tutma kapasitesi tayini için belirlenen miktarlarda HTK hidrokömür ve toprak karışımı hazırlanmıştır. Darası alınmış 250 ml'lik cam bir şişe içine önce toprak tartılmış ve daha sonra tekrar darası alınarak HTK örneği belirlenen miktarda eklenmiştir.

Karışım şişe içinde bir süre çalkalandıktan sonra daha önceden içine filtre kağıdı koyulmuş ve darası alınmış cam krozelerin içine yaklaşık olarak 20 gram tartılmıştır. Krozelerin daraları not edilmiştir. Krozeler bir petri kabı içine kabın kenarlarına değecek şekilde yerleştirilmiş ve krozelerdeki karışım miktarının boyunu geçmeyecek şekilde saf su ilave edilmiş ve bir gün süreyle bekletilmiştir.



Şekil 3.3 Toprak numunesi ve hidrokömürlerin bulunduğu cam şişe ve krozeler

Ertesi gün bütün krozeler daha önceden içerisine kum koyulmuş ve altından ufak delikler açılmış alüminyum tepsinin üzerine yerleştirilmiştir. Kumun su ile iyice doymun hale gelmesi sağlanmıştır. Krozelerin üzerine saat camları yerleştirilmiştir. Bu halde kum banyosunda krozeler 3 saat beklettirildikten sonra tartılmış ve krozelerin daraları dahil edilmeyerek doymun haldeki toprak kütlesi not edilmiştir.

Krozeler 105 °C'lık etüvde 24 saat boyunca bekletilmiş ve ertesi gün etüvden alınan krozeler soğuyana kadar desikatörde bekletilmiştir. Soğuduktan sonra krozelerin tekrar tartımları alınmıştır ve daraları dahil edilmeyerek kurutulmuş haldeki toprak kütlesi not edilmiştir.

Su tutma kapasitesi denklikten (3.11) hesaplanmış ve grafiğe geçirilmiştir:

$$\text{Su tutma kapasitesi (\%)} = \frac{(\text{doymun toprak,g} - \text{kurutulmuş toprak,g}) * 100}{\text{kurutulmuş toprak,g}} \quad (3.11)$$

3.2.10 İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile eser elementlerin analizi

ICP-OES yöntemi ile eser elementlerin eş zamanlı tayinleri duyarlı, hızlı, basit ve doğruluğunun yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedir.

ICP-OES ile eser element analizi yapılırken kullanılan cihazların özellikleri Çizelge 3.9’da sıralanmıştır.

Çizelge 3.9 ICP-OES cihazı ve analizde kullanılan diğer cihaz özellikleri

Cihaz Verileri	ICP-OES Thermo Scientific
Cihaz Seri	iCAP 6000
Cihaz Türü	1Cap 6300 Duo
Otomatik Numune Alma Cihazı	ASX-520, CETAC- Technology
Mikrodalga	Start 1500 Mikrodalga Sistemi /Ultra Clave IV- yüksek basınçlı mikrodalga, MWS Vertriebs GmbH, Leutkirch
Titreşimli Öğütücü	Retsch, GM 200

ICP-OES yönteminde analizler VDLUFA Metot Kitabı Cilt III, besleme analizi Bölüm 10.8.1’e göre tayin edilmiştir.

Katı örnekler 60 °C’de 48 saat boyunca kurutulduktan sonra titreşimli öğütücüde 10000 rpm hızında 45 saniye öğütülmüştür. Daha sonrasında örnekler PTFE mikrodalga tüplerine 0,1- 0,3 gram tartılmış ve %65’lik 8 ml nitrik asit ile karıştırılmıştır ve cihaz çalıştırılmıştır. Her bir örnek için farklı sıcaklık profili bulunmaktadır.

Daha sonra PTFE tüplerindeki asitlenmiş örnekler falcon tüplerine alınıp ultra saf su ile 50 ml’ye seyreltilmiş ve eser element analizi için hazır hale getirilmiştir.

ICP-OES ile tayin edilebilen elementler Al, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Se, V ve Zn’dir.

Çizelge 3.10 Plazma kurulumu

Örnek Besleme Parametreleri	
Örnek pompa hızı	25 rpm
Analiz pompa hızı	25 rpm
Stabilizasyon zamanı	0 sn
Pompa hortum tipi	Tygon turuncu/ beyaz
Plazma Parametreleri	
Plazma gazı	Alpha gaz 1 Ar, %99,999 saflıkta
Dalga bandı	UV ve görünür
Radyo frekans (RF) gücü	1250 W
Yardımcı gaz akışı	1,5 L/dk
Sisleştirici gaz akışı	0,5 L/dk

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Elemental Analiz

Portakal küspesinden HTK deneyleri sonucunda elde edilen hidrokömürlerin elemental analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Elemental analiz sonuçlarında görüldüğü gibi, HTK deneyleri sonucunda tüm hidrokömürlerin karbon, sülfür ve azot içeriklerinde portakal küspesine oranla artış gözlenirken oksijen ve hidrojen içeriklerinde ise azalma gözlenmektedir.

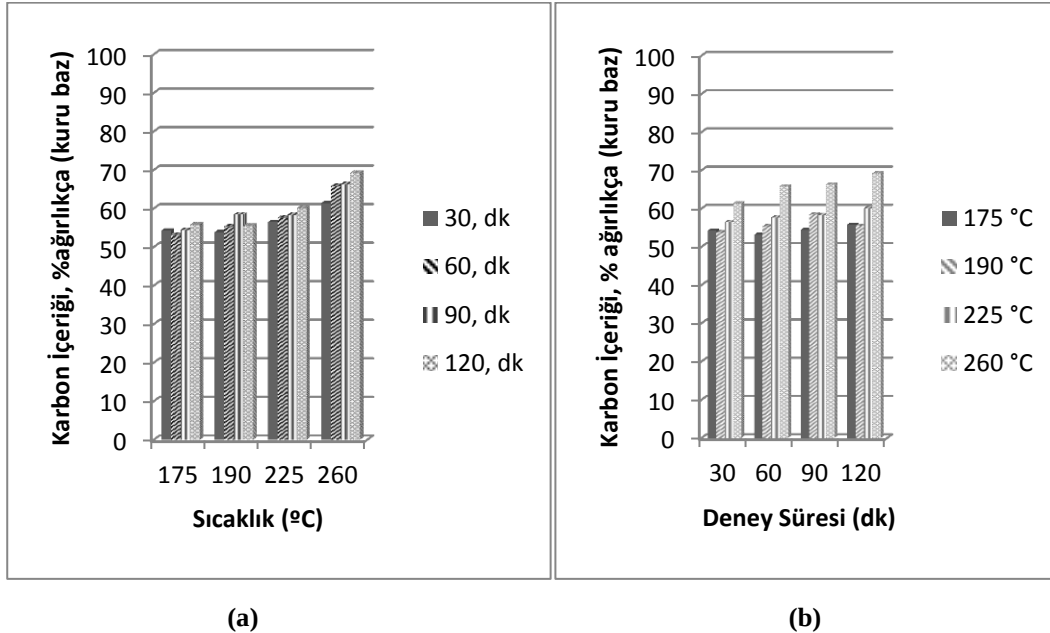
Hidrokömürlerin karbon içerikleri, deney sıcaklıkları ve süreleri göz önüne alınıp (Şekil 4.1) değerlendirildiğinde sıcaklığın karbon içerikleri üzerinde deney süresinden daha etkili bir değişken olduğu gözlenmektedir. Örneğin 175 °C’de artan deney süreleri ile karbon içeriği çok değişmezken 175 ile 260 °C arasında artan sıcaklık ile birlikte karbon içeriklerinde daha büyük bir değişiklik gözlenmiştir

Çizelge 4.1 Elemental analiz sonuçları, % ağırlıkça (kuru bazda)

*Oksijen miktarı, fark metodu ile hesaplanmıştır.

Örnek	Deney süresi (dk)	C	H	N	S	O*	C/N	O/C**	H/C**
HTC 175	30	54,23	6,19	2,13	0,24	37,21	25,52	0,51	1,37
	60	53,16	6,10	1,98	0,26	38,50	26,87	0,54	1,38
	90	54,41	6,14	2,04	0,23	37,18	26,75	0,51	1,35
	120	55,80	6,00	2,14	0,23	35,83	26,14	0,48	1,29
HTC 190	30	53,85	5,92	1,96	0,22	38,05	27,50	0,53	1,32
	60	55,38	6,00	1,91	0,22	36,49	29,03	0,49	1,30
	90	58,44	5,70	1,95	0,28	33,63	30,02	0,43	1,17
	120	55,53	6,16	1,87	0,23	36,21	29,70	0,49	1,33
HTC 225	30	56,45	5,64	1,79	0,23	35,89	31,59	0,48	1,20
	60	57,66	5,84	2,02	0,25	34,23	28,59	0,45	1,22
	90	58,32	5,91	2,00	0,26	33,51	29,14	0,43	1,22
	120	60,12	5,65	2,19	0,29	31,75	27,47	0,40	1,13
HTC 260	30	61,38	5,66	2,35	0,22	30,39	26,12	0,37	1,11
	60	65,85	5,52	2,65	0,26	25,72	24,85	0,29	1,01
	90	66,29	5,49	2,70	0,28	25,24	24,55	0,29	0,99
	120	69,24	5,53	2,70	0,23	22,30	25,64	0,24	0,96

** O/C ve H/C, elementlerin atomik oranlarını belirtmektedir.

**Şekil 4.1** Hidrokömür karbon içeriği üzerine a) Sıcaklığın, b) Deney süresinin etkisi

Benzer sonuçlar literatürdeki çalışmalarda da elde edilmiştir Örneğin, Diakite vd. (2013) mikrokristalin selülozdan (MKS) elde ettikleri hidrokömürlerin karbon içeriklerinin (kuru külsüz baz üzerinden) 190, 230 ve 270 °C’lerde 120 dakikalık deney süreleri için sırasıyla %42,52, %68,56 ve %71,16 olarak bulmuşlardır. Bu tez kapsamında PK’dan elde edilen hidrokömürlerin karbon içerikleri (kuru külsüz baz üzerinden) 190, 225 ve 260 °C reaksiyon sıcaklıkları için sırasıyla %58,78, %63,65 ve %73,30’dur. Karşılaştırma yapıldığında, MKS ve PK’dan elde edilen karbon içerikleri benzerdir.

Diğer bir çalışmada (Jan et al., 2011) ise, mısır silajından 190, 230 ve 270 °C’lerde ve 120 dakikalık reaksiyon ile elde edilen hidrokömürlerin (kuru külsüz baz üzerinden) karbon içeriklerini sırasıyla %59,13, %69,68 ve %75,74 olarak bulunmuştur. MKS’den elde edilen hidrokömürler ile mısır silajından elde edilen hidrokömürler benzer karbon içeriklerine sahipken PK’dan elde edilen hidrokömürlerin benzer sıcaklık ve aynı deney sürelerinde karbon içerikleri de mısır silajından elde edilen hidrokömürlerin karbon içeriğiyle benzerdir.

Toprak iyileştirme açısından bir diğer önemli ölçüt ise C/N oranıdır. Bu oran, biyokömürlerin toprağa uygulanması ile N mineralizasyonu ya da tutulumu üzerinde belirleyici etki göstermektedir (Liu et al., 2014).

Literatürde yapılan çalışmalarda çeşitli biyokütle kaynaklarından (odun, yeşil atıklar, kanatlı ve damızlık altlığı ve küspesi, pirinç sapı, şeker kamışı küspesi, hindistancevizi kabuğu, küçük okaliptüs ağaçları, soya fasulyesi küspesi, okaliptüs deglupta) elde edilen biyokömürlerin C/N oranlarının ortalama 67 olarak 7 ile 400 arasında değiştiği gözlenmiştir (Lehmann and Joseph, 2009).

Ayrıca literatürde yapılan diğer çalışmalarda otsu biyokütlelerden (dallı darı, çürütme atığı fibresi) elde edilen biyokömürlerin C/N oranları (27-32) odunsu biyokütlelerden (yumuşak odun kabuğu, odun peletleri) elde edilen biyokömürlerin C/N oranlarından (176-588) oldukça düşük bulunmuştur (Galinato et al., 2011). Benzer olarak meşe odunu ve fındık kabuğundan elde edilen biyokömürler de yüksek C/N oranına sahipken, mısır koçanı, kanatlı altlığı, palmye ağacı yaprakları, lağım atıksuyu ve baklagiller yeşil gübresinden elde

edilen biyokömürlerin ise C/N oranları oldukça düşük bulunmuştur (Novak et al., 2009; Lehmann et al., 2011; Mankasingh et al., 2011; Song et al., 2014; Chen et al., 2014).

Genellikle C/N oranının 20'den büyük olduğu durumlarda mikroorganizmaların N tutulumuna sebep olduğu ve bu yüzden N'nin bitkinin kullanımına uygun olmadığı ve bitkilerde N yetersizliği oluşturduğu sonucuna varılmıştır (Lehmann and Joseph, 2009).

C/N oranının 25 ile 30 arasında olduğu kompost uygulamalarında ise kompostların inorganik N tutulumuna sebep oldukları gözlenmiştir. C/N oranının 25'ten küçük olduğu durumlarda ise belirgin olarak N mineralizasyonunun gerçekleştiği belirtilmektedir (Chapin et al., 2002; Liu et al., 2014).

C/N oranına ek olarak ayrıca hidrokömürlerin O/C, H/C ve C/H oranlarının bilinmesi, onların toprak iyileştirici olarak kullanılmaları durumunda önemlidir.

Malghani vd. (2013) de C/N, O/C ve C/H oranlarının biyokömürlerin topraktaki kararlılığının güvenilir bir ölçümü olduğunu belirtmişlerdir.

H/C ve O/C oranları aromatikleştirme ve karbonlaştırma derecelerini belirlemede kullanılan önemli bir ölçüttür. Literatür çalışmalarında çeşitli biyokütle kaynaklarından (bağ çubuğu, miscanthus, soya fasulyesi koçanı, yer fıstığı kabuğu, kauçuk-odun-talaş, pirinç sapı, çırallı çam, Amerikan cevizi, küspe, bambu, kentsel atıksu, elenmiş odun parçacıkları, kağıt atıksuyu- buğday kabuğu, lağım atıksuyu) elde edilen biyokömürlerin H/C ve O/C oranları incelendiğinde değerlerin biyokütlenin kimyasal bileşimine ve termal bozunma sırasındaki proses koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterdiği gözlenmiştir. Benzer çalışmalarda biyokömürlerin H/C oranları 0,88 ile 0,11, O/C oranları ise 0,004 ile 0,36 arasında değişiklik göstermiştir (Ahmad et al., 2012; Kim et al., 2012; Wu et al., 2012; Ghani et al., 2013; Cely et al., 2014; Manyà et al., 2014; Mimmo et al., 2014; Sun et al., 2014; Tan et al., 2014).

Diğer bir çalışmada (Cely et al., 2014) biyokömürün H/C oranının 0,7'den büyük olmasının yoğunlaşmamış yapıyı, 0,3'ten küçük olmasının ise yüksek oranda aromatikleşmiş yapıyı gösterdiğini gözlemlenmiştir. Spokas (2010) yaptığı çalışmalarda biyokömürün O/C oranının 0,2'den küçük olduğu durumlarda biyokömür yarı ömrünün 1000 yıldan fazla olduğunu, O/C oranının 0,2 ile 0,6 arasında iken ise 100 ile 1000 yıl arasında olabileceğini öne sürmüştür.

Ayrıca bu çalışmalara ek olarak Schimmelpfennig ve Glaser (2012) yaptıkları çalışmalarda karbon tutulumu ve toprak iyileştirme için en iyi koşulların biyokömürlerin O/C oranının 0,4 ve H/C oranının 0,6'dan küçük olduğu durumlarda elde edilebileceğini öne sürmüştür. Ayrıca Avrupa Biyokömür Sertifikası'nda biyokömür kararlılığı için H/C oranının 0,7'den küçük olması gerektiği vurgulanmıştır (The European Biochar Certificate, 2014).

Bu tez çalışmasında elde edilen hidrokömürlerin H/C oranı 0,95 ile 1,40 arasında değişirken, 260 °C'deki tüm örneklerin O/C oranları 0,4'ten küçük bulunmuştur.

Benzer olarak diğer bir çalışmada (Sun et al., 2013). Amerikan cevizi, küspe ve bambudan elde edilen hidrokömürlerin O/C oranı 0,52 ile 0,56 olarak bulunurken H/C oranı 1,34 ile 1,40 arasında bulunmuştur.

Toprak iyileştirici olarak kullanılması amaçlanan biyokömürlerin C/N, O/C ve H/C oranlarının sırasıyla 25, 0,4 ve 0,6'dan düşük olması gerektiği göz önüne alındığında, PK'dan 260 °C'de elde edilen hidrokömürlerin toprak iyileştirici olarak kullanımının uygun olduğunu söylenebilir.

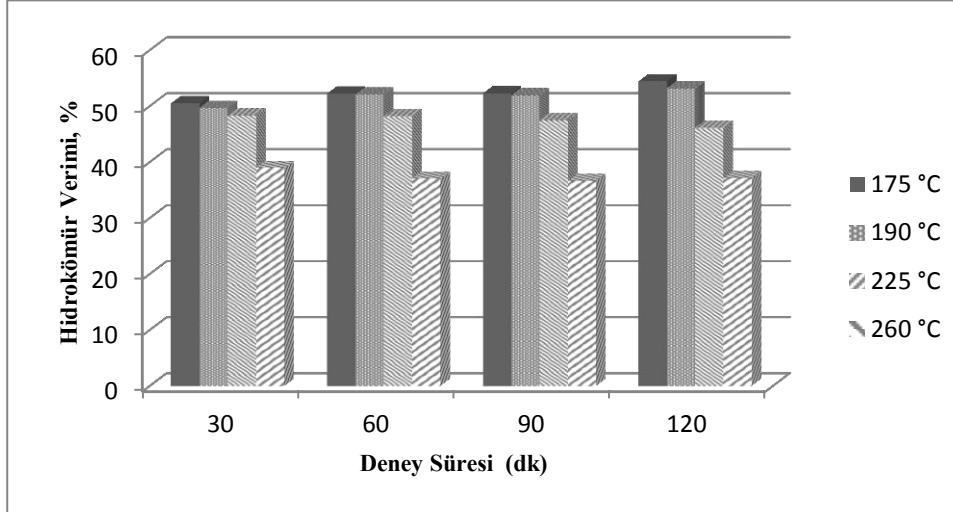
4.2 Hidrotermal Karbonlaştırma Verimleri

Portakal küspesinden HTK deneyleri sonucunda elde edilen hidrokömürlerin verimi üzerine sıcaklık ve reaksiyon sürelerinin etkisini incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Şekil 4.2'den de anlaşılabileceği gibi sıcaklığın hidrokömürün verimi üzerine etkisi büyüktür; sıcaklık artışı ile hidrokömür verimi azalmıştır. Reaksiyon süresinin verime etkisi incelendiğinde, 175 ile 190 °C'lerde artan reaksiyon süresi ile verimin arttığı gözlenmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda, reaksiyon süresinin artması verimde azalmaya neden olmaktadır.

Benzer sonuçlar literatürdeki çalışmalarda da elde edilmiştir. Saman sapı ve çürütme atığından HTK ile hidrokömür eldesinin çalışıldığı bir çalışmada (Funke et al., 2013), HTK verimleri saman sapı için, 190 °C'de %57, 250 °C'de % 33; çürütme atığı için, ise 190 °C'de %66, 250 °C'de % 37 olarak bulunmuştur. Mısır silajı ile yapılan çalışmada da artan sıcaklık ile verimin azaldığı gözlenmiştir, 190 °C'de %71, 250 °C'de % 35 verim elde edilmiştir (Mumme et al., 2011).

HTK deneyleri esnasında lignoselülozik biyokütlenin hemiselüloz ve selüloz yapılarının parçalanmasından dolayı sıcaklık artışı ile hidrokömürün verimi azalmaktadır.



Şekil 4.2 HTK ile elde edilen hidrokömürlerin verimleri

4.3 Sulu Çözeltilerin Karakterizasyonu

4.3.1 Fenoller, aldehitler, şekerler ve organik asitler

Lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal işleminde, suda çözünür belli başlı bozunma ürünleri şekerler, organik asitler, aldehitler ve fenolik bileşiklerdir. Portakal küspesinin hidrotermal karbonlaştırmasında oluşan bu bileşiklerin miktarları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Glikoz, sakaroz, ksiloz ve fruktoz gibi şekerler, hemiselüloz ve selülozun hidroliz ürünleridir (Hoekman et al., 2011). Diğer yandan, laktik, formik ve asetik asit gibi organik asitler, direk biyokütlenin reaksiyonundan elde edilebildiği gibi basit şekerlerin ve/veya furfural türevlerinin ileri bozunma reaksiyonları ile de elde edilebilir. Furfural ve HMF ise şekerlerin ileri bozunma ürünleridir (Reza et al., 2014b).

Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere, düşük sıcaklıklarda artan reaksiyon süresiyle sulu çözeltide (süzüntüde) aldehit (furfural ve HMF) miktarı artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon süresinin artışıyla süzüntüdeki aldehit konsantrasyonu azalmıştır. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda reaksiyon süresinin artmasıyla aldehitlerin bozunduğunu göstermektedir. Örneğin, HTC OP 260 süzüntü örneklerinde 60 dakikanın sonunda HMF oluşumu gözlenmemiştir.

Fruktoz ve sakaroz için en yüksek konsantrasyonlar düşük sıcaklık ve kısa deney sürelerinde gözlemlenirken glikoz değerlerinin sıcaklık ve zamanla arttığı gözlenmiştir. 175 ve 190 °C sıcaklıklarda yapılan HTK denemelerinde süzüntüde sadece sakaroz ve fruktoz şekerleri bulunurken, 225 ve 260 °C’de yapılan HTK denemelerinin süzüntülerinde sadece glikoz ve fruktoz şekerleri bulunmuştur. Bu da sakarozun yüksek sıcaklıklarda glikoza hidrolize uğradığını göstermektedir.

HTK ile elde edilen süzüntülerde organik asit konsantrasyonları 225 °C’ye kadar artış gösterirken sonrasında aşağı yukarı sabit kalmıştır (formik asit hariç). Formik asit değerlerinin artan sıcaklık ve reaksiyon süresi ile düşme eğilimi göstermelerinin nedeni bu bileşiğin gaz ürünlere bozunması olabilir. İlginçtir ki, sadece 260 °C sıcaklıkta 120 dakika süreyle gerçekleştirilen HTK

denemelerinin süzöntüsünde fenolik bileşik bulunmuştur. Bu da, portakal küspesindeki ligninin ancak yüksek sıcaklık ve sürede bozunduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2 Süzöntülerdeki şeker, organik asit, aldehit ve fenol analiz sonuçları

Örnek	Deney süresi (dk)	Sakaroza (g/l)	Glikoz (g/l)	Fruktoz (g/l)	Laktik asit (g/l)	Formik asit (g/l)	Asetik asit (g/l)	HMF (mg/l)	Furfural (mg/l)	Fenol (mg/l)
HTC 175	30	3,1	0,0	2,0	5,3	1,3	1,4	170,9	1202,6	0,0
	60	1,3	0,0	1,3	4,1	0,9	1,7	312,1	1585,2	0,0
	90	3,1	0,0	1,4	5,9	2,9	3,1	459,9	1391,8	0,0
	120	1,0	0,0	1,0	5,1	1,6	2,2	639,7	1289,9	0,0
HTC 190	30	3,0	0,0	1,4	6,2	3,1	3,5	424,0	1403,4	0,0
	60	0,7	0,0	0,0	5,2	1,9	2,5	679,7	1180,1	0,0
	90	0,6	0,0	0,9	5,7	1,9	2,6	650,0	831,6	0,0
	120	0,5	0,2	1,0	5,9	2,7	3,1	558,0	647,0	0,0
HTC 225	30	0,0	0,2	0,9	6,5	2,6	3,7	218,6	367,6	0,0
	60	0,0	0,2	0,7	6,3	1,9	3,3	52,2	90,2	0,0
	90	0,0	0,1	0,6	6,3	1,6	3,5	24,4	44,3	0,0
	120	0,0	0,2	0,6	6,5	1,5	3,6	16,3	42,5	0,0
HTC 260	30	0,0	2,9	0,5	6,4	1,8	3,7	14,1	27,0	0,0
	60	0,0	3,0	0,0	3,7	0,3	3,3	0,6	9,3	0,0
	90	0,0	3,1	0,0	5,2	0,3	3,5	0,0	1,1	0,0
	120	0,0	3,5	0,0	4,2	0,0	3,7	0,0	18,1	23,5

Benzer olarak literatürde yapılan çalışmalarda (Hoekman et al., 2011) Jeffrey çamı ve beyaz köknardan elde edilen HTK süzöntülerinin analizinde; artan sıcaklık ve reaksiyon süresi ile toplam şeker miktarları azalırken 255 °C’den sonra glikoz oluşumu gözlenmemiştir. Artan sıcaklık ve reaksiyon süresi ile toplam organik asit miktarları artarken formik asit miktarları ise artış ve azalış göstermiştir. Mısır silajından elde edilen HTK süzöntülerinin incelendiği başka bir çalışmada (Reza et al., 2014c) ise, artan sıcaklık ve reaksiyon süresi ile süzöntüdeki şeker (glikoz, ksiloz ve sakaroz) miktarlarının azaldığı gözlenmiştir.

Ancak bu çalışmada elde edilen sonucun tersine, 250 °C’de artan reaksiyon süresi ile glikozun tamamen bozunduğu gözlemlenmiştir. Aynı çalışmada, organik asitlerden formik ve asetik asit konsantrasyonlarının ise 250 °C’de 3 saatlik reaksiyon süresi sonucunda zamanla azalırken 200 °C’de zamanla arttığını sonucuna ulaşılmıştır. Başka bir çalışmada (Koon, 2011) saman, çürütme atığı ve kavaktan elde edilen HTK süzüntülerinde başlıca asetik asit bulunmuş ve bu asidin miktarı bu tez çalışması ile benzer sıcaklıklarda 1,50- 3,00 g/L arasında değişiklik göstermiştir.

Buna karşın, literatürde yapılan başka bir çalışmada (Kambo, 2014) *Miscanthus* biyokütlesinden 190, 225 ve 260 °C sıcaklıklarda ve 5 dakikalık reaksiyon süresinde HTK ile elde edilen süzüntülerin analizinde; 190 °C’de HMF oluşumu gözlenmezken artan sıcaklık (225 ve 260 °C’de) ile HMF ve organik asit miktarlarının önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Bu çalışmada en baskın asit asetik asittir. Tez çalışmasıyla benzer olarak artan sıcaklık ile formik asit miktarları çok az düşüş göstermiştir. Formik asidin azalış göstermesi, bu asidin hidrotermal koşullar altında gaz ürünlere (başlıca CO₂) bozunmasından kaynaklanabilmektedir.

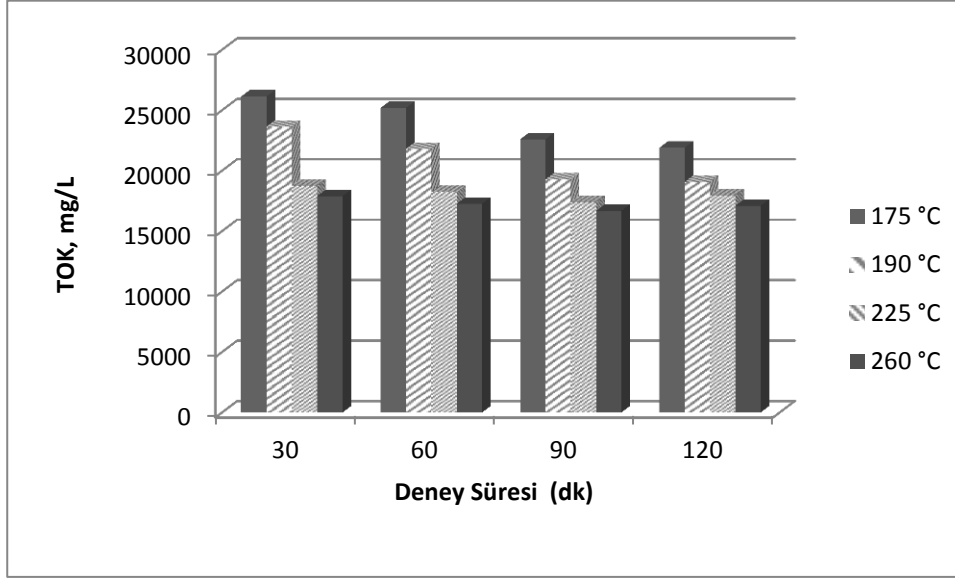
Sonuç olarak bu tez çalışmasında PK’dan HTK ile elde edilen süzüntülerin analizinde artan sıcaklık ve reaksiyon süreleri ile şekerler hidrolize uğrayarak süzüntülerdeki glikoz miktarını artırmıştır. Organik asitler (asetik asit ve laktik asit) 225 °C’ye kadar artış gösterirken sonrasında aşağı yukarı sabit kalırken diğer bir organik asit olan formik asidin azalış göstermesi ise, bu asidin hidrotermal koşullar altında gaz ürünlere (başlıca CO₂) bozunmasından kaynaklanmıştır. Aldehitler (HMF ve furfural) ise yüksek sıcaklıklarda reaksiyon süresinin artışı ile bozunmaya uğrayarak süzüntüde gözlenmemiştir. Fenolik bileşiklerin ise sadece 260 °C ve 120 dakika deneyinde gözlenmesinin sebebi lignin bileşeninin sadece yüksek sıcaklıklarda (260 °C ve üstü) bozunabildiğinin göstergesi olabilir.

4.3.2 TOK ve KOİ içerikleri

HTK deneyleri sonucunda elde edilen süzüntünün toplam organik karbon (TOK) içeriği Şekil 4.3’te verilmiştir. Sıcaklık ve deney süresi artışı ile TOK

miktarlarında düşüş gözlenmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi TOK miktarına sıcaklığın etkisi reaksiyon süresinden daha fazladır. TOK miktarındaki azalma, suda çözünen organik bileşiklerin gaz ürünlere parçalandığını göstermektedir.

HTC OP 175-30 süzütüsü en yüksek TOK değerine sahipken HTC OP 260-90 süzüntü örneği en düşük TOK değerine sahip olmuştur.



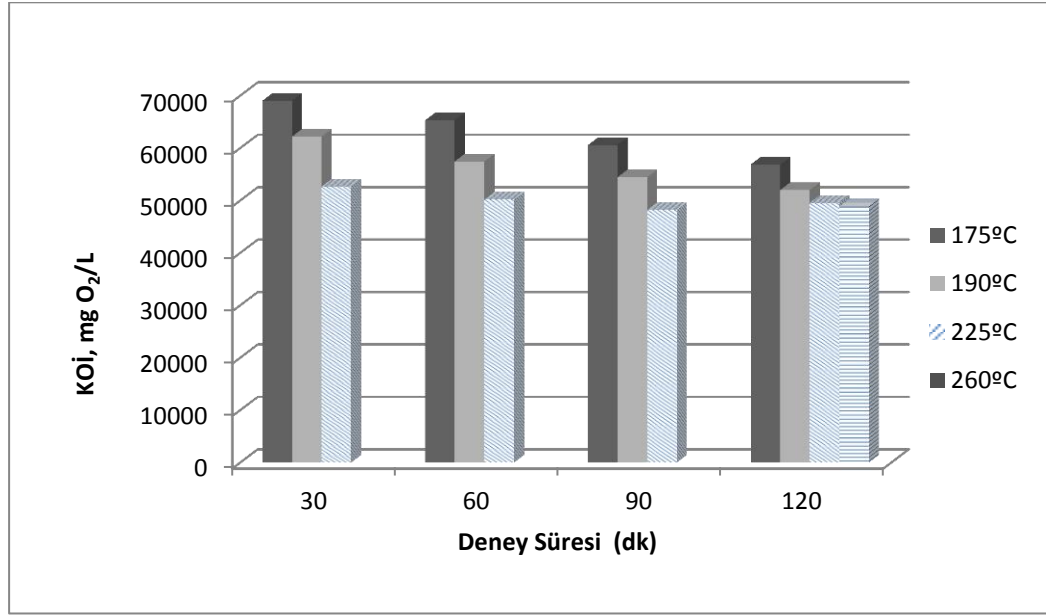
Şekil 4.3 Süzüntü TOK değerleri

Benzer olarak, mısır silajının 200, 230 ve 250 °C sıcaklıklar ile 20, 60, 180 ve 360 dakikalık reaksiyon sürelerinde hidrotermal karbonlaştırmasında sıcaklık ve süre artışı ile TOK değerlerinin düştüğü gözlenmiştir (Reza et al., 2014c). En yüksek TOK değeri 200 °C 'de 20 dakikada gerçekleştirilen deneyde 17777 mg/l olarak bulunmuştur.

Buna karşın algler ile yapılan diğer bir hidrotermal karbonlaştırma çalışmasında ise TOK değeri 45700 mg/l olarak belirlenmiştir (Du et al., 2012).

HTK deneyleri sonucunda elde edilen süzüntünün kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) Şekil 4.4'te verilmiştir. Sıcaklık ve deney süresi artışı ile KOİ değerindeki değişimler TOK değerlerindeki değişim ile paralellik göstermiştir, sıcaklık

arttıkça KOİ değerlerindeki düşüş deney süresine nazaran daha belirgin olmuştur. KOİ değerleri literatürde belirtilen aralıklardadır.



Şekil 4.4 Süzüntü KOİ değerleri

Süzüntünün KOİ/TOK oranı kolaylıkla yükseltgenebilen organik madde miktarının bir göstergesidir. Elde ettiğimiz süzüntülerin KOİ/TOK oranı 2,5 ile 2,9 arasında değişmektedir. En büyük KOİ/TOK oranına sahip HTC 260-120 süzüntüsünün daha çok kolaylıkla yükseltgenebilen organiklere sahip olduğu söylenilebilir.

Literatürde, Lu vd. (2012) ve Berge vd. (2011) farklı biyokütlelerin (kağıt, besin artığı ve karışık kentsel atıksu) HTK süzüntülerinin KOİ/TOK oranının 2,3-3,3 arasında değiştiğini gözlemleyip bu oranın süzüntü içinde kolaylıkla yükseltgenebilen organikleri ifade ettiği belirtmiştir. Değişen bu oranların süzüntüye geçen organik maddelerin değişimi ya da dönüşümünden kaynaklandığını eklemiştir.

Benzer bir başka çalışmada (Ramke et al., 2009) ise çeşitli organik atıklardan (kentsel katı atık, ticari atık, endüstriyel atık/artıklar, zirai artıklar ve orman artıkları) HTK ile elde edilen süzüntülerde KOİ değerleri 14000-70000

mgO₂ /l arasında değişirken TOK ve KOİ ortalama değerleri sırasıyla 10000 mg/l ve 15000 mgO₂ /l olarak bulunmuş ve ortalama KOİ/TOK oranı ise 2,3 olarak belirtilmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda HTK süzüntülerinin KOİ değerleri 10000-40000 mgO₂ /l, TOK değerleri ise 5000-20000 mg/l arasında değişmektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında HTK ile elde edilen süzüntülerde TOK ve KOİ değerleri literatürde belirtilen değerlerle benzerlik gösterirken bu değerlerin yüksek olması süzüntüdeki kolayca parçalanabilir organik bileşiklerin (organik asitler, örneğin asetik asit) varlığının göstergesidir.

4.4 pH ve Elektriksel İletkenlik

PK'dan HTK prosesi ile elde edilen süzüntülerin pH ve elektriksel iletkenlik özellikleri izelge 4.3'te verilmiştir. PK ile elde edilen HTK süzüntülerinin pH'ları karşılaştırıldığında HTK sonrası süzüntü pH'larının 3,70- 4,70 arasında değiştiği ve her bir süzüntü pH'ının hammadde pH'ından fazla olduğu görölmektedir. Sıcaklık artışı ile pH değerleri artmıştır.

Literatürde yapılan benzer bir çalışmada (Berge et al., 2011) farklı biyokütlelerden (kağıt, besin artığı ve karışık kentsel atıksu) elde edilen HTK süzüntülerinin pH değerleri 5,50'den küçük bulunmuştur. Başka benzer bir çalışmada (Koon, 2011) saman, ürütme atığı ve kavaktan elde edilen HTK süzüntü pH değerleri ise 3,90- 4,20 arasında bulunmuştur.

Buna karşın, başka bir çalışmada (Kambo, 2014) Miscanthus biyokütlesinden aynı sıcaklıklarda (190, 225 ve 260 °C) elde edilen HTK süzüntülerinin pH değerleri 2,50-3,50 arasında değişirken sıcaklık artışı ile bu değerler azalma eğilimi göstermiştir. Lolloby amıyla yapılan bir çalışmada (Reza et al., 2014d) farklı sıcaklıklarda elde edilen HTK süzüntülerinin pH'ları 3,00- 5,20 arasındayken sıcaklık artışı ile pH değerleri azalmıştır. pH değerlerinin sıcaklıkla azalıyor olması biyokütle polimerlerinin sıcaklıkla bozunmasının sonucu asidik bileşiklerin oluşumuna bağlı olarak açıklanmıştır.

Bu çalışmada ayrıca 260 °C’de elde edilen hidrokömürlerin pH değerleri 5,00- 5,60 arasında bulunmuştur. Literatürde benzer çalışmalarda ise pirinç çeltiğinden elde edilen hidrokömürlerin (Kalderis et al., 2014) pH değerleri 3,40-4,40 ve buğday samanından elde edilenlerinki (Funke et al., 2013) ise 4,10-4,80 arasında değişmiştir.

Diğer yandan HTK süzüntülerinin elektriksel iletkenlik (Eİ) değerleri ise süzüntülerde çözünmüş tüm tuzların miktarı hakkında bir fikir vermektedir. Bu çalışmada süzüntülerin Eİ değerleri 5,00-6,00 ms/cm arasında değişmektedir. Deniz suyunun Eİ değeri 58,00 mS/cm, saf suyunki ise 0,0005-0,003 mS/cm arasında değişirken içme sularının 0,05-1,5 mS/cm arasında değişmektedir. Endüstriyel atıksularının Eİ değerleri 10 mS/cm’in üzerinde olabilmektedir (Queensland Government, 2014; Oğur ve Tekbaş, 2005).

Çizelge 4.3 Süzüntü pH ve elektriksel iletkenlik (Eİ) değerleri

	Deney süresi (dk)	pH	Eİ (ms/cm)
Örnek			
Portakal Küspesi		3,76	2,79
HTC 175	30	4,02	5,05
	60	4,04	5,28
	90	4,01	5,36
	120	3,96	5,52
HTC 190	30	3,93	5,45
	60	3,93	5,5
	90	3,9	5,61
	120	3,92	5,59
HTC 225	30	4	5,56
	60	4,16	5,61
	90	4,24	5,51
	120	4,26	5,58
HTC 260	30	4,34	5,52
	60	4,56	5,62
	90	4,64	5,85
	120	4,48	5,87

4.5 Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Analizi

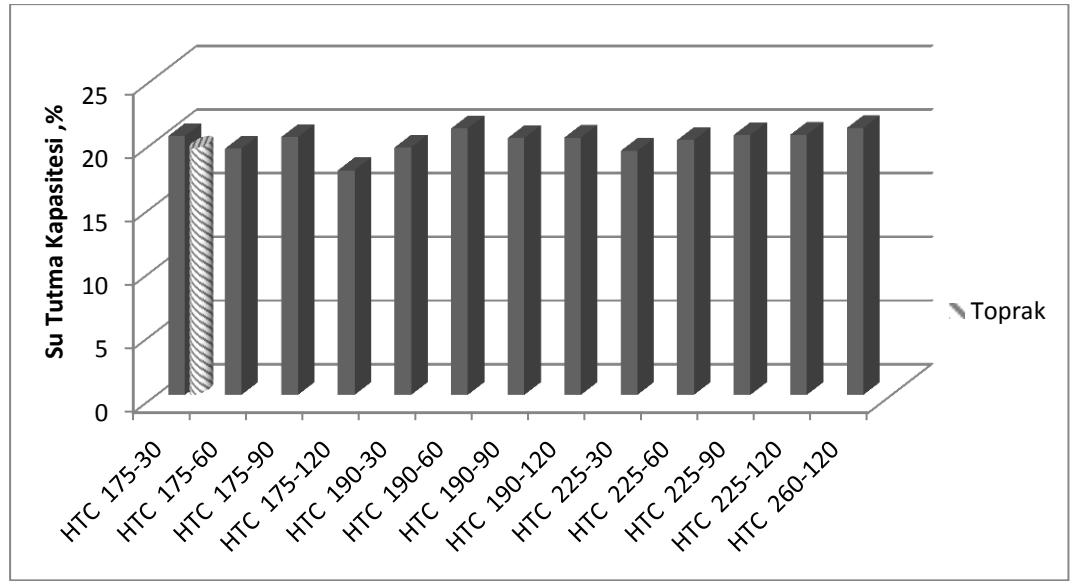
Tez kapsamında 175, 190, 225 ile 260 °C sıcaklıklarında elde edilen hidrokömürlerde PAH analizi yapılmıştır; ancak PAH oluşumu gözlenmemiştir. Bunun sebebi, hidrotermal işlemin PAH oluşumunu engellemesidir.

Literatürde yapılan bir çalışmada (Anjum et al., 2014) kenevir atığı ve odun peletlerinden elde edilen biyokömürlerin PAH değerleri sırasıyla 34,9 ve 33,7 mg/kg olarak bulunmuştur. Başka bir çalışmada ise (Hale et al., 2012) çeşitli biyokütlelerden (susuz mandıra gübresi, yiyecek atığı, kağıt fabrikası atığı, mısır koçanı, saman sapı, kauçuk talaşı, kontorta çamı, çam odunu, dallı darı, meşe ağacı, loblolly çamı, hindistancevizi kabuğu, boş meyve dalları) farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde elde edilen biyokömürlerin PAH değerleri 0,07 ile 3,27 mg/kg (limit değeri 16 mg/kg) arasında farklılık göstermiştir.

Belirtmek gerekir ki, portakal küspesinin PAH değeri 7,2 mg/kg olarak bulunmuştur. Bu da HTK işlemi sırasında bu bileşiklerin bozunduğunu göstermektedir.

4.6 Su Tutma Kapasitesi

Çalışmada, toprakta istenen karbon içeriği %2 olacak şekilde, bir toprak numunesine farklı koşullarda elde edilmiş hidrokömür eklemesi yapıp Kısım 3.2.9'da belirtildiği şekilde karışımın su tutma kapasitesi ölçülmüştür. Sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Hidrokömür ilavesi toprağın su tutma kapasitesini ancak % 0,3- 8,2 oranında artırmıştır. En yüksek artış HTC OP 260-120 örneğinde görülmüştür. Literatürdeki çalışmalarda ise daha yüksek değerler elde edilmiştir.



Şekil 4.5 Toprak numunesi ve hidrokömürlerin su tutma kapasitesi

Karhu vd. (2011) toprağa biyokömür eklenmesinin toprağın su tutma kapasitesini %11 oranında arttırdığını belirtmiştir. Başka bir çalışmada (Novak et al., 2009) farklı sıcaklıklardaki (250- 750°C) farklı biyokütlelerin pirolizinden elde edilen biyokömürlerin %2 oranında toprakla karıştırılması sonucu toprakların su tutma kapasitesini incelenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte biyokömürlerin toprak su tutma kapasitelerini %7 ile % 16 arasında arttığı gözlemlenmiştir.

Literatürde yapılan başka bir çalışmada ise (Yu et al.,2013) değiştirilmemiş killi kum toprağının su tutma kapasitesi %16 olarak belirlenirken toprağa kütlece %1 oranında biyokömür eklenmesinin toprağın su tutma kapasitesini yaklaşık olarak %1,7 oranında arttırdığı ve %9 oranında biyokömür eklenmesinin ise toprağın su tutma kapasitesini 2 katına çıkardığı gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada bulunan sonuçların literatürdeki sonuçlardan farklı olmasının bir nedeni de elde ettiğimiz hidrokömürlerin gözenek yapısının ve yüzeydeki oksijenli grupların literatürdekilerden farklı olması olabilir. Biyokömür yapısında çok sayıda küçük gözenek bulundurması ve hidrofil grupların fazla olması su tutma kapasitesini artırmaktadır.

4.7 Eser Elementlerin Analizi

4.7.1 Ağır metaller

Portakal küspesi ve hidrokömürlerin ağır metal analizleri Çizelge 4.4'te gösterilmektedir. Bu analizlerden elde edilen değerler Alman Toprak Koruma Federal Kanunu limit değerleri ile karşılaştırıldığında her bir hidrokömürün limit değerleri altında ağır metal içerdiği görülmektedir.

Çizelge 4.4 Ağır metal analizleri

Örnek	Deney süresi (dk)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)
Portakal Küspesi		2,5	4,0	0,6	BSA
HTC 175	30	8,8	9,9	9,3	5,3
	60	7,9	11,0	1,8	1,1
	90	9,0	10,8	2,5	0,6
	120	8,1	10,6	2,8	BSA
HTC 190	30	8,8	10,9	2,9	1,8
	60	8,3	12,1	2,4	1,0
	90	7,7	13,6	2,4	0,7
	120	9,7	12,3	1,8	0,6
HTC 225	30	8,8	13,2	2,3	2,0
	60	8,6	15,1	3,4	2,5
	90	8,8	16,2	3,2	2,7
	120	8,6	14,8	3,3	2,6
HTC 260	30	12,6	16,1	BSA	BSA
	60	12,2	32,5	BSA	BSA
	90	12,6	30,0	BSA	BSA
	120	22,9	52,5	29,0	BSA
Limit*		60,0	150,0	100,0	50,0

*German Federal Soil Protection Act limit değerleri (Kern et al., 2008)

4.7.2 Diğer metal analizleri

Portakal küspesi ve hidrokömürlerin diğer metal analizleri Çizelge 4.5'te gösterilmektedir. Bilindiği gibi, Ca, K, Mg ve P bitki için besin maddeleridir ve biyokömürlerde bunların miktarının yüksek olması istenilen özellikler arasındadır. Hidrokömür/biyokömür içeriğindeki besin maddelerinin miktarı esas olarak biyokütleyle bağlı olarak değişir. .

Çizelge 4.5 Diğer metal analizleri

Örnek	Deney süresi (dk)	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)	P(mg/kg)	Mg (mg/kg)
Portakal Küspesi		6918,6	6250,9	1002,3	809,9
HTC 175	30	14267,8	5933,9	1012,7	839,7
	60	14141,8	7603,8	1272,8	1066,8
	90	13005,8	5834,8	889,1	751,1
	120	13789,7	6685,4	1427,8	927,2
HTC 190	30	14017,3	5868,0	1501,3	829,4
	60	15277,1	6933,8	2046,2	989,3
	90	16226,2	6076,8	2999,1	1043,6
	120	13878,9	5797,7	2297,8	837,9
HTC 225	30	17671,5	5639,4	3279,6	949,4
	60	16336,6	5131,4	3276,0	1007,5
	90	15810,2	4565,0	3183,5	850,9
	120	18065,4	5914,8	3439,5	1000,3
HTC 260	30	21421,7	6133,1	3748,6	1123,8
	60	19421,3	3529,8	4389,4	981,3
	90	18350,3	4950,0	4345,6	1102,2
	120	16194,4	3851,4	4851,3	910,4

Literatürdeki bir çalışma (Anjum et al., 2014) ile karşılaştırıldığında, portakal küspesinden elde ettiğimiz hidrokömürlerin besin içeriğinin kenevir atığından elde edilen biyokömürlerinkinden fazla, odun peletlerinden elde edilen biyokömürlerinkiyle benzer olduğu gözlenmiştir.

Hidrokömür/biyokömürde pH değeri de önemli bir özelliktir. pH değerinin asidik değerlerde olması, hidrokömür/biyokömürdeki besin maddelerinin taşınmasını ve bitki kökleri tarafından alımını kolaylaştırmaktadır (Libra et al., 2011).

Tez çalışmasında 260 °C’de elde edilen hidrokömürlerin pH değerleri de ölçülmüştür. Farklı sürelerde elde edilen hidrokömürlerin pH değerleri 5-5,6 arasındadır.

Kömürlerin pH değeri, gerek reaksiyon koşullarına gerekse biyokütle cinsine göre değişiklik gösterir. Örneğin, Huff vd. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada cam odunu, yer fıstığı kabuğu ve bambunun 300 °C’deki hidrothermal karbonizasyonu ile elde edilen hidrokömürlerin pH değerleri ise 3,5 ile 4,2 arasında bulunmuştur.

Sonuç olarak tez çalışmasında ağır metal analizleri ve besin içerikleri dikkate alındığında 175, 190 ve 225 °C’de elde edilen tüm hidrokömürlerin; gerek pH koşulları gerekse besin içerikleri dikkate alındığında ise PK’dan 260 °C’de elde edilen hidrokömürlerin toprak iyileştirici olarak kullanımının uygun olduğunu söylenebilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında hidrotermal karbonlaştırma (HTK) yöntemi ile bir gıda endüstrisi atığı olan portakal küspesinden toprak iyileştirici olarak kullanılan “biyokömür” üretimi incelenmiştir. Bu amaçla, farklı sıcaklıklar (175, 190, 225 ve 260 °C) ve sürelerde (30, 60, 90 ve 120 dakika) nem içeriği % 40,79 olan portakal küspesinin karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu HTK prosesi sonunda yüksek karbon içerikli katı ürün (‘‘biyokömür’’/hidrokömür), sıvı ürün (sulu çözelti) ve az miktarlarda gaz ürün elde edilmiştir.

Çalışmada toprak iyileştirici olarak kullanılması amaçlanan hidrokömürlerin elemental bileşimi, PAH içeriği ve su tutma kapasitesi gibi özellikleri analizleri tayin edilmiştir. Ayrıca sulu çözeltideki şekerler, aldehytler, organik asitler ve fenolik bileşiklerin tayinleri; KOİ ve TOK, pH ve elektriksel iletkenlik analizleri gerçekleştirilmiştir.

HTK deneyleri esnasında lignoselülozik biyokütlenin hemiselüloz ve selüloz yapılarının parçalanmasından dolayı da sıcaklık artışı ile hidrokömür verimleri azalmıştır. Elemental analiz sonuçlarında, HTK deneyleri sonucunda elde edilen tüm hidrokömürlerin C, N ve S içeriklerinde ham materyale oranla artış gözlenirken O ve H içeriklerinde ise azalma gözlenmiştir. Hidrokömürlerin karbon içerikleri, deney sıcaklıkları ve süreleri göz önüne alınıp değerlendirildiğinde sıcaklığın karbon içerikleri üzerinde deney süresinden daha etkili bir değişken olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen hidrokömürlerin C/N, O/C ve H/C oranları, pH değerleri, ağır metal içerikleri ve besin içerikleri Alman Toprak Koruma Federal Kanunu limit değerlerine göre uygun çıkmıştır. Ayrıca, hidrokömürlerde PAH bulunmaması, “toprak iyileştirici kömür” üretiminde hidrotermal prosesinin avantajını ortaya çıkarmıştır.

Hidrokömür ilavesi toprağın su tutma kapasitesini ancak % 0,3- 8,2 oranında artırmıştır.

Bu çalışmada elde edilen sulu çözeltide artan sıcaklık ve reaksiyon süreleri ile glikoz miktarı sürekli artarken, organik asitler (asetik asit ve laktik asit) 225 °C'ye kadar artmış ve üst sıcaklıklarda sabit kalmıştır. Sulu çözeltideki formik asit miktarı ise artan sıcaklıkla sürekli bir azalma göstermiştir. Aldehitler (HMF ve furfural) ise yüksek sıcaklıklarda (225-260 °C) reaksiyon süresinin artışı ile bozunmaya uğrayarak süzöntüde gözlenmemiştir. Fenolik bileşikler ise sadece 260 °C ve 120 dakika deneyinde gözlenmiştir. TOK ve KOİ miktarlarına sıcaklığın etkisi reaksiyon süresinden fazla olmakla beraber sıcaklık ve deney süresi artışı ile her ikisinin miktarlarında düşüş gözlenmiştir.

Başka alanlarda verimli kullanım olanakları da bulunabilen ama gıda değeri olmayan bir biyokütlenin (portakal küspesi) toprak iyileştirici olarak kullanılması sürdürülebilir tarım için önemlidir. Elde edilen hidrokömürün toprak iyileştirici olarak kullanılmasının C tutulumu, toprak kalite ve veriminin iyileştirilmesi, tarımsal üretkenliğin artırılması, iklim değişikliği etkisinin (CO₂ ve N₂O emisyonlarının atmosfere salınımı) azaltılması ve atık yönetimi üzerinde önemli olumlu etkileri bulunmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada elde edilen sonuçlar çevresel ve ekonomik açıdan önemlidir.

Biyokömür üzerine daha fazla araştırma ve geliştirme yapılma ihtiyacı vardır. Biyokömür üretimi ve uygulamasının artıları ve eksilerinin büyük ölçekli bilincinin oluşturulması ve ayrıca devam eden geleneksel biyokömür uygulamalarının tanınması ve geliştirilmesi gereklidir. Biyokömürün yararlı bir toprak iyileştirici olacağı, üretiminin artacağı ve maliyetlerinin düşeceği beklenmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adıgüzel, A. O.**, 2011, Lignoselülozik Biyokütleden Biyoetanol Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, MÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji ABD, 18s.
- Adschiri, T., Sasaki, M., Fang, Z., Fukushima, Y. and Arai, K.**, 2000, Chapter 17 – Cellulose hydrolysis in supercritical water to recover chemicals, *Reaction Engineering for Pollution Prevention*, 205-220pp.
- Ahmad, M., Lee, S. S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J., Yang, J. E. and Ok, Y. S.**, 2012, Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water, *Bioresource Technology* 118: 536-544pp.
- Akdağ, N. F.**, 2007, Hidrolik ve yenilenebilir enerji çalışma grubu biyokütle enerjisi alt çalışma grubu raporu'' Ankara.
- Anjum, R., Krakat, N., Reza, M. T. and Klocke, M.**, 2014, Assessment of mutagenic potential of pyrolysis biochars by Ames Salmonella/mammalian-microsomal mutagenicity test, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 107 (308): 306-312pp.
- Asian Biomass Handbook**, Part 2 Biomass resources, 21p, http://www.jie.or.jp/biomass/AsiaBiomassHandbook/English/Part-2_E.pdf (Erişim tarihi: 21 Eylül 2014)
- Aydıncak, K.**, 2012, Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Gerçek ve Model Biyokütlelerden Karbon Nanoküre Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, AÜ Fen Bil. Ens. Kimya ABD, Ankara.
- Bain, R. L. and Broer, K.**, 2011, Gasification in thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power, Brown, R.C. (Eds.), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.
- Berge, N. D., Ro, K.S., Mao, J. D., Flora, J. D.V., Chappell, M. A. and Bae, S. J.**, 2011, Hydrothermal carbonization of municipal waste streams, *Environmental Science and Technology*, 45: 5696-5703pp.
- Bergius, F.**, 1928, Naturwissenschaften, 16,1.
- Bergius, F.**, 1913, Die Anwendung hoher drucke bei chemischen vorgangen und eine nachbildung des entstehungsprozesses der steinkohle, Verlag Wilhelm Knapp, Halle an der Saale.
- Berl, E., Schmidt, A. and Koch, H.**, 1932, *Angew. Chemie*, 45: 517p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bridgwater, A., V.**, 1999, Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51: 3-22pp.
- British, P.C.**, 2013, BP Statistical Review of World Energy, 1-48 pp.,
<http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/statisticalreview-of-world-energy-2013.pdf>
- Burak, M.**, 2012, Tarımsal ikincil ürünlerden enerji üretimi, T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, TAGEM,
http://www.icci.com.tr/2012sunumlar/O8_Masum_Burak.pdf
- Busch, D., Stark, A., Kammann, C. I. and Glaser, B.**, 2013, Genotoxic and phytotoxic risk assessment of fresh and treated hydrochar from hydrothermal carbonization compared to biochar from pyrolysis, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 97: 59-66pp.
- Cely, P., Tarquis, A. M., Paz-Ferreiro, J., Méndez, A. and Gascó, G.**, 2014, Factors driving the carbon mineralization priming effect in a sandy loam soil amended with different types of biochar, *Solid Earth* 5: 585-594pp.
- Crocker, M.**, 2010, Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals, Chapter 8: hydrothermal processing of biomass, *Royal Society of Chemistry*, (200-201): 532p.
- Diakite, M., Paul, A., Jager, C., Pielert, J. and Mumme, J.**, 2013, Chemical and morphological changes in hydrochars derived from microcrystalline cellulose and investigated by chromatographic, spectroscopic and adsorption techniques. *Bioresource Technology* 150 (101): 98-105pp.
- Du, Z., Hu, B., Shi, A., Ma, X., Cheng, Y., Chen, P., Liu, Y., Lin, X. and Ruan, R.**, 2012, Cultivation of a microalga *Chlorella vulgaris* using recycled aqueous phase nutrients from hydrothermal carbonization process, *Bioresource Technology* 126: 354-357pp.
- Dutta, B. and Raghavan, V.**, 2014., A life cycle assessment of environmental and economic balance of biochar systems in Quebec, *Int J Energy Environ Eng.*, 5:106p.
- EIA**, 2013, International Energy Outlook, <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/>
- Elad, Y., Rav David, D., Meller Harel, Y., Borenshtein, M. , Ben Kalifa H.**,

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Silber, A. and Graber, E. R.**, 2010, Induction of systemic resistance in plants by biochar, a soil-applied carbon sequestering agent, *Phytopathology* (100),9: 913-921pp.
- Ellilott, D. C., Biller, P., Ross, A. B., Schmidt, A. J. and Jones, S.**, 2014, Hydrothermal liquefaction of biomass: developments from batch to continuous process. *Bioresource Technology*, (in press).
- Erlach, B., Wirth, B. and Tsatsaronis, G.**, 2011, Co-production of electricity, heat and biocoal pellets from biomass: a techno-economic comparison with wood pelletizing, *Bioenergy Technology (BE)*, World Renewable Energy Congress 8-13 May, Linköping, Sweden.
- Fabbri, D., Rombola, A. G., Torri, C. and Spokas, K. A.**, 2012, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar and biochar amended soil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103: 60-67pp.
- Falco, C., Baccile, N. and Titirici, M-M.**, 2011, Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry*, Vol.13 (11): 3273-3281pp.
- Fang, Z., Minowa, R. L., Smith, Jr., T. and Kozinski, J. A.**, 2004, Liquefaction and gasification of cellulose with Na_2CO_3 and Ni in subcritical water at 350°C, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43: 2454-2463pp.
- Flood, M.**, Biochar: Good for the planet and your farm, *Grainews*, <http://www.grainews.ca/2014/11/28/biochar-good-for-the-planet-soil-and-your-crop/> (Published: November 28, 2014)
- Funke, A., Mumme, J., Koon, M. and Diakite, M.**, 2013, Cascaded production of biogas and hydrochar from wheat straw: Energetic potential and recovery of carbon and plant nutrients, *Biomass and Bioenergy* 58 (232): 229-237pp.
- Gajic, A., Ramke, H-G., Hendricks, A. and Koch, H-J.**, 2012, Microcosm study on the decomposability of hydrochars in a Cambisol, *Biomass and Bioenergy* 47: 250-259pp.
- Galinato, S. P., Yoder, J. K. and Granatstein, D.**, 2011, The economic value of biochar in crop production and carbon sequestration, *Energy Policy* 39: 6344-6350pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Garcia-Perez, M.**, 2008, The formation of polyaromatic hydrocarbons and dioxins during pyrolysis: A review of the literature with descriptions of biomass composition, fast pyrolysis technologies and thermochemical reactions, Washington State University.
- Ghani, W. A. W. A. K., Mohd, A., Da Silva, G., Bachmann, R. T., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U. and Al-Muhtaseb, A. H.**, 2013, Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization, *Industrial Crops and Products* 44: 18-24 pp.
- Goto, M., Obuchi, R., Hirose, T., Sakaki, T. and Shibata, M.**, 2004, Hydrothermal conversion of municipal organic waste into resources, *Bioresource Technology* 93: 279-284pp.
- Görez, T. and Alkan, A.**, 2005, Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları ve hidroelektrik enerji potansiyeli, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 5s.
- Gülbay, S.**, 2009, Selülozun Suyun Kritik Altı Ve Kritik Üstü Şartlarında Hidrotermal Dönüşümü, Yüksek Lisans Tezi, AÜ Fen Bil. Ens. Kimya ABD, 88s.
- Hale, S. E., Lehmann, J., Rutherford, D., Zimmerman, A.R., Bachmann, R. T., Shitumbanuma, V., O'Toole, A., Sundqvist, K. L., Hans Peter, H., Arp, H. P. H. and Cornelis-sen, G.**, 2012, Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars, *Environmental Science and Technology* 46: 2830-2838pp.
- Hoekman, S., Broch, A. and Robbins, C.**, 2011, Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass, *Energy Fuels* 25: 1802-1810pp.
- Huang, H., Yuan, X., Zhu, H., Li, H., Liu, Y., Wang, X. and Zeng, G.**, 2013, Comparative studies of thermochemical liquefaction characteristics of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge, *Energy* 56: 52-60pp.
- Huber, G. W., Iborra, S. and Corma, A.**, 2006, Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, *Chem. Rev.* 106, 9, (4047-48): 4044-4098pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Huelsman, C. M.**, 2014, Phenol Gasification in Supercritical Water: Chemistry, by products, and Toxic Impacts, Doctor of Philosophy, University of Michigan.
- Huff, M. D., Kumar, S. and Lee, J. W.**, 2014, Comparative analysis of pinewood, peanut shell, and bamboo biomass derived biochars produced via hydrothermal conversion and pyrolysis, *Journal of Environmental Management* 146 (305): 303-308pp.
- IBI**, 2013, Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil, *International Biochar Initiative*, 1-48pp.
http://www.biochar-international.org/sites/default/files/Guidelines_for_Biochar_That_Is_Used_in_Soil_Final.pdf
- IEA**, IEA Bioenergy, task 34- pyrolysis-pyrolysis principles, Aston University, UK, http://www.pyne.co.uk/?_id=76 (Erişim tarihi: 27 Eylül 2014).
- İrkiçatal Oğuz, B.**, Yenilenebilir enerji kaynakları, Elektrik Piyasası Dairesi Kurumu, (Erişim Tarihi: 20 Eylül 2014).
- Jena, U.**, 2011, Thermochemical Conversion of Microalgal Biomass For Production of Biofuels and Co-Products, Doctor of Philosophy, Georgia.
- Kalderis, D., Kotti, M. S., Mendez, A. and Gasco, G.**, 2014, Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk, *Solid Earth*, 5, (477): 477-483pp.
- Karakaya, E. ve Mercan, M.**, 2013, Sera gazı salımının azaltımında alternatif politikaların ekonomik maliyetlerinin incelenmesi: Türkiye için genel denge analizi, *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, Sayı: 42, Temmuz-Aralık 2013: 123-159ss.
- Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çabuk, Y. ve Kurt, R.**, 2011, Biyokütlenin Türkiye’de enerji üretiminde değerlendirilmesi, *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 13, 19: 63-75ss.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Karhu, K., Mattila, T., Bergström, I. and Regina, K.,** 2011, Biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field study, *Agriculture, Ecosystems and Environment* 140 (1-2): 309-313pp.
- Kern, J., Heinzmann, B., Markus, B., Kaufmann, A. C., Soethe, N. and Engels, C.,** 2008, Recycling and assessment of struvite phosphorus from sewage sludge, *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*, Vol., X.
- Kim, K. H., Kim, J., Cho, T. and Choi, J. W.,** 2012, Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*), *Bioresource Technology* 118: 158-162pp.
- Knežević, D.,** 2009, Hydrothermal Conversion Biomass, MSc Thesis, University of Twente.
- Koçar, G.,** 2014, Biyokütle enerji teknolojileri: Biyokütle tanımı, kullanımı, kaynakları ve karakterizasyonu, EÜ Güneş Enerjisi Enstitüsü, 2014 Kış Okulu.
- Kong, L., Li, G., Zhang, B., He, W. and Wang, H.,** 2008, Hydrogen production from biomass wastes by hydrothermal gasification, *Energy Sources*, Part A, 30: 1166-1178pp.
- Koon, M.,** 2011, Recovery of Carbon and Nutrients in Lignocellulosic Biomass During Hydrothermal Carbonization, Master Thesis, Integrated Climate System Sciences University, Hamburg.
- Kritzer, P. and Dinjus, E.,** 2001, An assessment of supercritical water Oxidation (SWO), existing problems, possible solutions and new reactor concepts, *Chemical Engineering Journal* , 83, (208): 207-214pp.
- Kruse, A., Funke, A. and Titirici, M-M.,** 2013, Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials, *Current Opinion in Chemical Biology*, 17: 515-521pp.
- Kruster, B. M. F.,** 1990, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), a review focusing on its manufacture, *Starch*, Vol.42 (8): 314-321pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kubo, S.**, 2011, Nanostructured Carbohydrate-Derived Carbonaceous Materials, PhD. Thesis, University of Potsdam, Berlin: Faculty of Mathematics and Natural Sciences.
- Kumar, S. and Gupta, R. B.**, 2008, Hydrolysis of microcrystalline cellulose in subcritical and supercritical water in a continuous flow reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (23): 9321-9329pp.
- Kurtuluş, M.**, 2010, Lignoselülozik Materyallerden Termokatalitik İşleme Suda Çözündürülen Polisakkaritlerin Moleküler Yapılarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ABD, 91s.
- Kuzyakov, Y., Subbotina, I., Chen, H. Q., Bogomolova, I. and Xu, X. L.**, 2009, Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by C-14 labeling, *Soil Boilogy Biochem.*41:210-219pp.
- Küçük, M. M. ve Demirbaş, A.**, 1997, Biomass conversion processes, *Energy Convers. Mgmt*, 38, 2: 151-165ss.
- Lee , I., Kim, M. and Ihm, S.**, 2002, Gasification of glucose in supercritical water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 5: 1182-1188pp.
- Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, S., Yang, W., Park, Y., Jung, J. and Hyun, S.**, 2013, Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 °C, *Bioresource Technology* 148 (196): 196-201pp.
- Lehmann, J., Da Silva, J. P., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W. and Glaser, B.**, 2003, Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and Ferralsol of the Central Amazon Basin: Fertilizer, manure and charcoal amendments, *Plant Soil* 249: 343-357pp.
- Lehmann, J. and Joseph, S.**, 2009, Biochar for environmental management: Science and technology, Earthscan/James & James.
- Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C. and Crowley, D.**, 2011, Biochar effects on soil biota—a review, *Soil Biology and Biochemistry*, 43: 1812-1836pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Laird, D. A., Fleming, P. D., Karlen, D. L., Wang, B. and Horton R.,** 2010, Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil, *Geoderma* 158: 436-442pp.
- Laird, D. A., Rogovska, N. P., Garcia-Perez, M., Collins, H. P., Streubel, J. D. and Smith, M.,** Sustainable alternative fuel feedstock opportunities, challenges and roadmaps for six U.S. regions, Chapter 16: pyrolysis and biochar — opportunities for distributed production and soil quality enhancement, 257-281pp, (Accessed: 18 Kasım 2014).
- Libra, J. A., Ro, S. K., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Titirici, M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J. and Emmerich, K.,** 2011, Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis, *Biofuels* (100) 2(1): 89-124pp.
- Liu, Z., Quek, A., Kent Hoekman, S. and Balasubramanian, R.,** 2013, Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization, *Fuel* 103: 943-949pp.
- Liu, Z., Chen, X., Jing, Y., Li, Q., Zhang, J. and Huang, Q.,** 2014, Effects of biochar amendment on rapeseed and sweet potato yields and water stable aggregate in upland red soil, *Catena* 123: 45-51pp.
- Malghani, S., Gleixner, G. and Trumbore, S. E.,** 2013, Chars produced by slow pyrolysis and hydrothermal carbonization vary in carbon sequestration potential and greenhouse gases emissions, *Soil Biology & Biochemistry* 62 (141-143):137-146pp.
- Manyà, J. J., Ortigosa, M. A., Laguarda, S. and Manso, J. A.,** 2014, Experimental study on the effect of pyrolysis pressure, peak temperature, and particle size on the potential stability of vine shoots-derived biochar, *Fuel* 133: 163-172pp.
- McKendry, P.,** 2002, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresource Technology*, 83; 47-54pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mimmo, T., Panzacchi, P., Baratieri, M., Davies, C. A. and Tonon, G.,** 2014, Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus 3 giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties, *Biomass and Bioenergy* 67: 149-157pp.
- Morf, P.O.,** 2001, Secondary Reaction of Tar During Thermochemical Biomass Conversion, PhD. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Mott, R. A. and Spooner, C. E.,** 1940, The calorific value of carbon in coal: the dulong relationship, *Fuel* 19 (226-231): 242-251pp.
- Mukherjee, A. and Lal, R.,**2013, Biochar impacts on soil physical properties and greenhouse gas emissions, *Agronomy* 3: 313-339pp.
- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakite, M., Rupp, F. and Kern, J.,** 2011, Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage, *Bioresource Technology* 102 (9257): 9255-9260pp.
- Novak, J. M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J. W., Steiner, C., Das, K., Ahmedna, M., Rehrah, D., Watts, D. W. and Busscher, W. J.,** 2009, Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand, *Annals of Environmental Science*,3(1): 195-206pp.
- Nussbaumer, T.,** 2003, Combustion and co-combustion of biomass: emission reduction fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction, *Energy and Fuels*, 17: 1510-1521pp.
- Oğur, R. ve Tekbaş, Ö. F.,** 2005, Temel su analiz teknikleri, GATA Halk Sağlığı AD, Ankara.
- Oliveira, I., Blöhse, D. and Ramke, H-G.,** 2013, Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresource Technology* 142: 138-146pp.
- Pala, M.,** 2013, Hydrothermal Conversion of Biomass, Phd Thesis, EU Institue of Natural and Applied Sciences, 58p.
- Patil, P. T., Armbruster, U. and Martin, A.,** 2014, Hydrothermal liquefaction of wheat straw in hot compressed water and subcritical water–alcohol mixtures, *J. of Supercritical Fluids* 93: 121-129pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pham, M., Schideman, L., Sharma, B. K., Zhang, Y. and Chen, W-T.,** 2013, Effects of hydrothermal liquefaction on the fate of bioactive contaminants in manure and algal feedstocks, *Bioresource Technology* 149: 126-135pp.
- Peterson , A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, Jr., M., Antal, M. J. and Tester, J. W.,** 2008, Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub-and supercritical water Technologies, *Energy Environm. Sci.*, 1: 32-65pp.
- Pulido-Novicio, L., Hata, T., Kurimoto, Y., Doi, S., Ishihara, S. and Imamura, Y.,** 2001, Adsorption capacities and related characteristics of wood charcoals carbonized using a one-step or two-step process, *J. Wood Sci.*, 47: 48-57pp.
- Queensland Government,** ‘‘Measuring salinity with conductivity meters’’ Department of Agriculture, Fisheries and Forestry, <https://www.daff.qld.gov.au/plants/lifestyle-horticulture/nursery/conductivity-measurement> (Erişim tarihi: 15 Aralık 2014)
- Ramke, H. G., Blohse, D. H. J. and Fettig, J.,** 2009, Hydrothermal carbonization of organic waste, In Proceedings of the Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, Italy.
- Reddy, N. S. B.,** 2014, ‘‘Sustainability of biochar systems in developing countries’’, *International Biochar Initiative*, http://www.biocharinternational.org/Sustainability_Biochar_Systems_DevelopingCountries
- Reza, M., T.,** 2011, Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic Biomass, Master Thesis, University of Nevada, Reno.
- Reza, M. T., Wirth, B., Lüder, U. and Werner, M.,** 2014a, Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass, *Bioresource Technology* 169: 352-361pp.
- Reza, M. T., Uddin, M. H., Lynam, J. G. and Coronella, C. J.,** 2014b , Engineered pellets from dry torrefied and HTC biochar blends, *Biomass and Bioenergy* 63: 229-238pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Reza, M. T., Becker, W., Sachsenheimer, K. and Mumme, J.,** 2014c, Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage, *Bioresource Technology* 161 (94): 91-101pp.
- Reza, M. T., Lynam, J.G., Uddin, M. W., Hoekman, S. K. and Coronella, C. J.,** 2014d, Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance, *Biomass Conv. Bioref.* DOI 10.1007/s13399-014-0115-9.
- Roberts, K. G., Gloy, B. A., Joseph, S., Scott, N. R. and Lehmann, J.,** 2010, Life cycle assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potential, *Environ. Sci. Technol.* 44(2): 827-833pp.
- Román-Leshkov, Y., Chheda, Y. N. and Dumesic, A. J.,** 2006, Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethyl furfural from fructose, *Science*, Vol.312: 1933-1937pp.
- Román-Leshkov, Y., Barrett, C. J., Liu, Z. Y. and Dumesic, J. A.,** 2007. Production of dimethyl- furan for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates, *Nature* 447: 982-985pp.
- Schimmelpfennig, S. and Glaser, B.,** 2012, One step forward toward characterization: some important material properties to distinguish biochars, *Journal of Environment Quality* 41: 001-1013pp.
- Schuhmacher, J. P., Huntjens, F. J. and Vankrevelen, D. W.,** 1960, Chemical structure and properties of coal XXVI-studies on artificial coalification, *Fuel*, 39: 223-234pp.
- Sevilla, M., Macia-Agullo, J. A. and Fuertes, A. B.,** Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: chemical and structural properties of the carbonized products, CSIC, Spain, 22p, (Erişim tarihi: 11 Kasım 2014).
- Sevilla, M. and Fuertes, A. B.,** 2009, Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides, *Chemistry-A European Journal*, Vol.15 (16): 4195-4203pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sevilla, M. and Fuertes, A. B.**, 2011, Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture, *Energy & Environmental Science*, 4(5): 1765-1771pp.
- Sharma, S., Meena, R., Sharma, A. and Goyal, P. K.**, 2014, Biomass conversion technologies for renewable energy and fuels: a review note, *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, Vol. 11, Issue 2 Ver. III (29): 28-35pp.
- Shinogi, Y. and Kanri, Y.**, 2003, Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products, *Bioresour. Technol.* 90: 241-247pp.
- Sluiter, J. B., Ruiz, R. O., Scarlata, C. J., Sluiter, A. D., and Templeton, D. W.**, 2010, Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks, 1. review and description of methods, *J. Agric. Food. Chem.*, 58: 9043-9053pp.
- Spokas, K. A. and Reicosky, D. C.**, 2009, Impacts of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production, *Annals Environ. Sci.*, 3: 179-193pp.
- Spokas, K. A.**, 2010, Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios, *Carbon Management* 1(2): 289-303pp.
- Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhou, Y., Chen, H. and Yang, L.**, 2014, Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties, *Chemical Engineering Journal* 240: 574-578pp.
- Şenpınar, A. ve Gençoğlu, M. T.**, 2006, Yenilenebilir enerji kaynaklarının çevresel etkileri açısından karşılaştırılması, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, 49-54ss.
- Taşar, Ş. ve Duranay, N.**, Orman atık ürünü esaslı biyokütlenin piroliz ürün verimine kimyasal bileşiminin etkisi, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ, 8s. (Erişim tarihi: 20 Eylül 2014).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tan, C., Yaxin, Z., Hongtao, W., Wenjing, L., Zeyu, Z., Yuancheng, Z. and Lulu, R.,** 2014, Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge, *Bioresource Technology* 164: 47-54pp.
- Tekin, K., Karagoz, S. and Bektas, S.,** 2014, A review of hydrothermal biomass Processing, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40 (679): 673-687pp.
- The European Biochar Certificate,**
<http://www.european-biochar.org/en/ebc-ibi> (Erişim tarihi: 10 Ekim 2014)
- 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 CO₂ problem?, *New Journal of Chemistry*, Vol.31: 787-789pp.
- Titirici, M-M., White, R. J., Falco, C. and Sevilla, M.,** 2012, Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage, *Energy & Environmental Science*, 5(5): 6796-6822pp.
- Topal, M. ve Arslan, E., I.,** 2008, Biyokütle enerjisi ve Türkiye VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES'2008, İstanbul.
- Topal, M. ve Topal Arslan, E. I.,** 2012, Ürün bitkilerinden yenilenebilir enerji kaynağı biyokütle enerjisi potansiyelinin belirlenmesi, Afyonkarahisar İli Örneği (2006-2010).
- Tumuluru, J. S., Sokhansanj, S., Wright, C. T., Hess, J. R. and Boardman, R. D.,** 2011, A review on biomass torrefaction process and product properties, S-1041 Symposium on Thermochemical Conversion, Oklahoma State University, Stillwater, OK.
- Uskan, B.,** 2009, Odun Talaşının Hidrotermal Dönüşümünden Elde Edilen Kimyasalların Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, AÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ABD, 96s.
- Valenzuela, M. B., Jones, C. W. and Agrawal, P. K.,** 2006, Batch aqueous-phase reforming of woody biomass, *Energy & Fuels*, 20: 1744-1752pp.
- Vardon, D. R., Sharma, B. K., Blazina, G. V., Rajagopalan, K. and**

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Strathmann, T. J.**, 2012, Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis, *Bioresource Technology* 109: 178-187pp.
- Wannapeera, J., Fungtammasan, B. and Worasuwannarak, N.**, 2011, Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92 (99): 99-105pp.
- Wiedner, K., Naisse, C., Rumpel, C., Pozzi, A., Wieczorek, P. and Glaser, B.**, 2013, Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock?, *Organic Geochemistry* 54: 91-100pp.
- Wirth, B., Mumme, J. and Erlach, B.**, 2012, Anaerobic treatment of wastewater derived from hydrothermal carbonization, 20th European Biomass Conference and Exhibition, 18-22 June, Milan, Italy.
- Wisconsin Grasslands Bioenergy Network**, Agricultural Ecosystems Research Group, Bioenergy Conversion Technologies, [http://www.wgbn.wisc.edu/conversion/bioenergy-conversion technologies](http://www.wgbn.wisc.edu/conversion/bioenergy-conversion_technologies) (Erişim tarihi: 22 Eylül 2014).
- Wu, W., Yang, M., Feng, O., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H. and Chen, Y.**, 2012, Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment, *Biomass and Bioenergy* 47: 268-276pp.
- Xiu, S., Zhang, B. and Shahbazi, A.**, 2010, Biorefinery processes for biomass conversion to liquid fuel, Biological Engineering Program School of Agriculture, NC A&T State University, U.S.A.
- Yan, W., Hastings J. T., Acharjee, T. C., Coronella, C. J. and Vasquez, V. R.**, 2010, Mass and energy balance of wet torrefaction of lignocellulosic biomass, *Energy Fuels* 24: 4738-4742pp.
- Yu, O., Raichle, B. and Sink, S.**, 2013, Impact of biochar on the water holding capacity of loamy sand soil, *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 4: 44p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yu, Y., Lou, X. and Wu, H.**, 2008, Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods, *Energy Fuels*, Vol.22(1): 46-60pp.
- Yusman, M.**, 2007, Hydrothermal gasification of organic waste, Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science, ISETS07.
- Zhu, Z., Rosendahl, L., Toor, S. S., Yu., D. and Chen., G.**, 2014, Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil: effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation, *Applied Energy* 137: 183-192pp.
- Zhu, Y., Biddy, M. J., Jones, S. B., Elliott, D. C. and Schmidt, A. J.**, 2014, Techno-economic analysis of liquid fuel production from woody biomass via hydrothermal liquefaction (HTL) and upgrading, *Applied Energy* 129: 384-394pp.
- Zimmerman, A. R.**, 2010, Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar), *Environ. Sci. Technol.* 44: 1295-1301pp.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Buse ATİLA

Uyruğu : T.C.

Doğum Yeri : İZMİR

Doğum Tarihi : 31.03.1990

Medeni Hali : Bekâr

EĞİTİM BİLGİLERİ

2004 - 2008 Bergama Anadolu Öğretmen Lisesi, Bergama / İZMİR

2008 - 2012 Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya
Mühendisliği Bölümü, ANKARA

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

EKLER

Ek 1 Hidrokömür Karbon İçeriği Üzerine Sıcaklığın ve Deney Süresinin

Etkisi

Ek 2 Hidrokömür Verimleri

Ek 3 Süzüntü TOK Değerleri

Ek 4 Süzüntü KOİ Değerleri

Ek 5 Hidrokömür Su Tutma Kapasitesi

Ek 1 Hidrokömür Karbon İçeriği Üzerine Sıcaklığın ve Deney Süresinin Etkisi

HTK yöntemi ile elde edilen hidrokömürlerin karbon içerikleri (% ağırlıkça, kuru bazda) HTK deney sıcaklık ve süreleri ile Çizelge Ek 1.'de gösterilmiştir.

Çizelge Ek 1. HTK yöntemi ile elde edilen hidrokömürlerin karbon içerikleri (% ağırlıkça, kuru bazda)

	Deney Süresi (dk)			
Sıcaklık (°C)	30	60	90	120
175	54,23	53,16	54,41	55,8
190	53,85	55,38	58,44	55,53
225	56,45	57,66	58,32	60,12
260	61,38	65,85	66,29	69,24

Ek 2 Hidrokömür Verimleri

HTK yöntemi ile elde edilen hidrokömürlerin verimleri (% ağırlıkça, kuru bazda) HTK deney sıcaklık ve süreleri ile Çizelge Ek 2.'de gösterilmiştir.

Çizelge Ek 2. HTK yöntemi ile elde edilen hidrokömürlerin verimleri (% ağırlıkça, kuru bazda)

Deney Süresi (dk)				
Sıcaklık (°C)	30	60	90	120
175	50,5	52,23	52,28	54,43
190	49,65	52,07	51,91	53,14
225	48,29	48,21	47,44	46,14
260	38,95	37,03	36,59	37,15

Ek 3 Süzüntü TOK Değerleri

HTK yöntemi ile elde edilen süzüntülerin TOK değerleri (mg/L), HTK deney sıcaklık ve süreleri ile Çizelge Ek 3.'te gösterilmiştir.

Çizelge Ek 3. HTK yöntemi ile elde edilen süzüntülerin TOK değerleri (mg/L)

	Sıcaklık (°C)			
Deney Süresi (dk)	175	190	225	260
30	26132	23635	18755	17888
60	25193	21800	18237	17262
90	22592	19274	17396	16677
120	21896	19068	17957	17094

Ek 4 Süzüntü KOİ Değerleri

HTK yöntemi ile elde edilen süzüntülerin KOİ değerleri (mg O₂/L), HTK deney sıcaklık ve süreleri ile Çizelge Ek 4.'te gösterilmiştir.

Çizelge Ek 4. HTK yöntemi ile elde edilen süzüntülerin KOİ değerleri (mg O₂/L)

Sıcaklık (°C)	Deney Süresi (dk)			
	30	60	90	120
175	69030	65320	60610	56880
190	62190	57480	54470	52010
225	52660	50210	48200	49570
260				48870

Ek 5 Hidrokömür Su Tutma Kapasitesi

HTK yöntemi ile elde edilen hidrokömürler ile kullanılan toprak numunesinin su tutma kapasiteleri, HTK deney sıcaklık ve süreleri ile Çizelge Ek 5.'te gösterilmiştir.

Çizelge Ek 5. HTK yöntemi ile elde edilen hidrokömürler ile toprak numunesinin su tutma kapasitesi (%)

Örnek	Su Tutma Kapasitesi (%)
Numune Toprak	19,3738565
HTC 175-30	20,33135611
HTC 175-60	19,33265925
HTC 175-90	20,26197298
HTC 175-120	17,64948454
HTC 190-30	19,43661972
HTC 190-60	20,93308778
HTC 190-90	20,17900732
HTC 190-120	20,2112533
HTC 225-30	19,17044986
HTC 225-60	20,02472188
HTC 225-90	20,42224929
HTC 225-120	20,43691303
HTC 260-120	20,96276486