

**T.C.  
HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TAVUK ÇİFTLİĞİ ATIKLARININ PİROLİZİNDEN  
BİYOKÖMÜR ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU VE  
UYGULAMA ALANLARININ ARAŞTIRILMASI**

**Zeynep YILDIZ UZUN**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
Doç. Dr. Nihan KAYA**

**ŞUBAT 2020  
ÇORUM**

Zeynep YILDIZ UZUN tarafından hazırlanan “Tavuk Çiftliği Atıklarının Pirolizinden Biyokömür Üretiminin Optimizasyonu Ve Uygulama Alanlarının Araştırılması” adlı tez çalışması 20/02/2020 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Yıldırım TOPCU

Doç. Dr. Nihan KAYA

Prof. Dr. Abdurrahman ASAN

Dr. Öğretim Üyesi Berker FIÇICILAR

Dr. Öğretim Üyesi Erdal KARADURMUŞ

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 11/03/2020 tarih ve 2020/68.. sayılı kararı ile Zeynep YILDIZ UZUN’un Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora derecesi alması onanmıştır.

Doç. Dr. Cengiz BAYKASOĞLU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Zeynep YILDIZ UZUN



# TAVUK ÇİFTLİĞİ ATIKLARININ PİROLİZİNDEN BİYOKÖMÜR ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARININ ARAŞTIRILMASI

Zeynep YILDIZ UZUN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2020

## ÖZET

Ülkemizde bol miktarda bulunan tavuk çiftliği atıkları piroliz yöntemi ile akışkan ve sabit yatak reaktörde, uygulama potansiyeli olan katı ürüne dönüştürülmüştür. Çalışmanın ilk aşamasında, tavuk çiftliği atıklarının (TÇA) termogravimetrik analizi farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15, 20 °C/dk), inert azot atmosferinde gerçekleştirilmiş ve piroliz kinetiği incelenmiştir. Dağılımlı Aktivasyon Enerjisi Modeli (DAEM) kullanılarak piroliz aktivasyon enerjileri (E) ve frekans faktörü ( $k_0$ ) değerleri belirlenmiştir. Ham tavuk çiftliği atığının karakterizasyonu için Kısmi ve Elementel FTIR, TGA-FTIR ve EDS gibi analiz teknikleri kullanılmıştır.

Çalışmaların ikinci aşamasında akışkan ve sabit yatak reaktör sistemleri kullanılarak tavuk çiftliği atıklarının her iki reaktördeki optimum piroliz koşullarını belirlemek amacıyla Merkez Kompozit Tasarımına (MKT) dayalı Yanıt Yüze Yöntemi (YYY) kullanılmıştır. Bu amaçla öncelikle akışkan ve sabit yatak reaktör sistemlerinde tavuk çiftliği atıklarının pirolizi gerçekleştirilmiş olup, reaksiyon sıcaklığı (°C), ısıtma hızı (5–20 °C/dk) ve reaksiyon süresinin (30-120 dk) elde edilen biyokömürlerin yüzey alanı üzerine etkisi araştırılmıştır. Akışkan yatak reaktörde optimum koşul 400 °C reaksiyon sıcaklığı, 5 °C/dk ısıtma hızı ve 110 dk reaksiyon süresi olarak

belirlenmiştir. Sabit yatak reaktörde optimum koşul ise 440 °C reaksiyon sıcaklığı, 6 °C/dk ısıtma hızı ve 115 dk reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise, akışkan ve sabit yatak reaktörlerde optimum koşullar altında üretilen biyokömür ürünleri sırasıyla asit ve baz ile aktifleştirilmiştir. Ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerini karakterize etmek için FTIR, EDS ve BET analizi gibi teknikler kullanılmıştır. Ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünleri karakterize edildikten sonra farklı uygulama alanları (enerji dönüşümü ve gaz emisyon uygulamaları, CO<sub>2</sub> tutma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyar madde gideriminin incelenmesi) araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokömür, piroliz, akışkan yatak reaktör, sabit yatak reaktör, kinetik analiz, Yanıt Yüzey Yöntemi, adsorpsiyon, CO<sub>2</sub> tutma

**OPTIMIZATION OF BIO-CHAR PRODUCTION FROM CHICKEN  
MANURE WASTES PYROLYSIS AND INVESTIGATION OF  
APPLICATION AREAS**

Zeynep YILDIZ UZUN

HITIT UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2020

**ABSTRACT**

Chicken manure wastes, which are abundant in our country, have been converted into solid product with application potential in the fluidized and fixed bed reactor by pyrolysis method. In the first stage of the studies, thermogravimetric analysis of chicken manure wastes was carried out at different heating rates (5, 10, 15, 20 °C/min) in an inert nitrogen atmosphere and pyrolysis kinetics of raw chicken manure wastes were investigated. Activation energies (E) and frequency factor ( $k_0$ ) values were determined using the Distributed Activation Energy Model (DAEM). Analysis techniques such as FTIR, proximate and elemental, TGA-FTIR and EDS were used for characterization of raw chicken manure waste.

In the second stage of the studies, Response Surface Method based on Central Composite Design was used to determine optimum pyrolysis conditions of chicken manure wastes in both reactors by using fluidized and fixed bed reactor systems. For this purpose, firstly, pyrolysis of chicken manure wastes in fluidized and fixed bed reactor systems were carried out and the effect of reaction temperature (200-500 °C), heating rate (5–20 °C/min) and reaction time (30-120 min) on the surface area of the bio-char was investigated. Optimum conditions in fluidized and fixed bed reactor were determined 400 and 440 °C reaction temperature, 5 and 6 °C/min heating rate, 110 and 115-min reaction time, respectively.

In the last stage of the study, bio-char products produced under optimum conditions in fluidized and fixed bed reactors were activated with acid and base respectively. Techniques such as FTIR, EDS and BET analysis were used to characterize raw and activated biochar products. After characterizing raw and activated biochar products, different application areas (energy conversion and gas emission applications, determination of CO<sub>2</sub> capture capacities and investigation of dye removal) were investigated.

**Keywords:** Bio-char, pyrolysis, fluidized bed reactor, fixed bed reactor, kinetic analysis, Response Surface Methodology, adsorption, CO<sub>2</sub> capture

## TEŞEKKÜR

“Hayatta yaşadığı sürece bilim öğrenmek için yola çıkanlar, bu yolda karşılaştığı tüm zorluklara rağmen direnenler, maddi kazançlardan kendi arzusu ile feragat ederek önceliğini ilime verenler inanıyorum ki ALLAH’ın izniyle elbet bir gün hak ettikleri yere ulaşacaklardır”. Yaşamım boyunca her zaman yanımda olan, sabrı ile her anımı mutluluğa dönüştüren, bu hayatta sonsuz sevgisi ile beni kucaklayan CANIM ANNEM’e ithaf ediyorum. Uzun yıllardır hiçbir konuda beni yalnız bırakmayan, mutluluğumu paylaşan, acımı benimle birlikte yaşayan ve beraber yeni bir hayata adım attığım sevgili EŞİM HARUN UZUN’a çok teşekkür ederim. Lisans, Yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca fikirleri ile bana yol gösteren ve desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Selim CEYLAN’a en derin saygılarımı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim. Yüksek lisans ve doktora eğitimlerim boyunca, her daim deneyimlerini paylaşarak destek olan ve özellikle doktora tez için gerekli analizlerin yapılmasında bana yol gösteren Prof. Dr. Yıldırım TOPCU’ya teşekkür ederim. Sıkıldığım ve bunaldığım zamanlarda derdimi dinleyerek yükümü hafifleten, bu zor süreçte beni hiç yalnız bırakmayan ve kısa zamanda çok şey paylaştığım canım hocam Doç. Dr. Nihan KAYA’ya teşekkür ederim. Doktora tez dönemim boyunca analiz ölçümlerinde bize yardımcı olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Prof. Dr. Lokman UZUN’a teşekkür ederim. Doktora bilimsel hazırlık ve tez izleme dönemlerinde bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren Dr. Öğr. Üyesi Erdal KARADURMUŞ hocama teşekkür ederim. Doktora tez sürecinde değerli fikirleriyle bana yol gösteren Prof. Dr. Abdurrahman ASAN’a çok teşekkür ederim. Eğitim hayatım boyunca bana yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Berker FIÇICILAR’a teşekkürlerimi sunarım. Bir çok başarıyı beraber paylaştığımız ve laboratuvar çalışmalarımızda birbirimize destek çıkarak eğitim hayatımızı sürdürmeye çalıştığımız canım arkadaşım Büşranur DUMAN’a teşekkür ederim.

2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile tez çalışmama verdiği destekten dolayı TÜBİTAK’a teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	vi
TEŞEKKÜR .....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvi
RESİMLER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Biyokütle Tanımı .....	4
2.2. Biyokütle Kaynakları .....	5
2.2.1. Tarımsal atıklar .....	7
2.2.2. Hayvansal atıklar .....	7
2.2.3. Enerji bitkileri .....	7
2.2.4. Kentsel ve endüstriyel atıklar.....	8
2.2.5. Makroalgler.....	8
2.3. Türkiye'nin Biyokütle Potansiyeli.....	9
2.4. Biyokütle Yakıtlarının Avantajları ve Dezavantajları .....	11
2.5. Biyokütle Kaynağı Olarak Tavuk Çiftliği Atıkları .....	12
2.6. Biyokütle Dönüşüm Süreçleri.....	16
2.6.1. Yanma .....	17
2.6.2. Gazlaştırma .....	17

**Sayfa**

2.6.3. Sıvılaştırma .....	18
2.6.4. Piroliz.....	19
2.6.4.1. Yavaş piroliz.....	20
2.6.4.2. Hızlı piroliz .....	20
2.6.4.3. Flaş piroliz.....	20
2.6.4.4. Vakum piroliz.....	21
2.7. Biyokömürün Karakterizasyonu .....	22
2.7.1. Biyokömürün yapısal özellikleri .....	22
2.8. Biyokömürün Aktivasyonu.....	24
2.8.1. Asit aktivasyonu.....	24
2.8.2. Baz aktivasyonu .....	25
2.9. Biyokömürün Üretim Teknolojileri.....	25
2.10. Biyokömürün Uygulama Alanları .....	27
2.10.1. Adsorban .....	27
2.10.1.1. Su kirleticileri için adsorban .....	28
2.10.1.2. Hava kirleticileri için adsorban .....	29
2.10.2. Katalizör.....	30
2.10.3. Toprak düzenleyici.....	31
2.10.4. Elektrokimyasal enerji depolama.....	32
2.11. Piroliz Yoluyla Biyokömür Üretimine Etki Eden Parametreler .....	32
2.11.1. Kalma süresi.....	33
2.11.2. Partikül boyutu.....	33
2.11.3. Isıtma hızı.....	34
2.11.4. Sıcaklık .....	35
2.11.5. Taşıyıcı gaz akış hızı.....	36

**Sayfa**

2.11.6. Basınç.....	37
2.11.7. Katalizör.....	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Ham Maddenin Hazırlanması .....	41
3.2. Ham Maddenin Karakterizasyonu .....	43
3.2.1. Kısmi, elementel ve ısı değer analizi .....	43
3.2.2. FTIR analizi .....	43
3.2.3. TGA-FTIR analizi.....	44
3.2.4. EDS analizi .....	44
3.3. Termogravimetrik Analiz .....	44
3.4. Kinetik Analiz.....	44
3.5. Deneysel Tasarım .....	46
3.6. Sabit Yatak Reaktörde Piroлиз Deneyleri.....	47
3.7. Akışkan Yatak Reaktörde Piroлиз Deneyleri.....	48
3.8. Biyokömür Ürünlerinin Karakterizasyonu .....	49
3.8.1. FTIR analizi .....	49
3.8.2. BET analizi .....	50
3.8.3. SEM-EDS analizi.....	50
3.9. Biyokömür Ürünlerinin Aktifleştirilmesi .....	50
3.9.1. KOH ile aktivasyon.....	50
3.9.2. HCl ile aktivasyon.....	51
3.10. Aktifleştirilmiş Biyokömür Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	51
3.10.1. FTIR analizi .....	52
3.10.2. SEM-EDS analizi.....	52
3.10.3. BET analizi .....	52

**Sayfa**

3.11. Biyokömür Ürünlerinin Uygulama Alanlarının Araştırılması.....	52
3.11.1. Enerji dönüşümü ve sera gazı emisyon uygulamaları.....	53
3.11.2. CO <sub>2</sub> tutma kapasitesinin belirlenmesi .....	53
3.11.3. Boyar madde gideriminin incelenmesi .....	53
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....	55
4.1. Ham Maddenin Karakterizasyonu .....	55
4.1.1. Kısmi, elementel ve ısı değer analizi .....	55
4.1.2. EDS analizi .....	58
4.1.3. FTIR analizi .....	58
4.1.4. TGA-FTIR analizi.....	60
4.2. Termogravimetrik Analiz .....	61
4.3. Kinetik Analiz.....	63
4.4. Deneysel Tasarım .....	66
4.5. ANOVA Testi.....	67
4.5.1. Akışkan yatak reaktör .....	67
4.5.2. Sabit yatak reaktör .....	72
4.6. Optimum Koşulların Belirlenmesi.....	75
4.6.1. Akışkan yatak reaktör .....	75
4.6.2. Sabit yatak reaktör .....	76
4.7. Biyokömür Ürünlerinin Karakterizasyonu .....	77
4.7.1. FTIR analizi .....	78
4.7.2. SEM-EDS analizi.....	81
4.7.3. BET analizi .....	84
4.8. Aktifleştirilmiş Biyokömür Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	86
4.8.1. FTIR analizi .....	88

**Sayfa**

4.8.2. SEM-EDS analizi.....	91
4.8.3. BET analizi .....	94
4.9. Biyokömür Ürünlerinin Uygulama Alanlarının Araştırılması.....	97
4.9.1. Enerji dönüşümü ve gaz emisyon uygulamaları .....	97
4.9.2. CO <sub>2</sub> tutma kapasitesinin belirlenmesi .....	101
4.9.3. Boyar madde gideriminin incelenmesi .....	105
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	110
KAYNAKLAR.....	119
ÖZGEÇMİŞ.....	122

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Farklı kaynaklardan elde edilen biyokütle türlerinin bileşimleri.....	6
Çizelge 2.2. Türkiye’de toplam enerji tüketimi .....	10
Çizelge 2.3. Biyokütle türlerinin kısmi ve elementel analizi .....	14
Çizelge 2.4. Farklı piroliz türlerinin proses koşulları .....	21
Çizelge 2.5. Biyokömürün fizikokimyasal özelliklerini etkileyen ana faktörler .....	23
Çizelge 2.6. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri kıyası.....	26
Çizelge 3.1. Kullanılan boyanın özellikleri .....	42
Çizelge 3.2. Bağımsız değişkenler ve aralıklar .....	47
Çizelge 4.1. TÇA’nın kısmi ve elementel analiz sonuçları.....	55
Çizelge 4.2. Etlik piliçler için rasyon profili.....	57
Çizelge 4.3. TÇA örneğinin kimyasal bileşimi.....	58
Çizelge 4.4. TÇA’nın FTIR analiz sonuçları .....	60
Çizelge 4.5. Aktivasyon enerjisi E ve frekans faktörü $k_0$ değişimi.....	64
Çizelge 4.6. Farklı biyokütle türlerinin ortalama aktivasyon enerjisi değeri kıyası ..	65
Çizelge 4.7. Yanıt yüzey yöntemi ile belirlenen değişkenler ve yanıt.....	67
Çizelge 4.8. Önerilen quadratik modelin ANOVA tablosu .....	68
Çizelge 4.9. Model Optimizasyon.....	69
Çizelge 4.10. Önerilen quadratik modelin ANOVA tablosu .....	72
Çizelge 4.11. Model Optimizasyon.....	73
Çizelge 4.12. Biyokömür ürünlerinin FTIR analiz sonuçları.....	80
Çizelge 4.13. Biyokömür ürünlerinin EDS analiz sonuçları.....	83
Çizelge 4.14. Biyokömür ürünlerinin yüzey özellikleri.....	84

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 4.15. TÇA'dan elde edilen biyokömürlerin yüzey özelliklerinin kıyası.....	85
Çizelge 4.16. Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin FTIR analiz sonuçları.....	90
Çizelge 4.17. Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin EDS analiz sonuçları.....	93
Çizelge 4.18. Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin yüzey özellikleri.....	94
Çizelge 4.19. Biyokömürlerin CO <sub>2</sub> tutma kapasitelerinin kıyası.....	104
Çizelge 4.20. Farklı biyokütlelerden üretilen biyokömürlerin metilen mavi adsorpsiyon kapasitelerinin kıyası.....	109
Çizelge 5.1. Doktora tez çalışmasında gerçekleştirilen çalışmalar ve literatürdeki özgünlük kıyası .....	117

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Türkiye’de mevcut ve planlanan biyokütle enerjisi üretimi (kiloton) .....	11
Şekil 2.2. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri .....	16
Şekil 3.1. Akış şeması .....	40
Şekil 4.1. Ham TÇA’nın FTIR Spektrumu .....	59
Şekil 4.2. 250, 320 ve 400 °C’deki sıcaklıklarda uçan maddeler için FTIR spektrumu .....	61
Şekil 4.3. Ham TÇA’nın farklı ısıtma hızlarında (a) TG ve (b) DTG eğrileri.....	62
Şekil 4.4. Tavuk çiftliği atıklarının DAEM Plot Eğrileri.....	64
Şekil 4.5. Yüzey alanı üzerine sıcaklık, ısıtma hızı ve reaksiyon süresinin etkisi .....	71
Şekil 4.6. Yüzey alanı üzerine sıcaklık, ısıtma hızı ve reaksiyon süresinin etkisi .....	74
Şekil 4.7. Biyokömür ürününün FTIR spektrumu .....	79
Şekil 4.8. AYR-OKBK (a) SYR-OKBK (b) ürünleri için gözenek çap dağılımları..	85
Şekil 4.9. Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin FTIR spektrumları.....	89
Şekil 4.10. AYR-OKBK-KOH (a) AYR-OKBK-HCl (b) SYR-OKBK-KOH (c) SYR-OKBK-HCl (d) ürünleri için gözenek çap dağılımları.....	96
Şekil 4.11. Biyokömür ürünleri ile farklı kömür türlerinin karakteristik özellikleri .	98
Şekil 4.12. Biyokömür ürünleri ile farklı kömür türlerinin ısıl değer kıyası .....	100
Şekil 4.13. Ham ve aktifleştirilmiş olan biyokömürlerin CO <sub>2</sub> tutma kapasiteleri .....	103
Şekil 4.14. Ham ve aktive edilmiş biyokömürlerin boyar madde adsorpsiyon kapasitelerinin kıyası.....	108



**RESİMLER DİZİNİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 2.1. Biyokütle enerjisinin kaynağı .....	4
Resim 2.2. Farklı biyokütle kaynakları .....	5
Resim 3.1. Tavuk çiftliği işletmesi .....	41
Resim 3.2. Öğütülmeden önce (a) ve öğütüldükten sonra (b) TÇA örnekleri .....	42
Resim 3.3. Sabit yatak reaktör deney düzeneği .....	48
Resim 3.4. Akışkan yatak reaktör deney düzeneği .....	49
Resim 4.1. Akışkan (a) ve sabit (b) yatak reaktörde üretilen biyokömürlerin görünümü .....	78
Resim 4.2. Biyokömür ürünlerine ait SEM görüntüleri .....	82
Resim 4.3. Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin görünümü .....	87
Resim 4.4. Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin SEM görüntüsü .....	92
Resim 4.5. AYR-OKBK (a) AYR-OKBK-HCl (b) AYR-OKBK-KOH (c) eklenerek adsorpsiyona tabi tutulan çözeltiler .....	106
Resim 4.6. SYR-OKBK (a) SYR-OKBK-HCl (b) SYR-OKBK-KOH (c) eklenerek adsorpsiyona tabi tutulan çözeltiler .....	107

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

A	Arrhenius sabiti
$\beta$	Isıtma hızı
$\text{cm}^3$	Santimetreküp
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
E	Aktivasyon enerjisi
$k_0$	Frekans sabiti
K	Kelvin
kWh	Kilowat saat
R	İdeal gaz sabiti
$R^2$	Regresyon katsayısı
t	Zaman
T	Sıcaklık
$\alpha$	Dönüşüm oranı

### Kısaltmalar

AYR-OKBK	Akışkan Yatak Reaktörde Optimum Koşullar Altında Üretilen Biyokömür
AYR-OKBK-KOH	Akışkan Yatak Reaktörde Optimum Koşullar Altında Üretilen ve KOH ile Aktifleştirilen Biyokömür
AYR-OKBK-HCl	Akışkan Yatak Reaktörde Optimum Koşullar Altında Üretilen ve HCl ile Aktifleştirilen Biyokömür
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BK	Biyokömür
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
EDS	Enerji Dağılımı Spektroskopisi
DAEM	Dağılımlı Aktivasyon Enerjisi Modeli
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GAP	Güneydoğu Anadolu Projesi
MB	Metilen Mavisi

MKT	Merkez Kompozit Tasarım
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
SYR-OKBK	Sabit Yatak Reaktörde Optimum Koşullar Altında Üretilen Biyokömür
SYR-OKBK-KOH	Sabit Yatak Reaktörde Optimum Koşullar Altında Üretilen ve KOH ile Aktifleştirilen Biyokömür
SYR-OKBK-HCl	Sabit Yatak Reaktörde Optimum Koşullar Altında Üretilen ve HCl ile Aktifleştirilen Biyokömür
TC	Tetrasiklin
TÇA	Tavuk Çiftliği Atığı
TGA	Termogravimetrik Analiz
YYY	Yanıt Yüzey Yöntemi

## 1. GİRİŞ

Artan enerji krizi, hava kirliliği ve sera gazı emisyonları, fosil yakıtların aşırı kullanılmasından ve tüketilmesinden dolayı dünya çapında önemli bir sorun haline gelmiştir. Gün geçtikçe dünyada görülen nüfus artışı, demografik değişiklikler, endüstrileşme ve kentleşme enerji krizini yoğun olarak arttırmıştır. Sadece 1950'den bu yana iki kattan daha fazla artan dünya nüfusunun 2050'ye kadar %40'a artması beklenmektedir. Geçtiğimiz otuz yılda nüfusun artmasıyla birlikte dünya enerji talebi ortalama olarak yılda %2 artmıştır. Aynı zamanda gelecekteki enerji talebinin yılda ortalama %1,2 artması beklenmektedir (Quan ve ark., 2016; Emir, 2014). Bu veriler enerji sorununa bir çözüm bulunulmasını kaçınılmaz kılmaktadır. Artan enerji ihtiyacı talebini karşılamak; bunu yaparken de sera gazı salınımı ile mücadeleyi de kapsayan ekonomik çevresel ve sosyal yönden duyarlı yöntemler kullanabilmek büyük önem arz etmektedir. İnsanlar enerji kaynaklarını daha duyarlı bir şekilde kullanmalı bu doğrultuda Ar-Ge ve inovasyon çalışmalarına ağırlık vermelidir. Son yıllarda, yenilenebilir enerji kaynakları gerek enerji potansiyellerine sahip olması gerekse çevreci olmaları nedeniyle artarak ilgi odağı haline gelmiştir.

Hidrokarbon içeren kömür, petrol ve doğalgaz gibi sınırlı fosil kaynakların yanı sıra biyokütleler, ısı ve yakıt üretimi için kullanılacak temiz, bol miktarda bulunabilen, maliyet açısından ekonomik, CO<sub>2</sub> içermeyen, düşük kükürt içerikli, kolaylıkla depolanabilen ve çevreyi kirletmeyen yenilenebilir maddelerdir. Biyokütle, fosil yakıtlara göre daha hızlı bir yaşam döngüsüne sahip olup sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütle enerjisi dünyadaki en büyük dördüncü potansiyel enerji kaynaklarından biridir ve bu nedenle biyokütleler geleceğin enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Aynı zamanda biyokütle enerjisi dünya küresel enerji talebinin %10'dan fazlasını karşılamaktadır (Masnadi ve ark., 2014; Vu Ly ve ark., 2015). Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli 109,4 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Tarımsal atıklar, hayvansal atıklar (küçükbaş, büyükbaş, kanatlı gübreleri vb.) ve endüstriyel atıklar (prina vb.) ülkemiz için önemli biyokütle kaynaklarıdır ve yaklaşık olarak yılda 50-65 milyon ton atık üretilmektedir. Biyokütle türleri arasında yer alan kanatlı hayvan gübre atıkları, enerji endüstrisinde

kullanılabilecek önemli bir potansiyele sahip biyokütle türüdür (Tanczuk ve ark., 2019). Biyokütle kaynakları çeşitli dönüşüm süreçleri uygulanarak (sıvılaştırma, yanma, piroliz, gazlaştırma vb.) yakıt kalitesi atırılıp mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde alternatif biyo-yakıtlar (kolay taşınabilir, depolanabilir ve kullanılabilir yakıtlar) elde edilerek enerji teknolojisinde değerlendirilmektedir (Vu Ly ve ark., 2015). Biyokütle türlerine uygulanan dönüşüm süreçlerinden bir tanesi de pirolizdir ve piroliz yöntemi maddelerin oksijensiz ortamda termal yolla bozundurulması ya da ayrışması işlemidir. Özellikle biyokütleden piroliz teknolojisi ile sıvı (biyoyağ), karbonca zengin katı (biyokömür) ve hidrokarbonca zengin gaz (biyogaz) ürünler elde edilmektedir (Tripathi ve ark., 2016; Groscurth ve ark., 2000). Piroliz sonucu elde edilen gaz, sıvı ve katı ürünlerin oranı, uygulanan piroliz yöntemine ve çalışma koşullarına bağlıdır. Piroliz prosesinde katı ürün verimine; reaktörde kalış süresi, ısıtma hızı ve sıcaklık gibi parametreler etki etmektedir (Tripathi ve ark., 2016). Elde edilmesi istenen ürünün özelliğine göre çeşitli piroliz yöntemleri uygulanmaktadır. Örneğin; uzun reaksiyon süresi ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşen piroliz sonucunda maksimum katı ürün verimine ulaşılabilir (Küçük ve Demirbaş, 1997; Groscurth ve ark., 2000).

Ülkemizde hayvancılık faaliyetleri önemli bir yer tutmaktadır. Hayvan yetiştiriciliğinin büyük bölümünü büyükbaş, küçükbaş ve kümes (kanatlı) hayvanları oluşturmaktadır. Türkiye, dünyadaki dördüncü en büyük kanatlı eti ihracatçısıdır. Özellikle kümes hayvanlarından olan kesilen tavuk sayısının 2019 yılında yaklaşık yüz milyon olduğu bildirilmektedir (Anonim, 2019; Sümer ve ark., 2016). Bu nedenle, kanatlı hayvan yetiştiriciliğinin bir sonucu olarak Türkiye’de büyük miktarda kümes hayvanları atıkları açığa çıkmakta ve bu atıkların değerlendirilmesi ya da bertaraf edilmesi önemli bir sorun teşkil etmektedir. Hayvansal atık kategorisine giren tavuk çiftliği atıkları, yüksek miktarda biyokütle üretim verimine sahip olması, depolanabilmesi, yaklaşık olarak %30-40 oranında karbon içermesi ve sürekli devam eden bir büyüme potansiyeline sahip olması nedeniyle enerji üretiminde kullanılabilecek ideal bir adaydır. Türkiye’deki mevcut tavuk çiftliği atıklarının değerlendirilebilmesi, bir taraftan yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak

kullanılmasına, öte yandan yüksek miktarda ve tehlikeli atıkların güvenli ve ekonomik bir şekilde bertaraf edilmesine olanak sağlayacaktır (Mau ve Gross, 2018). Bu doktora tez çalışmasının amacı, ülkemizde bol miktarda bulunan tavuk çiftliği atıklarını termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz yöntemi ile akışkan ve sabit yatak reaktörde, optimum koşullar altında uygulama potansiyeli olan katı ürüne dönüştürmektir. Piroliz yoluyla akışkan ve sabit yatak reaktörden elde edilen katı ürünün yüzey alanı üzerine sıcaklık, ısıtma hızı ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin etkisinin araştırıldığı bu çalışmada piroliz işlemi için optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşulların belirlenmesinde Design Expert yazılım programı (versiyon 7.0) ve Merkez Kompozit Tasarımına (MKT) dayalı Yanıt Yüzey Yöntemi uygulanmıştır. Sabit ve akışkan yatak reaktörde optimum şartlarda üretilen HCl ve KOH ile aktifleştirilen farklı uygulama alanlarına sahip katı biyokömürler üretilmiş ve yakıt potansiyeli olma dışında diğer uygulama alanları da (enerji dönüşümü ve sera gazı emisyon uygulamaları, CO<sub>2</sub> tutma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyar madde gideriminin araştırılması vb.) araştırılarak, farklı alanlardaki kullanım potansiyeli belirlenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

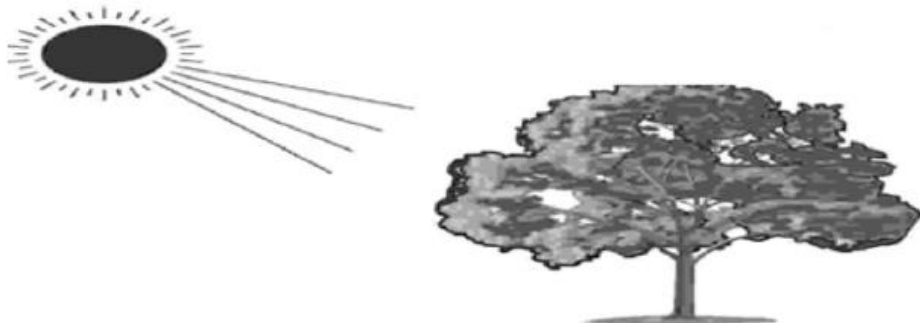
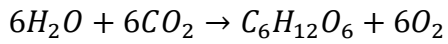
### 2.1. Biyokütle Tanımı

Biyokütle, yapısında temel olarak karbohidrat bileşenleri bulunduran çok spesifik özelliklere sahip yenilenebilir organik madde kaynağıdır. Temel yapı taşları karbon, hidrojen ve oksijenden oluşan bir hidrokarbondur. Bir başka deyişle biyokütle güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal bağlarında depolayabilen bitkisel organizmalar olarak adlandırılır.

Biyokütlede bulunan bu enerji başlangıçta güneşten gelir (Resim 2.1). Çünkü biyokütle, güneş enerjisini depolayabilen maddelerdir. Fotosentez yoluyla havadaki karbon dioksit, bitkilerdeki diğer karbon içeren moleküllere (örneğin şekerler) dönüştürülür. Bu şekerler karbohidrat olarak adlandırılır ve bitkilerde ve hayvanlarda veya atıklarında biyo-enerji olarak depolanırlar (Saidur ve ark., 2011).

Böylece atmosferde bulunan karbon dioksit fotosentez yoluyla organik maddelere dönüştürülmüş ve güneş enerjisi biyokütlede sabit karbon olarak depolanmış olur. Bu süreç aşağıdaki denklemle şu şekilde gösterilir:

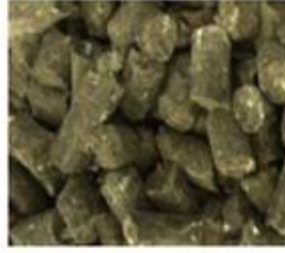
*Su + Karbon dioksit + Güneş ışığı → Glukoz + Oksijen*



**Resim 2.1.** Biyokütle enerjisinin kaynağı (Saidur ve ark., 2011)

## 2.2. Biyokütle Kaynakları

Enerji üretiminde kullanılacak biyokütle kaynakları; atıklar (tarımsal ürün atıkları, tarımsal proseslerin atıkları, mahsul atıkları, odun atıkları, kentsel odun atıkları, kentsel katı atıklar, insan ve hayvan atıkları), orman ürünleri (odun, tomruk kalıntıları, ağaçlar, çalılar ve odun atıkları, talaş, ağaç kabuğu benzeri orman temizliği sonucu açığa çıkan ürünler), enerji ürünleri (kısa dönüşümlü odun ürünleri, odunsu bitkiler, otlar, mısır, buğday gibi ürün atıkları, şeker atıkları, yağlı tohum atıkları) ve suda yaşayan canlılar (makroalg ve mikroalg türleri) olmak üzere birçok alt gruba ayrılmaktadır (Emir, 2014). Farklı biyokütle türlerine ait resimler Resim 2.2'de gösterilirken, biyokütle kaynaklarının fiziksel ve kimyasal içeriği ise Çizelge 2.1'de verilmiştir.



Tavuk çiftliği atığı



Pirinç kabuğu



Ahşap yonga



Ahşap pelet



Yakıt

**Resim 2.2.** Farklı biyokütle kaynakları (Saidur ve ark., 2011; Tanczuk ve ark., 2019)



**Çizelge 2.1.** Farklı kaynaklardan elde edilen biyokütle türlerinin bileşimleri  
(Emir, 2014; Saidur ve ark., 2011; Tanczuk ve ark., 2019)

<b>Biyokütle</b>	<b>Biyokütle ismi</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
Odunsu biyokütle	Zeytin ağaçları	48,20	44,20	5,30	0,70	0,03
	Naranciye ağaçları	47,00	43,20	6,00	1,00	0,08
	Karaağaç kabuğu	46,90	39,10	5,30	0,60	0,00
	Meşe ağaçları	59,50	41,30	5,70	0,20	-
	Ladin ağaçları	51,90	40,90	6,10	0,30	-
	Odun talaşı	48,10	45,70	5,90	0,08	-
Tarımsal biyokütle	Çim	45,70	42,60	6,10	0,00	0,27
	Mısır koçanı	49,00	44,50	5,40	0,50	0,20
	Buğday samanı	47,00	41,40	10,80	0,60	0,24
	Hindistan cevizi kabuğu	51,20	43,10	5,60	0,00	0,10
	Ceviz kabuğu	53,60	35,50	6,60	1,50	-
	Pamuk kabuğu	44,60	39,40	5,50	0,20	0,14
	Şeker kamışı	48,70	44,10	6,70	0,50	0,08
Hayvan atıkları	Kanatlı hayvan çöpü	60,50	25,30	6,80	6,20	1,20
	Kanatlı hayvan gübresi	38,70	31,00	5,70	9,60	0,70
Evsel atık ve endüstriyel biyokütle	Belediye katı atık	36,40	10,10	5,00	1,40	0,83
	Çay atığı	48,00	44,0	5,50	0,50	0,06
	Lağım pisliği	52,00	32,10	6,30	6,30	3,10
	Kağıt atığı	31,00	34,00	4,70	0,40	0,03
Suda yaşayan biyokütle	<i>Spirulina</i>	42,90	39,20	8,50	8,90	0,49
	<i>Nannochloropsis</i>	50,00	34,50	7,50	7,50	0,47
	<i>Chlorella vulgaris</i>	52,60	32,20	7,10	8,20	0,50

### **2.2.1. Tarımsal atıklar**

En çok yetiştirilen tahıl ürünleri dünya genelinde tahıl, şeker kamışı, pirinç, arpa, patates, mısır, şeker pancarı, fındık, pamuk çiğiti, üzüm ve kanoladır. Son on yılda buğday, mısır, pirinç ve arpanın toplam üretimi hızla artmıştır. Bu artış, yüksek verim ve tohum alanının bir kombinasyonuna atfedilir. Türkiye’de üretilen belli başlı tarım ürünleri pirinç, mısır, tütün, pamuk, ayçiçeği ve fındıktır. Üretim sonucu oluşan atıklar ise yakıt amaçlı olarak kullanılmaktadır. Tarımsal atıkların neredeyse çoğunluğu, dönüştürücü sanayi tesislerinin kapasitesinin düşük olması nedeniyle atılmaktadır. Son yıllarda enerji üretimi için lignoselülozik hammadde olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar devam etmektedir (Hamzeh ve ark., 2011).

### **2.2.2. Hayvansal atıklar**

Ülkemizde özellikle hayvancılık faaliyetleri önemli bir yer tutmaktadır. Hayvan yetiştiriciliğinin büyük bölümünü büyükbaş, küçükbaş ve kümes (kanatlı) hayvanları oluşturmaktadır. Türkiye, dünyadaki dördüncü en büyük kanatlı eti ihracatçısıdır. Özellikle kümes hayvanlarından olan kesilen tavuk sayısının 2019 yılında yaklaşık yüz milyon olduğu bildirilmektedir (Anonim, 2019; Sümer ve ark., 2016). Bu nedenle, kanatlı hayvan yetiştiriciliğinin bir sonucu olarak Türkiye’de büyük miktarda kümes hayvanları atıkları açığa çıkmakta ve bu atıkların değerlendirilmesi ya da bertaraf edilmesi önemli bir sorun teşkil etmektedir. Hayvansal atık kategorisine giren tavuk çiftliği atıkları, yüksek miktarda biyokütle üretim verimine sahip olması, depolanabilmesi, yaklaşık olarak %38 karbon içermesi ve sürekli devam eden büyüme potansiyelinin olması sebebiyle enerji üretiminde kullanılabilir ideal bir adaydır (Mau ve Gross, 2018).

### **2.2.3. Enerji bitkileri**

En önemlileri, söğüt, okaliptüs ve kavak gibi kısa sürede yetiştirilebilen mahsuller; süpürge darısı vb. otsu mahsuller; mısır, buğday ve arpa gibi nişasta mahsulleri; şeker kamışı ve pancar gibi şeker mahsulleri; çeşitli otlar; kabayonca ve at yemi gibi

yem mahsulleri; soya fasulyesi, ayçiçeği, pamuk ve kolza tohumu gibi yağ mahsulleridir. Bu bitkiler diğerlerine karşı CO<sub>2</sub> ve suyu daha iyi kullandıkları için daha dayanıklıdır. Bu bitkilerden alkol ve farklı türlerde yakıtlar elde edilmektedir (Özay ve ark., 2014; Çoban, 2016).

#### **2.2.4. Kentsel ve endüstriyel atıklar**

Evsel atık sular ve çöpler biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamış, stabilize edilmemişse bunlar organizmalar tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüştürülebilirler. Bu amaçla çöp toplanan alanlarda oluşan gazları toplayacak düzenekler kurulmuştur. Çıkan gazlar arıtıldıktan sonra elektrik üretimi amacıyla kullanılmaktadır. Belediyelerin çevreden topladığı artıklar, tahta eşyalar, inşaat tahtaları biyoenerji üretme tesislerinde kullanılabilir. Örneğin kereste fabrikalarında tomrukların işlenmesinde farklı boyutlarda artıklar meydana gelir. Bu artıkların da biyoenerji tesislerin kullanılması mümkündür (Çoban, 2016).

#### **2.2.5. Makroalgler**

Latince dilinde “deniz otu” anlamı taşıyan ve “su yosunları” olarak da isimlendirilen algler uzun yıllar alternatif bir enerji kaynağı olarak gündemde tutulmasından çok hayvan yetiştiriciliğinde besin katkısı olarak üretilip, değerlendirilmişlerdir. Son yıllarda artan petrol fiyatlarının da etkisiyle hızlanan biyokütle enerjisi araştırmaları sonucu algler umut vadeden bir enerji kaynağı olarak görülmeye başlanmıştır. Üçüncü nesil biyoyakıt teknolojisi olarak da adlandırılan ve doğada yer alan birçok alg türünü enerji kaynağı olarak kullanmayı hedefleyen çalışmalar, laboratuvar araştırmaları pilot ve küçük ölçekli denemelerde başarılı olunmasına rağmen büyük ölçekli yerel üretimlerde ideal proseslerin oluşturulamaması durumunda istenilen verim elde edilememektedir. Özellikle, makroalglerin biyokütle türleri arasında büyük bir potansiyeli vardır. Makroalgler, yüksek fotosentez kabiliyeti ile birim alanda yüksek miktarda biyokütle üretim verimi ve hızlı gelişimi açısından önemli bir biyokütle kaynağıdır. Makroalg deniz habitatını koruması ve denizde bulunan kirleticileri biyokütleyle çevirmesinin yanı sıra bir sera gazı olan CO<sub>2</sub> miktarının

azaltılmasında da büyük rol oynamaktadır. Yaklaşık olarak bir ton makroalgin büyüebilmesi için 1,8 ton CO<sub>2</sub>'e ihtiyaç duyulmaktadır. Bu açıdan makroalgler büyük bir CO<sub>2</sub> absorplayıcıdır. Üretilen makroalgin hasatı kolaydır ve basit mekaniksel işlemler ile rahatlıkla toplanabilir. Bölge seçiciliği olmayıp her yerde yetiştirilebilme özelliklerine de sahiptirler. Bu nedenle günümüzde birçok ülke kıyılarında farklı amaçlarla kullanılmak üzere makroalg tarımı yapılmaktadır (Kraan, 2013; Kim ve ark., 2014; Chen ve ark., 2015).

### **2.3. Türkiye'nin Biyokütle Potansiyeli**

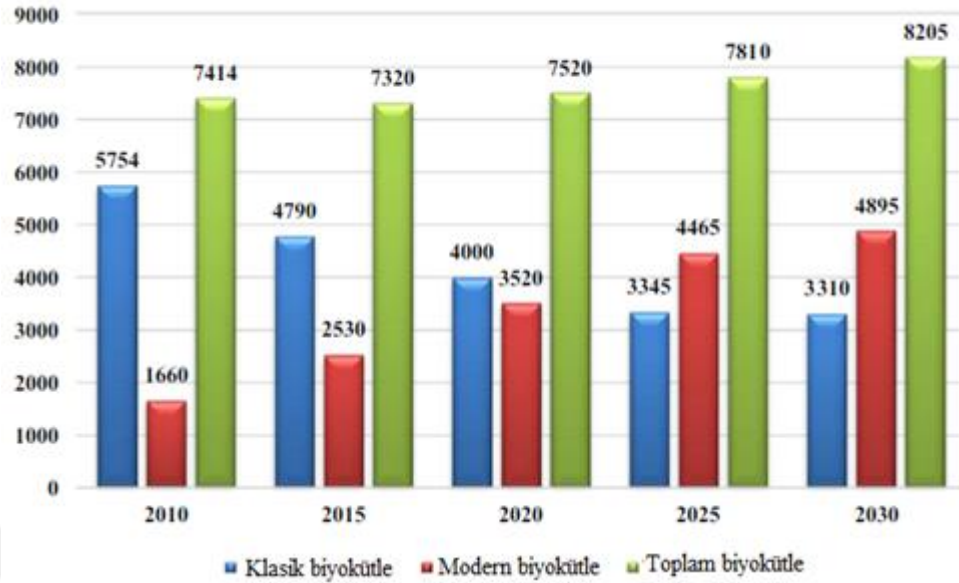
7500 km<sup>2</sup>'yi kapsayan Güneydoğu Anadolu Projesi (GAP), Türkiye'nin en kapsamlı ve bölgesel kalkınma projesi olup, bir enerji üretim prosesidir. Bu proje Türkiye'nin en önemli kalkınma hedeflerinden biridir. Yurt içi enerji talebinin sürekli artması, Türkiye'nin enerji açısından dış kaynaklara bağımlı kalmasına neden olmuş ve bu da enerji açığına yol açmıştır. Türkiye, toplam enerji ihtiyacının yaklaşık %70'ini ithal etmektedir. Önümüzdeki on yılda iki kat artması ve ithalatın %90 seviyesine ulaşması beklenmektedir. Sürekli artan enerji ihtiyacı ülkenin ekonomisini ciddi bir şekilde etkilemektedir. Günümüzde kişi başı elektrik tüketimi 400 kWh civarındadır. Enerji ve elektrik talebi, 90 milyon ton petrol eşdeğer seviyesini geçmiştir. 2020 yılına kadar kurulacak olan elektrik santrallerinin sayısı 116 adet olarak öngörülmektedir. Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında temel strateji enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesidir. Bu enerji talebini karşılamak ve yakıt ithalatına olan bağımlılığı azaltmak için üretilen alternatif enerji kaynaklarına büyük ihtiyaç duyulmaktadır. Farklı yenilenebilir enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında, biyokütle hissesi halen Türkiye'nin toplam enerji tüketiminde yüksek bir değerdedir. Biyokütle (özellikle odun ve hayvan atıkları) çoğu kentsel ve kırsal bölgelerde ısıtma ve pişirme ihtiyaçlarını karşılamak üzere kullanılmaktadır. Geri kazanılabilir toplam biyoenerji potansiyelinin yaklaşık 16,92 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu tahmin; tarım, orman, hayvan ve belediye atıklarının farklı araştırmacılar tarafından değerlendirildiğinde, geri kazanılabilir enerji potansiyeline dayanılarak yapılır. Dünyadaki diğer birçok ülkede olduğu gibi Türkiye'de de odun biyokütlesi büyük önem taşımaktadır. Artan yakıt odun talebini karşılamak için, toplam odun talebinin

yaklaşık %50'si ormanların kayıt altına alınmasıyla karşılandığı düşünülmektedir. Enerji tüketimi verilerinde, kullanılan ahşap miktarı 17,74 milyon ton, atık miktarı ise 6,53 milyon ton olarak bildirilmiştir (Ozturk ve ark., 2017).

**Çizelge 2.2.** Türkiye’de toplam enerji tüketimi (Ozturk ve ark., 2017)

<b>Enerji kaynakları (milyon ton)</b>	<b>2007</b>	<b>2010</b>	<b>2020</b>
Kömür (Linyit)	36,46	39,70	107,57
Petrol	35,60	51,17	71,89
Doğal gaz	26,40	49,58	74,51
Nükleer	-	-	7,60
Jeotermal	0,70	0,97	1,71
Biyokütle	5,27	5,12	4,96
Güneş/Rüzgâr/Diğer	0,44	1,05	2,27
<b>Toplam</b>	<b>107,61</b>	<b>152,93</b>	<b>280,51</b>

Türkiye de enerji yetiştiriciliği, yakıt ithalatına olan bağımlılığın azaltılması için yapılmakta ve stratejik açıdan önem taşımaktadır. Taşkömürü, linyit, petrol, doğalgaz, jeotermal, ahşap, hayvan, bitki atıkları (biyokütle), güneş ve rüzgar enerjisi dahil olmak üzere çeşitli enerji kaynaklarından Türkiye’deki toplam enerji tüketimi için kaydedilen veriler Çizelge 2.2’de sunulmaktadır (Ozturk ve ark., 2017). Ülkedeki atıkların yıllık üretim miktarı 25 milyon tondur. Büyük miktarlarda hayvan gübresi ve tarımsal atıklar, Türkiye’nin çeşitli yerlerinde yıllık olarak üretilmekte ve doğrudan yakma yoluyla yakıt olarak kullanılmaktadır. Lignoselülozik enerji kaynaklarının tüketimi %100 seviyesini geçmiştir. Türkiye’de ortalama geri dönüşüm oranı %33’tür. Kırsal alandaki başlıca yakıt, samandan oluşan hayvan atıklarıdır.



**Şekil 2.1.** Türkiye’de mevcut ve planlanan biyokütle enerjisi üretimi (kiloton) (Ozturk ve ark., 2017)

Isıl performansını arttırmak için hayvan gübresi kullanılmadan önce kurutulur. Hayvansal atıklardan 210 bin m<sup>3</sup> biyogaz enerjisi çıkarmak mümkündür. Bu kaynaklara ek olarak, sağlık kuruluşlarında üretilen atıklar da enerji üretimi için kullanılabilir. Ayrıca Türkiye’de yaklaşık 1,5 milyon ton biyodizel ve 3,0 milyon ton biyoetanol üretilmektedir. Bu veriler, Türkiye’nin 27 ilinde biyodizel üretiminde 90 şirketin faaliyet gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu şirketlerin %40’ı petrol, %21’i tarım, %18’i kimya, %11’i sıvı yakıt ve %10’u diğer sektörlerden oluşmaktadır. Şekil 2.1’de, Türkiye’de mevcut ve beklenen biyokütle enerji üretimini göstermektedir ve 2030 yılına kadar toplam biyokütle enerji üretiminin 52,5 milyon tona ulaşması beklenmektedir (Ozturk ve ark., 2017).

#### 2.4. Biyokütle Yakıtlarının Avantajları ve Dezavantajları

Biyokütle yakıtlarının enerji kaynağı olarak kullanılmaları, fosil yakıtlar (kömür, petrol, doğal gaz) ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre önemli avantajlara sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütle türlerinin avantaj ve dezavantajları maddeler halinde aşağıda sıralanmıştır.

#### Avantajlar;

- Yenilenebilir ve bitmeyen bir yakıt kaynağı olması,
- Genel olarak az miktarda kül ve kükürt içermesi,
- Isıl bozunma ürünlerinin yüksek kalitede olması,
- Tehlikeli gaz (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) emisyonlarının daha az olması,
- Ucuz bir kaynak olması,
- Hemen hemen her yerde üretilebilmeleri,
- Kolaylıkla depolanması,
- Atık maddeler olarak değerlendirilmesi ve çevresel sorunları azaltılması,
- Ekonomik fayda sağlamak için geleneksel fosil yakıtlarla birlikte kullanılabilir olması,
- Enerji bitkilerinin kullanılan arazi, familya, koruma, konut, tatil veya tarımsal kullanım gibi başka amaçlar için talep edilebilmesi gibi avantajları bulunmaktadır.

#### Dezavantajlar;

- Genellikle yüksek nem içeriğine sahip olması,
- Cl, K, Na, Mn ve bazı eser elementler içermesi,
- Düşük enerji yoğunluğu,
- Düşük ısıl değer,
- Gıda sektörü ile potansiyel rekabet,
- Isıl işlem esnasında tehlikeli bileşenlerin sızıntısı,
- Büyük hasat, toplama, taşıma, depolama maliyeti,
- Doğrudan yakıldığında küresel ısınmaya ve çevre kirliliğine büyük katkıda bulunması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Saidur ve ark., 2011).

### **2.5. Biyokütle Kaynağı Olarak Tavuk Çiftliği Atıkları**

Enerji kaynaklarının yetersizliği ve geleneksel kaynakların fiyatlarının çok yüksek olması kümes hayvanları atıklarının biyokütle kaynağı olarak kullanılmasını cazip hale getirmiştir. Biyokütle türlerinin alternatif kaynak olarak kullanılabilmesi için

dikkat edilmesi gereken bazı önemli faktörler mevcuttur. Bu faktörler sırasıyla nem içeriği, kalorifik değer, yanma sırasında açığa çıkan uçucu madde miktarı, kül miktarı ve sabit karbon içeriğidir.

Biyokütlenin yapısındaki nem içeriği dikkat edilmesi gereken en önemli faktörlerden biridir. Çünkü yüksek nem içeriği yanma işleminden önce biyokütlenin kurutulması için daha fazla enerjinin harcanmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda ilk ateşlenme performansını da etkiler. Yüksek nem, verimi azaltır, termodinamik dengeyi bozar ve çevreye karbon monoksit salınmasına sebep olur. Genel olarak kümes hayvanları atıklarının verimli bir şekilde kullanılabilmesi için nem oranının %25'i geçmemesi gerekir. Herhangi bir biyokütlenin kalorifik değeri (kJ/kg cinsinden), birim orandaki yakıtın yanması doğrultusunda meydana çıkan ısı miktarıdır. Kümes hayvanları kalorifik değeri nem içeriğine bağlı olarak 9000 ile 13500 kJ/kg arasında değişmektedir. Kümes hayvan atıkları, diğer hayvan atıklarına göre nispeten daha iyi bir kalori değerine sahiptir, ancak bileşimindeki sodyum (Na) ve potasyum (K) konsantrasyonu nedeniyle külün erime sıcaklığı çok düşer ve bu da kazanlarda sürtünme, kirlenme ve korozyona neden olur. Enerji yoğunluğu verilen hacimdeki bir katının ortalama kütesidir. Depolama ve taşıma açısından değerlendirildiğinde önemli bir parametre haline gelmektedir.

Uçucu madde miktarı, yüksek sıcaklıklarda uçucu hale gelerek yakıtın reaktivitesini gösteren malzeme miktarıdır. Genel olarak bir bitki biyokütlesi için uçucu madde miktarı %65 ile %83 arasında değişirken, hayvansal kaynaklı bir biyokütle için bu değer daha heterojendir ve %40 ile %75 arasında değişiklik göstermektedir. Küller, işlem sırasında reaktif olmayan yanma ürünlerinden kaynaklanır ve bitki biyokütlesinin yaklaşık %2'sini ve hayvan biyokütlesinin yaklaşık %45'ini temsil eder. Sabit karbon içeriği, piroliz gibi termokimyasal süreçlerde kullanılacak olan reaksiyon sıcaklığını doğrudan etkiler. Genel olarak, biyokütlenin sabit karbon içeriği arttıkça, tutuşma sıcaklığı artar. Hayvan atıkları düşük miktarda sabit karbon içeriğine sahiptir. Çünkü sabit karbon miktarı, kül ve uçucu madde miktarı çıkartılarak elde edilir. Kimyasal bileşim bir yakıtın toplam kütesine bağlı olarak nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarına karşılık gelmektedir. Bir



biyokütlenin elementel analizi karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen seviyelerine tabidir. Bu elementler oksijen, azot ve kükürtün zarar verdiği termokimyasal işlemleri doğrudan etkilemektedir. Biyokütlenin yapısındaki kükürt fazlalığı SO<sub>2</sub> oluşumuna, bunun atmosfere salınmasına ve önemli bir çevresel problem haline gelmesine sebep olmaktadır. Biyokütle yapısındaki hidrojen ve karbon içeriğinin fazla olması ise enerji salınımının da o kadar verimli olmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak yakıt enerjisi olarak kullanılacak bir biyokütlenin kalitesini etkileyen ve belirleyen ana hususları göz önüne alarak, kümes hayvanı atıklarını fiziko-kimyasal bileşimleri açısından değerlendirmek ve analiz etmek gerekmektedir. Hayvan atıklarının termokimyasal süreçlerde yakıt olarak kullanım potansiyeline ilişkin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 2.3'te görülmektedir. Diğer hayvan atıklarına kıyasla termokimyasal süreçlerde kullanılan kümes hayvanı atıkları daha yüksek karbon ve hidrojen içeriğine sahipken düşük kükürt ve düşük nem içeriğine sahiptir. Bu özellikler kümes hayvanı atıklarını diğer hayvan atıklarına göre kıyaslandığında piroliz gibi enerji üretim süreçlerinde kullanılacak potansiyel bir aday haline getirir (Dalólio ve ark., 2017). Kümes hayvanı atıkları uçucu madde miktarı fazla olduğundan yakıt biyokütlesi olarak kullanılabilir. Kümes hayvanı atıklarının da nem miktarı önemli bir parametredir. Bu enerji içeriğini serbest bırakmak için daha fazla enerji tüketilmesi gerektiğini gösterir. Bu da daha yüksek maliyet gerektirir (Dalólio ve ark., 2017).

**Çizelge 2.3.** Biyokütle türlerinin kısmi ve elementel analizi (Dalólio ve ark., 2017)

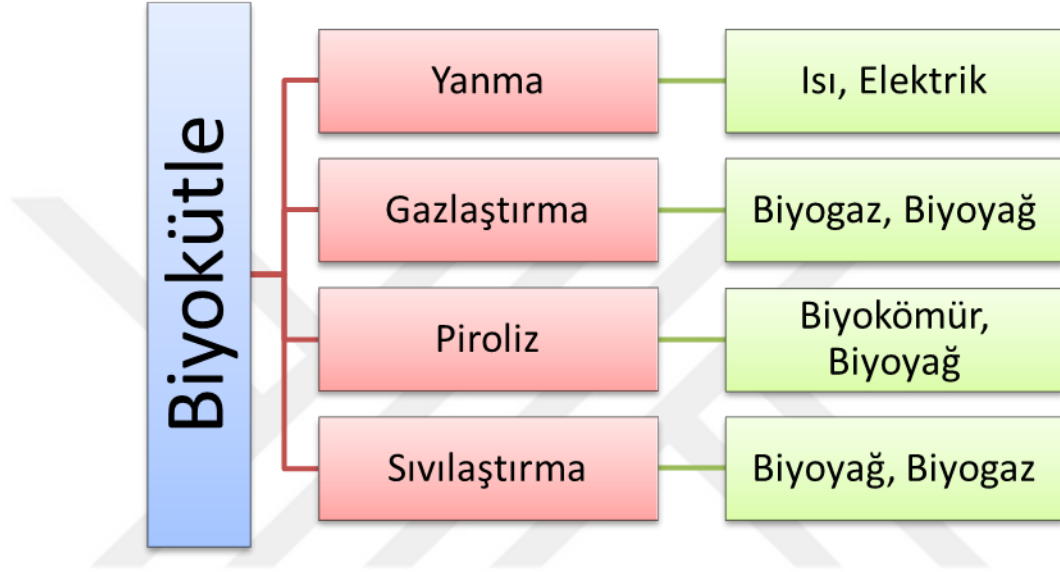
Parametre %	Sığır Gübresi	At Gübresi	Kuş Gübresi	Tavuk Gübresi	Kümes Hayvan Atıkları
Uçucu madde	53,1	-	73	-	48,8
Sabit karbon	4,6	-	3,4	-	-
Kül	42,3	10,9	23,6	10,6	34,3
Nem	24,6	19	-	39,7	19,3
C	21,9	-	12,3	24,8	27,8
H	3,6	-	1,7	3,8	5,7
N	2,3	-	0,9	7,3	4,3
O	20,8	-	-	17	-
S	1,1	-	0,1	3	1,1

Kümes hayvanları atıkları, kümes hayvancılığı endüstrisinin zamanla artış gösteren en büyük atık kaynaklarından biridir. Türkiye’de 2019 yılı itibariyle ortalama her ay yüz milyon adet kümes hayvanı kesilmektedir. Kesilen kümes hayvanlarının %99,5’lik büyük bir kısmını tavuk oluşturmaktadır (Anonim, 2019). Tavuk çiftliği atıkları; gübre, tüy, dökülen yiyecekler ve yatak olarak kullanılan odun yongalarından oluşur. Gübre, protein ve aminoasitlerden dolayı önemli miktarda azot içerir. Aminoasitlerin yapısındaki âmin ve karboksilik gruplar, yüksek sıcaklıklarda azotlu gaz ürünü (HCN) ve yüksek oranda organik azot içeren katı ürününü ortaya çıkarmıştır (Burra ve ark., 2016). Aynı zamanda yapılan çalışmalar kümes hayvanları atıklarının yüksek miktarlarda Ca, Na ve K içerdiğini ortaya koymuştur (Dalólio ve ark., 2017). Hayvanlara verilen yiyecekler, büyümelerini ve çoğalmalarını sağlayarak hayati fonksiyonları sürdürmesine yardımcı olmalıdır. Ayrıca, gıdanın sindirimini çok kolay olması ve çevreye karşı olumsuz etkilerinin de mümkün olduğu kadar az olması gerekmektedir. Bundan dolayı, hayvanın ihtiyaçlarını karşılamak için, gıdayı etkili bir şekilde ayarlamak ve kullanmak çok önemlidir. Hayvan tarafından günlük alınan besin maddesi “rasyon” olarak isimlendirilir. Rasyon, hayvanlara yeterli miktarda enerji ve besin sağlamak için farklı besin maddelerini birleştirerek hazırlamaktır. Yeterli rasyon formülasyonunun ana amacı, hayvanların gıda seviyesini en az maliyetle başarmaktır (Gülsün ve Miç, 2018). Kanatlı hayvan yetiştiriciliğinde kullanılan yemlerin bir rasyonu vardır. Genellikle etlik piliçlere uygulanan yemin içerisinde başlıca soya, mısır, buğday, bitkisel yağlar vb. gibi maddeler olduğu bilinmektedir (Yıldırım ve Eleroğlu, 2014).

Kümes hayvanları atıklarını yakıt enerjisine dönüştürmenin dört ana termokimyasal yöntemi vardır: Piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma ve yanma. Piroliz teknolojisi, kümes hayvanları atıklarını biyokömür gibi katma değeri yüksek ürünlere dönüştürmek için potansiyel bir yöntem olarak kullanılabilir ve bu sayede aynı anda tavuk çiftliği atıklarının bertaraf edilmesi problemini de ortadan kaldırır. Piroliz çalışmaları atık biyokütlelerin katı ürünlere dönüştürülmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Kim ve ark., 2009).

## 2.6. Biyokütle Dönüşüm Süreçleri

Biyokütle örnekleri uygulanan biyokütle çevrim teknikleri ile mevcut yakıtlara eşdeğer özellikte oluşan değerli ürünlere (katı, sıvı ve gaz) çevrilebilir. Hemen hemen tüm biyokütle türleri dönüşüm için kaynak olarak kullanılabilir.



Şekil 2.2. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri

Biyokütle dönüşüm prosesleri, biyokütleden yakıt ve kimyasal madde üretimini amaçlayan proseslerdir. Bu prosesler sayesinde biyokütlenin düşük enerji içeriği, düşük çevrim verimi tarım alanları için rekabet oluşturması ayrıca su içeriklerinin fazla olmasından dolayı elde edilen ısı değerlerinin düşük olması gibi dezavantajları ortadan kaldırılabilir ve elde edilen ürünler yeni enerji kaynakları olarak değerlendirilebilir. Biyokütleyi kullanılabilir enerji formuna dönüştürmek için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler içerisinde termokimyasal dönüşüm en çok tercih edilen yöntemlerden biridir (Şekil 2.2). Çünkü termokimyasal dönüşüm süreçleri sayesinde, fosil yakıtlara alternatif, kararlı ve kolayca depolanabilen ve taşınabilen yakıtlar sunulmaktadır. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçlerini sırasıyla doğrudan yakma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olmak üzere 4 farklı yöntem adı altında inceleyebiliriz. Son yıllarda yeni gelişen teknoloji ile birlikte bu yöntemlerin sayısını artırmak mümkündür. Biyokimyasal dönüşüm süreçleri de bu yöntemler arasındadır. Metan ve karbondioksitten oluşan karışım ile biyogaz,

fermentasyon ile biyometanol veya aynı yöntem kullanılarak biyogaz ve biyoetanol son yıllarda çok tercih edilen üretim proseslerinden biridir. Fakat genellikle yüksek su içeriğine sahip biyoküteller için bu yöntemler tercih edilir (Saidur ve ark., 2011; Özay, 2014; Yeter, 2005; Uskan, 2009).

### **2.6.1. Yanma**

Yanma, biyokütleyi enerji üreten materyal haline getirmek için kullanılan en eski proseslerden birisidir. Yanma, biyokütle içerisinde depolanan kimyasal enerjinin, oksijen/hava atmosferi altında doğrudan yanmasıyla ısı biçiminde elde edildiği bir süreç olarak tanımlanabilir. Yanma, biyokütlenin tamamının oksidasyonunu sağlamaktadır. Biyokütlenin yakılması 800-1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir ve hemen hemen tüm mevcut kimyasal enerjiyi ısı enerjisi olarak geri kazandırır ve kütlede çok düşük miktarda dönüştürülmemiş enerji kalır. Yanma, tüm biyokütle türlerine uygulanabilmesine rağmen, yalnızca biyokütlerdeki nem içeriği %50'den az olması durumunda tercih edilir. Yanma verimi biyokütlenin yapısal özelliklerine (nem, uçucu madde, partikül boyutu, reaktivite vb.) yeterli reaksiyon sıcaklığının ve süresinin sağlanmasına ve yanma için gerekli olan oksijenin yeterli olması gibi parametrelere bağlıdır (Açıkalın, 2010). Çoğu durumda, biyokütle türlerinin doğrudan yanması çok verimli değildir. Yanmadan önce biyokütlenin ön işleme tabi tutulması yanma sürecinin verimliliğini arttırmaktadır. Ön işlem süreci yanmanın maliyetini arttırsa da, yanma sonrası artan verimlilik sayesinde maliyet karşılanmış olur (Tripathi ve ark., 2016). Biyokütle türleri, elektrik ve buhar üretmek için herhangi bir kimyasal işlem yapılmaksızın doğrudan yakılabilir. Biyokütleyi doğrudan yakma ve elektrik üretimi için kömürle birlikte ateşleme, yakın gelecekte umut verici bir yöntem olarak görülmüştür. Ayrıca sanayi ve evlere ısı sağlamak için biyokütle türleri yakılabilir (Saidur ve ark., 2011).

### **2.6.2. Gazlaştırma**

Gazlaştırma yeni bir teknoloji değildir, ancak biyokütle türlerini bir yakıt haline dönüştürmek için son otuz yıldır kullanılan ve araştırılan yöntemler arasındadır.

Gazlaştırma, biyokütleyi yüksek sıcaklıklarda (800-900 °C) kısmi oksidasyon yoluyla yakılabilir gaz yakıtlara (CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) termokimyasal olarak dönüştürmektir. Düşük ve yüksek miktarda kalorifik değerlere sahip gazlar üretmek için kullanılabilir. Bu işlem aynı zamanda her biri yakıt olarak kullanılacak ve iyi ve temiz gelecek sunan hidrojenin üretimine izin vermektedir. Gazlaştırma prosesleri hava veya oksijen varlığında gerçekleştirilebilir. Hava ortamında yapılan gazlaştırma en çok kullanılan teknolojilerden biridir ve yüksek verimlilikle tek bir ürün elde edilebilir. Sıcaklığı 900-1100 °C arasındadır. Oksijen ortamında yapılan gazlaştırma ise enerji içeriği hava ortamında elde edilene göre daha yüksektir ve 10-15 MJ/Nm<sup>3</sup> enerjili ürün elde edilir. Uygulanan sıcaklık 1000-1400 °C arasında değişir (Açıklam, 2010). Biyokütle türlerinin gazlaştırılması sonucu üretilen gazların 300-400 Btu ısıtma değerine sahip olduğunu ve gazın bileşiminin sırasıyla, hidrojen %30-40, karbon monoksit %20-30, metan %10-15, karbon dioksit %15-20, etilen %1, su %6, azot %1'den oluştuğunu söyleyebiliriz. Bu gazlar aynı zamanda oluşturulduktan sonra sentez gazı üretiminde de kullanılabilir (Swain ve ark., 2011).

### 2.6.3. Sıvılaştırma

Doğrudan sıvılaştırma yönteminde en önemli ürün sıvıdır ve biyokütle türleri sıvı bir yakıt haline dönüştürülür. Bu yöntem sentetik gaz prosesine kıyasla termik verimlilik de umut verici bir yöntemdir. Bu işlemde sıvı, yüksek basınçlı hidrojen atmosferinde bir katalizör kullanılarak, düşük sıcaklık ve yüksek basınçta termokimyasal dönüşüm sonucu elde edilir. Sıvılaştırma işlemi 200–500 °C gibi düşük sıcaklıklar arasında gerçekleşir. Basınç, sıvılaştırma prosesinde 5-20 bar arasında değişmektedir. Sıvılaştırma prosesinde biyokütlenin kurutulmasına gerek yoktur. Sıvılaştırma işlemi için kullanılan belli başlı katalizör türleri alkali hidroksitler ve karbonatlardır. Sıvılaştırma işlemi sonucunda %10-73 biyoyağ, %8-20 gaz karışımı içeriği ve %0,2-0,5 kül içeriği oluşur. Sıvılaştırmada nemli biyokütle küçük moleküllere ayrılır ve bu moleküller yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Sıvılaştırma sonucu oluşan biyoyağ ürünün yağ içeriği ağırlıkça %30-65 iken, kalorifik değeri 30-50 MJ/kg arasındadır. Biyoyağ ürününün kalorifik değeri petrol yağıyla (41 MJ/kg) kıyaslanabilir (Raheem ve ark., 2015; Swain ve ark., 2011).

#### 2.6.4. Piroliz

Piroliz, organik maddelerin oksijen yokluğunda termokimyasal parçalanma sürecidir. Piroliz biyokütleden faydalanılmasında en umut verici teknolojilerden biridir. Hemen hemen tüm biyokütle türleri termokimyasal dönüşüm için kaynak olarak kullanılabilir. Biyokütle pirolizi ile organik hammaddeler tamamen oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıklarda (300-700 °C) bozundurulur ve piroliz ürünlerine;

- Katı (biyokömür),
- Sıvı (biyoyağ) ve
- Yanabilen gaz ürünlere ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  ve diğerleri) dönüştürülebilir.

Piroliz ile biyokütleden elde edilen sıvı biyoyakıtlar var olan petrol rafinelerine entegre edilerek ya da gelecekte kurulacak biyo-rafinelerde kullanılarak hidrokarbonların üretiminde kaynak olarak kullanılabilirler. Biyokömür veya biyoadsorbent (biyoadsorban) sabit karbon ile külden oluşmaktadır ve toprak iyileştirici ya da alternatif olarak aktif karbon hammaddesi olarak değerlendirilebilir. Buna ek olarak biyokömürün kararlı yapısı ve karbon içeriğinden dolayı karbon atmosfere salınmayıp tutulmuş olur. Dolayısıyla, sera gazı salınımının azaltılması noktasında düşünüldüğünde biyokömürün pozitif etkili bir yapısı vardır. Gaz ürün genel olarak sentez gazlarından oluşmaktadır ve uygun katalizörlerin kullanılması ile kimyasal veya gübre üretiminde kullanılabilir. Aynı zamanda piroliz sonucu oluşan gaz ürünler, jeneratörlere bağlı olan gaz türbinlerinde veya gaz motorlarında yakılarak elektrik üretimi için kullanılabilir. Buna ilaveten, piroliz ürünleri diğer bir yenilenebilir bir yakıt formu olan hidrojene de dönüştürülebilir. Bu ürün katalitik buhar reformasyonu arkasından sıvı-gaz yer değiştirme reaksiyonları kullanılarak hidrojen verimini arttırmak amacıyla hidrojen üretiminde kullanılabilir (Sharma ve ark., 2015; Erkan, 2013). Fosil yakıtlara alternatif olacak potansiyele sahip uygun biyokütle türlerinin belirlenmesi üzerine uzun zamandır yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bununla birlikte, düşük dönüşüm verimi, hazır bulunma ve lojistik kısıtlamalar biyokütleden yakıt ve kimyasalların elde edilmesinde önemli engellerdir. Biyokütlenin verimli bir şekilde yönetimi, örneğin termokimyasal yöntemler ile

değerli ürünlere dönüştürülmesi, proses veriminin ve yakıt üretim ekonomisinin iyileştirilmesi açısından gereklidir (Erkan, 2013).

#### 2.6.4.1. Yavaş piroliz

Yavaş piroliz düşük ısıtma hızı ve uzun kalış ile karakterize edilen piroliz şeklidir. Yavaş piroliz, 0,1 ile 1 °C/s'lik bir ısıtma hızı ile azot atmosferi altında 400-500 °C sıcaklıkta ve 5 ile 30 dakika arasında değişen bir süre boyunca yapılır. Yavaş piroliz biyokömür oluşumunu desteklemektedir. Yavaş piroliz, düşük ısıtma hızı ve daha uzun buhar kalış süresi ile uygun bir ortam ve reaksiyonların tamamlanması için daha yeterli bir zaman sağlamaktadır. Daha uzun buhar kalış süresi reaksiyon sırasında üretilen buharların çıkmasına izin verir ve bu sonuç katı karbonlu biyokömürün oluşumuna neden olur (Tripathi ve ark., 2016).

#### 2.6.4.2. Hızlı piroliz

Hızlı pirolizde biyokütle 1 ila 10 s arasında değişen kısa bir sürede 10-200 °C/dk'lık bir ısıtma hızı ile 850-1250 °C'lik bir sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Hızlı piroliz, biyoyağ üretiminde kullanılır çünkü hızlı pirolizde sıvı ürün verimi fazladır. Hızlı piroliz sonucu, %60-75 sıvı ürün, %15-25 katı ürün ve %10-20 yoğunlaşmayan gaz ürün elde edilir. Hızlı piroliz; biyolojik kütle, termal parçalanmasının gerçekleşebileceği bir sıcaklığa getirilmesi ve aynı zamanda, biyokömür oluşum süresinin en aza indirgenmesini amaçlar. Hızlı pirolizde yer alan yüksek ısıtma hızı, kullanılan biyokütleyi sıvı ürüne dönüştürme prosesi için gereklidir. Hızlı piroliz ile üretilen biyoyağ, düşük pH değerine sahiptir. Bu yağın ısıl değeri oldukça yüksektir ve petrolün ısıl değerinin yarısıdır. Günümüzde hızlı piroliz yöntemi gıda kalitesini artırmak ve bazı kimyasalların üretilmesinde kullanılır (Tripathi ve ark., 2016).

#### 2.6.4.3. Flaş piroliz

Flaş piroliz, hızlı pirolizin gelişmiş ve modifiye edilmiş bir formudur. Hızlı pirolizde, biyokütle bileşenlerinin bozunması için gereken sıcaklık 1000 °C/s'lik bir ısıtma hızı

ile elde edilir. Flaş pirolizde biyokütle 0,1 ila 1 s arasında değişen kısa bir sürede 10-200 °C'lik bir ısıtma oranı ile 850-1250 °C/dk'lık bir sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve düşük buhar kalış süresi ile birlikte hızlı ısıtma oranı yüksek sıvı verimine yol açar, ancak biyokömür verimi azalır. Endüstriyel boyutta flaş pirolizi kullanmanın en büyük dezavantajı, girdi biyokütlesinin son derece yüksek bir sıcaklığa çok kısa sürede ulaşabilmesi için kullanılacak reaktörü yapılandırmaktır. Farklı piroliz türlerinin operasyon koşulları Çizelge 2.4'te özet halinde verilmektedir (Tripathi ve ark., 2016).

#### 2.6.4.4. Vakum piroliz

Vakum pirolizi, biyokütlenin düşük basınç altında ve oksijen yokluğunda termal bozunumudur. Vakum pirolizinde basınç aralığı genellikle 0,05-0,20 MPa arasındadır. Sıcaklık değeri ise 450 ila 600 °C arasında değişiklik gösterir. Vakum pirolizindeki ısıtma hızı, yavaş piroliz ile karşılaştırılabilir. Vakum pirolizinin çalışma koşulları, yavaş piroliz yönteminin çalışma koşullarına benzemektedir. Sadece buharların reaksiyon bölgesinden uzaklaştırılmasına yönelik geliştirilen yöntem vakum ve yavaş piroliz yöntemleri arasında büyük bir fark oluşturmaktadır.

**Çizelge 2.4.** Farklı piroliz türlerinin proses koşulları (Tripathi ve ark., 2016)

	<b>Yavaş Piroliz</b>	<b>Hızlı Piroliz</b>	<b>Flaş Piroliz</b>	<b>Vakum Piroliz</b>
Sıcaklık (°C)	550-950	850-1250	900-1200	300-600
Isıtma hızı (°C/s)	0,1-1,0	10-200	>1000	0,1-1,0
Kalma süresi (s)	300-550	0,5-10	<1	0,001-1,0
Basınç (MPa)	0,1	0,1	0,1	0,01-0,02
Partikül boyutu (mm)	5-50	<1	<0,5	-



Vakum pirolizinde, düşük piroliz tekniklerinin çoğunda kullanılan temizleme gazı yerine buharları uzaklaştırmak için düşük basınç/vakum kullanılır. Ayrıca, düşük basınç sayesinde organik maddeler düşük sıcaklıklarda bile parçalanır. Birincil piroliz sırasında oluşan organik buharların hızla uzaklaştırılması, buhar kalış süresini önemli ölçüde azaltır ve bu da sıvı ürün verimliliğini artırır (Tripathi ve ark., 2016).

## **2.7. Biyokömürün Karakterizasyonu**

Son yıllarda biyokömür çevre yönetimini geliştirmek ve enerji üretimi sağlayabilecek önemli bir araç olarak kabul edilmiştir. Biyokömür karbon içeren biyokütlelerin kısmi yanması sonucu oluşan bir malzemedir. Şimdiye kadar yapılan en genel biyokömür tanımı, biyokütleden oksijenin sınırlı olduğu bir ortamda termokimyasal dönüşümler sonucu elde edilen katı bir materyal olarak belirtilmiştir. Biyokömür belirli bir amaç için kullanıldığında kömür yerine geçebilecek alternatif bir enerji kaynağıdır. Piroliz gibi bir termokimyasal proses sonucunda yan ürün olarak elde edilir. Bu tür ürünler sürdürülebilir enerji üretiminde ve çevre yönetiminde kullanılabilir potansiyel adaylardır. Özellikle hayvan gübresi atıklarından elde edilen biyokütleler biyokömür üretimi için kullanılabilir en makul seçeneklerden birisidir. Çünkü bu türden biyokütlelerin ekonomik değeri yoktur ve gıda mahsulleri ile rekabet halinde değildir. Hayvan atık biyokütlesinin biyokömür üretimi için kullanılması bir taraftan çevrenin korunmasını sağlarken diğer taraftan atık sorununu çözmeye yardımcı olur (Kambo ve Dutta, 2015).

### **2.7.1. Biyokömürün yapısal özellikleri**

Biyokömür ürünleri termokimyasal işlemler sonucunda farklı çalışma koşullarına ve işlem parametrelerine bağlı olarak üretilir. Bu nedenle ürünler farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olur. Biyokömürü karakterize etmek oldukça önemlidir. Çünkü karakterize edilmeleri onların endüstri ve çevre alanlarındaki uygulamalarını belirlemede rol oynar. Örneğin düşük karbon içerikli ve yüksek kül içeriğine sahip bir biyokömür enerji ürünü için uygun değildir. Aynı şekilde düşük yüzey alanına sahip biyokömür ürünlerinin ise adsorban olarak kullanılması tercih edilmez.

Biyokütle ürünlerinin bileşimi, termokimyasal ön işleme üretilen biyokömürün fizikokimyasal özellikleri üzerinde doğrudan etkiye sahiptir. 180 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda biyokütlenin bileşimi bir dizi kimyasal reaksiyona maruz kalır ve moleküler yapısı yüksek gözenekli yüzey alanı ve aromatiklik gösterir. Örneğin, 350 °C sıcaklığında piroliz yoluyla üretilen biyokömürlerin yapılarında az miktarda alkil-O, alkil-C ve aromatik (aril) karbonlar mevcuttur. Reaksiyon sıcaklığı artırıldığında (>500 °C) bu alkil-O ve alkil-C grupları tamamen aril-C gruplarına dönüşmektedir.

Biyokömür taneciklerinin şeklini ve yapısını etkileyebilecek birçok faktör vardır. Yavaş piroliz ve yüksek reaksiyon sıcaklığı biyokömürün fiziksel şeklini ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir. Bu proses parametrelerinin etkisi Çizelge 2.5'te gösterilmektedir. Çizelge incelendiğinde yüksek reaksiyon sıcaklığının biyokömürün yapısal özelliklerini etkileyen en önemli parametre olduğu görülmektedir. Çünkü ürünlerin parçalanması, erimesi, uçucu madde salınımı, ara bileşiklerin oluşumu ve diğer dönüşümlerin tümü sıcaklığa bağlıdır. Bu nedenle reaksiyon sıcaklığı ürün morfolojisinde önemli etkiye sahiptir (Kambo ve Dutta, 2015). Yüksek ısıtma hızı biyokömür yapısını etkileyen ikinci en önemli parametredir. Yüksek ısıtma hızı hücre yapısının bozulmasına ve ürünün yüzey alanı ve gözenekliliğinin azalmasına sebep olabilir. Biyokömürün verimi yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızında önemli derecede azalma gösterir.

**Çizelge 2.5.** Biyokömürün fizikokimyasal özelliklerini etkileyen ana faktörler (Kambo ve Dutta, 2015)

Parametre	Yüzey Alanı ve Gözeneklilik	Katı Madde Verimi (%)
Yüksek Reaksiyon Sıcaklığı	500 °C'ye kadar arttırır, daha da fazla artış özellikleri olumsuz yönde etkiler	Azaltır
Yüksek Isıtma Hızı	Genellikle 5-100 °C/dk'da artar, daha fazla artış gözenekli yapıyı tahrip eder	Azaltır
Reaksiyon Kalma Süresi	Arttırır	Azaltır

Morfolojik özelliklerin belirlenmesinde ana faktör organik bileşiklerin uçucu hale gelmesinden kaynaklanır ve bu da biyokömür ürünlerinin yapısında gözenekler oluşmasına sebep olur. Örneğin çok yüksek bir reaksiyon sıcaklığı ve yüksek ısıtma hızları gözenekli yapıyı tahrip edebilir ve biyokömürün gözenekli yapısında uçucu organik maddelerin yoğunlaşmasına neden olabilir. Çok yüksek reaksiyon sıcaklığı, biyokömürün gözenekli yapısındaki alkali metalik bileşimlerin erimesine neden olabilir. Bu sonuç gözenekliliği ve yüzey alanını olumsuz yönde etkileyebilir (Kambo ve Dutta, 2015).

## **2.8. Biyokömürün Aktivasyonu**

Çevresel amaçlar doğrultusunda biyokömürlerin aktive edilmesi önemlidir ve bunun için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler kimyasal ve fiziksel aktivasyon olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Son yıllarda kimyasal aktifleştirme en çok tercih edilen yöntemlerden biri olmuştur. Kimyasal aktifleştirme uygun asit, baz ve metal tuzları kullanılarak gerçekleştirilebilir (Wang ve Wang, 2019).

### **2.8.1. Asit aktivasyonu**

Asit aktivasyonunun temel amacı, yapıdan istenmeyen metalleri çıkararak asitteki fonksiyonel grupları biyokömür yüzeyine bağlamaktır. Literatürde asit aktivasyonu için hidroklorik asit sülfürik asit, nitrik asit, fosforik asit, oksalik asit ve sitrik asit en çok kullanılan asitler arasında yer almaktadır. Literatürde hidroklorik asit (HCl) ile aktive edilmiş biyokömür ürünlerinin adsorpsiyon özelliklerinin arttığı bildirilmiştir. Ayrıca nitrik asit ile aktive edilmiş biyokömür yüzeyi üzerinde fenolik ve karbonil gruplarına rastlanmıştır. Asit aktivasyonu ayrıca biyokömürün yüzey alanını da değiştirebilir. Örneğin literatürde, 1 M hidroklorik asit ile aktive edilen biyokömürün yüzey alanı 58,75'ten 88,35 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>'a yükselmiştir. Fakat pirinç samanından elde edilen biyokömürün yüzey alanı %2'lik sülfürik asit ile aktive edildikten sonra 71,35'ten 56,9 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>'e düşmüştür. Bu nedenle asitlerin konsantrasyonu, türü ve hazırlama koşulları biyokömürlerin yüzey alanını etkileyebilir (Wang ve Wang, 2019). Oksalik asit ve sitrik asit gibi zayıf asitler ile aktive edilen biyokömürlerin

yapısına esterleşme ile birlikte karboksil gruplarının bağlandığı bildirilmiştir. Oksalik asit ve sitrik asit kullanılarak yapılan aktivasyon sonucu, biyokömür yüzey alanı 1,57'den 0,69 m<sup>2</sup>/g'a düşmüştür (Lei ve ark., 2015). Buna karşılık, %30'luk sülfürik asit ve oksalik asit karışımı ile yapılan aktivasyon ile biyokömür yüzey alanı önemli ölçüde artmıştır (Wang ve Wang, 2019).

### 2.8.2. Baz aktivasyonu

Baz ile yapılan aktivasyonun temel amacı biyokömürün yüzey alanını ve içerdiği fonksiyonel grupları arttırmaktır. Baz aktivasyonu için kullanılan yaygın bileşikler potasyum hidroksit (KOH) ve sodyum hidroksittir (NaOH). Literatürde, belediye katı atıkların pirolizi sonucu elde edilen biyokömürün KOH ile aktive edilmesi sonucu hem yüzey alanının (14,4'ten 49,1 m<sup>2</sup>/g'a) hem de yapısındaki fonksiyonel gruplarının arttığı bildirilmiştir. Fakat bir başka çalışmada, hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen buğday samanı biyokömürü KOH ile aktive edildikten sonra yüzey alanının (4,4'den 0,69 m<sup>2</sup>/g'a) azaldığı bildirilmiştir. Bu nedenle biyokömürün yüzey alanı üzerindeki etkinin sadece aktivasyondan kaynaklanmadığı aynı zamanda proses parametrelerinden de (sıcaklık, ısıtma hızı vb.) etkilendiği sonucuna varılmıştır (Wang ve Wang, 2019). NaOH ile aktive edilen biyokömürlerin yüzey alanının arttığı literatürde bildirilmiştir. KOH ile karşılaştırıldığında NaOH daha az aşındırıcı ve daha ekonomiktir. Aynı zamanda biyokömür ve baz arasındaki oranın biyokömür üzerinde önemli etkiye sahip olduğu ayrıca literatürde bildirilmiştir (Wang ve Wang, 2019).

## 2.9. Biyokömürün Üretim Teknolojileri

Yanma gibi piroliz ve gazlaştırma teknolojileri de atık biyokütleden enerji üretim teknolojileri olarak tanımlanabilir. Farklı yüzdelerde biyokömür üretiminin gerçekleştiği termokimyasal tekniklerin (yanma, piroliz ve gazlaştırma) özellikleri Çizelge 2.6'da görülmektedir. Yanma en önce geliştirilmiş yöntem olmasına rağmen, gazlaştırma ve piroliz yöntemleri de evrensel olarak kabul edilen teknolojilerdir. Aynı zamanda gazlaştırma ve piroliz teknolojileri ile yüksek verimde ürün elde

edilebildiği için yakma yöntemine göre daha çok tercih ediliyor. Hem gazlaştırma hem de piroliz teknolojileri ile biyokütle örnekleri kontrollü bir ortamda, enerji açısından zengin ürünlere dönüştürülebilir (petrokimyasal yakıt veya besleme maddesi). Aksine, yakma teknolojileri biyokütleyi ısıya dönüştürür, kül yayılımını sınırlar ve yanma sonucu ortaya çıkan ısıyı ancak gaz haline getirir. Düşük maliyet yakma teknolojileri için bir avantajdır. Fakat gazlaştırma ve piroliz tesislerinde yüksek verimli ve yüksek kalorifik değere sahip ürün oluştuğundan maliyet telafi edilebilir. Ayrıca gazlaştırma ve piroliz teknolojilerinde zararlı gazların emisyonu daha az olduğundan yakma teknolojisine göre daha üstündür. Piroliz sıcaklığı gazlaştırma sıcaklığından daha düşüktür ve piroliz sonucu oluşan hidrojen verimi de gazlaştırma ile karşılaştırıldığında daha azdır. Pirolizdeki oksijensiz ortam, biyokütlenin oksidasyonunu tamamen engellerken, gazlaştırma oksidasyonu ortadan kaldırmaz.

**Çizelge 2.6.** Termokimyasal dönüşüm teknolojileri kıyası (Tripathi ve ark., 2016)

Parametreler	Yanma	Gazlaştırma	Piroliz
Sıcaklık (°C)	800-1000	700-900	400-1200
Basınç (MPa)	0,1	0,1	0,1-0,5
Kaynaklar	Katı biyokütle	Katı biyokütle	Katı biyokütle
Fiyat	Düşük	Yüksek	Yüksek
Zararlı emisyon	Yüksek	Düşük	Düşük
Ürünler	Isı	Biyogaz, biyoyağ, biyokömür	Biyokömür, biyoyağ ve gaz ürünler

Gazlaştırmada az miktarda oksijen, biyokütlenin kısmen oksidasyonuna izin verir ve bu da ürünün özelliklerini değiştirir. Piroliz ve gazlaştırma arasındaki en önemli farklardan biri, ürün çeşididir. Gazlaştırma sonucu elde edilen ürünler yaklaşık olarak %85 gaz, %10 katı ve %5 sıvı haldedir. Piroliz sonucu elde edilen ürünler ise yaklaşık olarak %60-75 sıvı, %15-25 katı ve %10-20 gaz haldedir. Piroliz, endüstriyel alanda uygulanırsa gazlaştırma teknolojisine göre biraz daha ucuzdur (Tripathi ve ark., 2016).

## 2.10. Biyokömürün Uygulama Alanları

Biyokömürler ucuz materyallerdir. Biyokömürler, diğer kimyasal işlemler sonrasında elde edilen malzemeler ile karşılaştırıldığında geniş kapsamlı uygulamalara sahip, maliyet açısından verimli ve farklı kaynaklar kullanılarak kolaylıkla hazırlanabilen ürünler olarak tanımlanabilir. Biyokömürler, geniş yüzey alanına, büyük gözenek hacmine ve zengin yüzeysel fonksiyonel gruplarına sahiptir. Biyokömürler adsorban, katalizör, toprak düzenleyici ve enerji depolama ürünü olarak kullanılabilir (Zhang ve ark., 2019).

### 2.10.1. Adsorban

Biyokömür, çok yüksek yüzey alanlarına sahip olması ve yapısında farklı yüzey aktif gruplarını barındırması sebebiyle umut verici bir adsorban olarak düşünülmektedir. Biyokömür ürünlerinin adsorpsiyon kapasitesi spesifik yüzey alanına ve yapısındaki aromatik bileşiklere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Daha yüksek piroliz sıcaklıklarında (genellikle 550 °C'den yüksek) elde edilen biyokömürler yüksek yüzey alanına sahiptir ve etkili bir adsorban olarak işlev görebilir. Ayrıca, biyokömürler organik kirleticilerin ve ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılabilir (Zhang ve ark., 2019). Biyokömür ürünleri farklı metalleri adsorbe edebilir. Muhtemel adsorpsiyon mekanizması elektrostatik çekim, iyon değişimi, fiziksel adsorpsiyon, yüzey kompleksi ve/veya çöktürme gibi çeşitli etkileşimlerinden ibarettir. Ağır metallerin gideriminde adsorpsiyon mekanizması değişkendir. Biyokömürler özellikle -COOH ve -OH gibi oksijen içeren fonksiyonel grupları sayesinde ağır metaller ile güçlü etkileşime girerler. Literatürde karboksil ve hidroksil fonksiyonel grupları içeren biyokömürlerin Hg(II) ve Cd(II) adsorpsiyonunda kullanıldığı bildirilmiştir (Zhang ve ark., 2019).

Biyokömür ürünleri yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı ile ağır metallerin adsorpsiyonunda etkilidir. Goswami ve ark. (2016), bir çalışmada *Ipomoea fistulosa* bitkisinden elde ettikleri biyokömürü kullanarak atık sulardaki Cd metalini

gidermeye çalışmışlardır. Sonuçlar biyokömürün Cd metali için mükemmel adsorpsiyon kabiliyeti olduğunu göstermiştir (Zhang ve ark., 2019).

Aktif karbon genellikle yüksek bir spesifik yüzey alanına ve gözenek fraksiyonuna sahiptir ve yüzeyinde oksijen fonksiyonel grupları ve aromatik bileşikler içerir. Aktif karbonun bu özellikleri, çeşitli kirletici maddeleri adsorbe etmek için kullanılmıştır. Yukarıda bahsedildiği gibi, literatürde çeşitli fiziksel yüzey alanlarına, gözenek yapılarına ve fonksiyonel gruplara sahip olan biyokömürler geliştirilmiş ve bu fiziksel ve kimyasal özelliklerden yararlanılarak çeşitli kirleticilerin adsorpsiyonu için kullanılmıştır (Cha ve ark., 2016). Biyokömür ürünlerinin adsorpsiyon özellikleri kullanılan hammaddeye bağlı olarak değişir. Dört farklı biyokütle türünden (kanola, yer fıstığı, soya ve pirinç kabuğu) biyokömür üretilmiş ve elde edilen biyokömürler metilen mavisi gideriminde kullanılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla kanola, yer fıstığı, soya ve pirinç kabuğu biyokömür ürünleri olmuştur. Bunun sebebinin biyokömür ürünlerinin yapısında bulundurduğu negatif yüklerin miktarından kaynaklandığını ileri sürülmüştür (Xu ve ark., 2011). Biyokömürün adsorpsiyon kapasitesi üretildiği proses parametrelerine (sıcaklık, ısıtma hızı, gaz akış hızı vb) bağlı olarak da değişiklik gösterebilir. Piroliz sıcaklığının biyokömürün adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri birçok araştırmacı tarafından da araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığındaki artış yüzey alanı karbon içeriği ve gözeneklilik boyutunda artış sağlarken yüzeydeki fonksiyonel grupların azalmasına neden olur. Örneğin Zhou ve ark. (2018), sıcaklık arttıkça çam ağacı biyokömürünün benzen ve nitrobenzen adsorpsiyon kapasitesinin arttığını bildirmişlerdir (Cha ve ark., 2016).

#### 2.10.1.1. Su kirleticileri için adsorban

Ağır metaller insanlar, hayvanlar ve bitkilerin metabolizması üzerinde olumsuz etkileri olan önemli toksik su kirleticileridir. Ağır metallerin giderilmesinde birçok biyokömür ürünü denenmiştir. Pirinç kabuğu biyokömürü sulu çözeltilerden Pb, Cu, Zn ve Cd'nin gideriminde kullanılmıştır. Çalışmalar, biyokömür yapısında oksijen

içeren fonksiyonel gruplu bileşiklerin ( $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{PO}_4^{3-}$  gibi) ağır metallerin gideriminde önemli rol oynadığını göstermiştir (Xu ve ark., 2013).

Organik maddeler, biyokömür kullanarak giderilebilecek bir diğer önemli su kirleticileridir. Birçok araştırmacı, hayvanlar ve bitkiler için antibiyotik olarak kullanılan tetrasiklin (TC) adsorpsiyonunda biyokömür kullanmıştır. Organik maddelerin biyokömür üzerindeki adsorpsiyonunda; aromatiklik derecesi, polarite ve yüzey alanı (spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve mikro gözenek hacmi) gibi parametreler etkilidir. Literatürde asit ve alkali ile aktive edilmiş ham biyokömür ürünleri tetrasiklin adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Alkali ile aktive edilen biyokömürün diğer ürüne kıyasla daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca asitle aktive olan biyokömüre oranla daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine (58,8 mg/g) sahip olduğu bildirilmiştir. Spesifik yüzey alanı ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar, tetrasiklin'in adsorpsiyonunu etkileyen en önemli faktörlerdir (Liu ve ark., 2012). Sun ve ark. (2013), okaliptus talaşından elde edilen biyokömür ürününü sitrik asit, tartarik asit ve asetik asit kullanarak aktive etmişlerdir. Aktive edilmiş biyokömürler sulu çözülden metilen mavisinin giderimi için kullanılmıştır. Sonuçlara göre sitrik asit ile aktive olmuş biyokömür en düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), sitrik asitle aktive edilmiş biyokömürün diğerlerine kıyasla çok miktarda karboksil grubu (-COOH) içerdiğini göstermiştir. Bu sonuç, oksijen içeren işlevsel grupların organik kirleticilerin adsorpsiyonunda önemli bir faktör olduğunu göstermiştir (Cha ve ark., 2016).

#### 2.10.1.2. Hava kirleticileri için adsorban

Hava kirleticilerinin türü, konsantrasyonu ve maruz kalma süresine bağlı olarak insan sağlığı üzerinde olumsuz akut veya kronik etkileri vardır. Hava kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki etkileri, atmosferde yüksek miktardaki zararlı maddelerin solunması sonucu ortaya çıkmaktadır. Kirli havanın solunması akut ve kronik hastalıklara sebep olmaktadır. Şiddetli hava kirliliğine maruz kalınması durumunda, bunun insan sağlığına olan etkisi ile hava kirliliğinin düşük miktarlarına, uzun zaman



maruz kalmanın etkileri farklı olmaktadır (Cha ve ark., 2016). CO<sub>2</sub> sera gazı etkisi yaratan ve küresel ısınmaya sebep olan bir gazdır. CO<sub>2</sub> depolamada yaygın olarak kullanılan adsorbanlar (örneğin aktif karbon, karbon nanotüp, zeolit, metal organik kafes yapılar) literatürde bildirilmiştir. Son yıllarda biyokömürden adsorban geliştirme çalışmaları artmıştır. Creamer ve ark. (2014), yaptıkları bir çalışmada, 300, 450 ve 600 °C'de şeker kamışı pirolizinden biyokömür üretmiştir. Bu biyokömür ürünlerini 25 °C'de CO<sub>2</sub> tutma için kullanmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki; yüksek sıcaklıklarda üretilen biyokömür daha yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine (25 °C'de 73,55 mg/g) sahiptir. Biyokömürün spesifik yüzey alanı yeterince büyük olduğunda azotlu fonksiyonel grupların miktarı, CO<sub>2</sub>'nin biyokömür yüzeyine tutunmasında daha önemli bir rol oynamıştır.

### **2.10.2. Katalizör**

Biyokömür, farklı alanlarda (çevre, enerji, tarım) yaygın olarak kullanılan ve ümit verici katalizör olarak kabul edilen destekleyici bir materyaldir. Bir katalizör olarak biyokömürün potansiyeli fonksiyonel özelliklerine bağlı olarak değişebilir. Örneğin daha yüksek yüzey alanına sahip biyokömürler reaksiyon için daha aktif alanlar sağlayarak katalitik etki gösterebilirler. Buna ek olarak fonksiyonel gruplar (amonyum adsorpsiyonu için O-H ve C=O grubu, norfloksasin adsorpsiyonu için O-H grupları) biyokömürün aktivitesini artırabilir. Bir katalizör olarak biyokömür ürünleri, enerji üretiminde, atık yönetiminde, katalitik elektrot materyallerinde, çevresel kirliliklerin gideriminde, biyokütle hidrolizinde, biyoyağ iyileştirmede ve kimyasal madde üretiminde uygulanmıştır.

Biyoyağ katalizörleri (örneğin, CaO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) biyokütlenin yüksek kalitede sıvı yakıtlara ve kimyasallara daha az maliyetle dönüştürülmesini sağlayan yeni ve umut vadeden materyallerdir. Katalizörler sayesinde biyoyağ ürünleri büyük ölçekte petrokimya rafinelerindeki yakıtlara alternatif olarak üretilebilir. Çünkü biyodizel kolay depolanabilmesi ve sürdürülebilirliği sebebiyle dizel ile karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilir. Fakat biyoyağ yüksek miktarda asit yoğunluğuna sahiptir. Dahası, biyodizelde yüksek asit yoğunluğuna sahiptir. Literatürde köknardan

türetilen biyokömürün, esterleşme reaksiyonları sonucu yağ asidi içeriğini azalttığını bildirilmiştir. Ayrıca, katalizör, belirgin bir katalitik aktivite kaybı olmadan 10 döngü boyunca tekrar kullanılmıştır (Zhang ve ark., 2019; Wang ve wang, 2019). Literatürde biyoyağın iyileştirilmesinde birçok katalizör türü mevcuttur. Bu katalizörlerden bazıları  $WO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  ve  $Al_2O_3$  şeklinde sıralanabilir. Fakat bu katalizörler maliyetinin yüksek olması sebebiyle yerine alternatif katalizör arayışını kaçınılmaz hale getirmiştir. Bu nedenle düşük maliyetli, gözenekli yapısı ve yüksek etki sağlaması sebebiyle biyokömür ürünleri katalizör uygulamalarında oldukça tercih edilmektedir (Zhang ve ark., 2019; Wang ve Wang, 2019).

### 2.10.3. Toprak düzenleyici

Zayıf tarım yönetimi artan  $CO_2$  emisyonuna ve organik atıkların toprakta bozunmasına neden olmaktadır. Literatürde hayvan atıkları kullanarak topraktaki organik karbonu artırmaya yönelik kapsamlı çalışmalar bulunmaktadır. Biyokömür özel metal bileşimlerine ve eşsiz yüzey yapısına sahip olması nedeniyle toprak düzenleyici olarak yaygın şekilde kullanılmıştır. Biyokömürün toprağa sağladığı yararlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) Bozulmuş toprakların verimliliğini artırması,
- 2) Alüminyum metalinden kaynaklı toksisiteyi azaltması
- 3) Suyu yapısında tutarak ürün verimini artırması,
- 4) Sera gazı etkisini azaltması,
- 5) Biyolojik aktiviteyi artırması.

Bunlara ek olarak biyokömür ürünleri, ağır metaller ve böcek ilaçları gibi çeşitli kirleticilerle kirlenmiş toprağı iyileştirmek veya düzenlemek için umut verici bir materyal olarak da kabul edilmiştir. Genel olarak biyokömür özellikle asidik ve döllenen toprakta besin, su, pH ve ürün verimini artırarak toprak kalitesini iyileştirebilir. Çünkü biyokömür ürünleri toprağı doğrudan besin sağlayabilen ve mikroorganizmaların besin olarak kullandığı N, P, Ca ve K içerir.

Mikroorganizmaların aktivitesinin artmasıyla birlikte topraktaki bitkilerin büyüme hızı da artar. Örneğin literatürde, çay bahçesi toprağına %4 oranında pirinç kabuğundan elde edilen biyokömür ilave edilmesiyle topraktaki asidite kalitesinin önemli ölçüde arttığı bildirilmiştir. Aynı zamanda toprağın pH, K, Ca, Mg, Na, C ve N içerikleri artarken, mevcut Al ve Pb içerikleri azalmıştır (Zhang ve ark., 2019; Cha ve ark., 2016).

#### **2.10.4. Elektrokimyasal enerji depolama**

Yenilenebilir enerji kaynaklarının yanı sıra elektrik depolama sistemleri (elektrikli araçlar) son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Süper kapasitörler ve lityum iyon pilleri gibi elektrokimyasal enerji depolama sistemleri olarak oldukça ilgi çekmektedir. Süper kapasitörler şarj edilebilen bir pildir ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptir. Elektrot malzemelerine bakılarak elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının performans özelliklerine karar verilir. Karbon malzemeleri yüksek yüzey alanına, geniş gözenek boyutuna, yüksek elektrik iletkenliğine ve güçlü mekaniksel özelliklere sahip olması sebebiyle elektrokimyasal enerji depolama aygıtlarında kullanılabilir. Son yıllarda biyokütlenin termokimyasal dönüşümleri sonucu elde edilen biyokömürler elektrokimyasal enerji depolama alanında da artan bir ilgi görmektedir. Biyokömürler süper kapasitörler için elektrot olarak kullanılmaktadır. Süper kapasitörler yüksek güç yoğunluğuna, uzun çevrim ömrüne ve hızlı şarj/deşarj özelliğine sahiptir. Bu nedenle uygun ve maliyetli bir elektrot malzemesi süper kapasitör endüstrisi için oldukça önemlidir. Ayrıca biyokömürler doğrudan şarj edilebilir yakıt hücrelerinde de katalizör olarak kullanılmaktadır. Şarj edilebilir lityum iyon pilleri en başarılı şekilde kullanılan elektrokimyasallardan biridir. Lityum iyon pilleri kurşun-asit, Ni-Cd ve Ni-MH (metal hidrür) gibi pillere kıyasla yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahiptir (Zhang ve ark., 2019).

#### **2.11. Piroliz Yoluyla Biyokömür Üretimine Etki Eden Parametreler**

Piroliz işleminde reaksiyonun gerçekleştiği koşullar oldukça önemlidir. Piroliz yoluyla oluşan biyokömür ürün verimi, sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi, partikül

boyutu ve daha birçok gibi proses parametrelerinden etkilenir. Bu işletme parametreleri sadece ürün verimini kontrol etmekle kalmaz aynı zamanda piroliz ürünlerinin kalitesini de etkiler. Pirolizin amacı ürün verimini en üst düzeye çıkarmaktır. Bu nedenle işlem koşullarının biyokömür üretimi üzerindeki etkisini araştırmak önemlidir (Emir, 2014; Tripathi ve ark., 2016).

### **2.11.1. Kalma süresi**

Yüksek verimde biyokömür üretmek için düşük sıcaklıkta uzun buhar kalma süresi gereklidir. Çünkü buhar kalış süresinin arttırılması biyokütle bileşenlerinin yeniden tepkimeye sokulması için yeterli zaman oluşturarak polimerizasyona yardımcı olur. Kalma süresi azalırsa biyokömür ürün veriminde de azalma meydana gelir. Sonuç olarak kalış süresinin uzatılması biyokömür gözenek boyutunu arttırmaktadır. Kalma süresi sadece biyokömür verimini etkilemekle kalmaz aynı zamanda mikro ve makro gözenekler oluşturarak oluşan biyokömür ürününün özelliklerini de etkiler.

- Mohamed ve ark. (2013), yaptıkları bir çalışmada, kalış süresinin sıvı ve gaz halindeki ürünün bileşimini etkilediğini, biyokömür verimini önemli ölçüde etkilemediğini gözlemlemişlerdir.

Yüksek sıcaklıkta, kalış süresi uzatılması sonucu biyokömür veriminin arttığı gözlemlenmiştir; düşük sıcaklıkta kalış süresinin uzatılması ise biyokömür verimini azaltmaktadır. Kalış süresinin etkisi, çoğunlukla, sıcaklık, ısıtma hızı ve diğer parametrelerin egemenliği altındadır ve bu da, kalma süresinin biyokömür verimi üzerinde etkin bir role sahip olmadığını göstermektedir. Kalış süresinin tek başına yeterli olmadığı çalışmalar da mevcuttur (Emir, 2014; Tripathi ve ark., 2016).

### **2.11.2. Partikül boyutu**

Partikül büyüklüğü, örnekle reaktör arasındaki ısı transferini kontrol edebildiği için piroliz işleminde dikkat edilmesi gereken bir faktördür. Hammaddenin partikül boyutu fazla olduğunda uçucu maddelerin yüzeyle teması fazla olacağından ikincil

reaksiyonlar artar; bu da katı ürün veriminin artmasına sebep olur. Böylece biyokömür ürün verimi artırılmış olur. Partikül boyutunun piroliz biyokömür ürün verimi üzerine etkisini araştırmak için literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır.

- Demirbaş (2004), yaptığı bir çalışmada zeytin kabuğu ve mısır koçanının 677 °C sıcaklıktaki piroliziyle elde edilen biyokömür verimi üzerine parçacık boyutunun etkisini araştırmıştır. Parçacık büyüklüğünü 0,5 mm'den 2,2 mm'ye arttırırken, biyokömür veriminin zeytin kabuğu için %19,4'ten %35,6'ya, mısır koçanı için %5,7'den %16,6'ya yükseldiğini görmüştür.
- Mani ve ark. (2010), yaptıkları bir çalışmada buğday samanının partikül boyutunu 0,25'den 0,475 mm'ye arttırmış ve pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Piroliz sonucu elde edilen biyokömür veriminde %11,85'ten %23,28'e bir artış gözlemlenmiştir. 0,475 ve 1,35 mm arasında partikül boyutuna sahip biyokütlerin pirolizi sonucu oluşan biyokömür veriminde de önemli bir artış olduğunu fark etmişlerdir.
- Onay ve Koçkar (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, kolza tohumunun pirolizi azot atmosferi altında (taşıyıcı gaz akış hızı: 100 cm<sup>3</sup>/dk) 30 °C/dk'lık ısıtma hızı ile 550 °C'de gerçekleştirilmiştir. Kolza tohumunun partikül boyutu 0,425 mm'den 0,85 mm'ye artırıldığında, piroliz sonucu oluşan biyokömür veriminde azalma gözlenmiştir.

Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında, piroliz yoluyla elde edilen biyokömür verimi üzerine partikül boyutunun rolünün halen tam anlamıyla anlaşılmadığı dolayısıyla bu alandaki ileri araştırmaların gerekli olduğu sonucu doğmaktadır (Emir, 2014; Tripathi ve ark., 2016).

### 2.11.3. Isıtma hızı

Isıtma hızı piroliz işlemine maruz kalacak olan biyokütlenin sıcaklığının artırılma hızıdır. Isıtma hızının değiştirilmesi nihai ürünün doğasını ve kompozisyonunu bir dereceye kadar etkiler. Düşük ısıtma hızı biyokütle örneklerinin termal olarak parçalanmasını engeller ve bunun sonucunda daha fazla biyokömür verimi elde

edilir. Yüksek ısıtma hızı, biyokütlenin parçalanmasını hızlandırırken gaz ve sıvı ürün verimini artırır. Isıtma hızının biyokömür verimi üzerine etkisini incelemek için literatürde çalışmalar yapılmıştır.

- Angın (2013), yaptığı bir çalışmada aspir tohumunun pirolizinde ısıtma hızı 30 °C/dk'dan 50 °C/dk'ya artırıldığında, oluşan biyokömür veriminde bir azalma olduğunu gözlemlemiştir.
- Demirbas (2004), yaptığı bir çalışmada kayın ağacının gövde kabuğunun farklı ısıtma hızlarında pirolizi ile elde edilen biyokömür verimini araştırmıştır. Isıtma hızını artırdığında (2 K/s'den 100 K/s'ye) biyokömür veriminde azalma olduğu sonucuna ulaşmıştır.

Yüksek ısıtma oranı, biyokütlenin uçucu bileşen miktarının artmasına ve bu da biyokömür veriminin düşmesine neden olur. Sonuç olarak ısıtma hızının biyokömür verimi üzerindeki etkisi daha düşük sıcaklıklarda daha belirgindir ve daha etkilidir (Emir, 2014; Tripathi ve ark., 2016).

#### **2.11.4. Sıcaklık**

Pirolizi etkileyen en önemli etkenlerden biri sıcaklıktır. Piroliz sıcaklığının artırılması, biyokütle yapısındaki hidrokarbon malzemelerin termal olarak parçalanmasına izin verdiği için biyolojik ürünün verimini olumsuz bir şekilde etkiler ve bunun sonucunda oluşan sıvı, gaz ve katı veriminde azalmaya neden olur.

- Pütün ve ark. (1999), yaptıkları bir çalışmada, fındık kabuğunun pirolizinde sıcaklığın 400 °C'den 700 °C'ye artması sırasında biyokömür veriminin %10 oranında azaldığını tespit etmişlerdir.
- Williams ve Nugranad (2000), yaptıkları bir çalışmada pirinç kabuğunun 400 ve 600 °C'de pirolizi sonucu elde edilen biyokömür veriminin sıcaklığın artmasıyla düştüğünü bildirmişlerdir. 400 °C'de elde edilen biyokömür ürününün verimi %33 iken bu değer sıcaklık 600 °C'ye çıkarıldığında %25'e kadar düşmüştür.

- Zhang ve ark. (2009) yaptıkları bir çalışmada, mısır koçanının 400 ve 700 °C’de pirolizini gerçekleştirmişler ve biyokömür ürününün verimini sırasıyla %34 ve %20 olarak tespit etmişlerdir.
- Demirbas (2004), yaptığı bir çalışmada zeytin kabuğunun 450 ve 1250 °C sıcaklıkta pirolizini gerçekleştirmiş ve elde edilen biyokömür ürün verimi sırasıyla %44,5 ve %19,5 olarak belirlemiştir.

Tüm bu çalışmalarda görüldüğü üzere, farklı biyokütle türlerinin pirolizi sonucu oluşan biyokömür ürünün verimi sıcaklığın artmasıyla birlikte azalmıştır. Düşük piroliz sıcaklığı yüksek biyokömür verimi için uygundur. Piroliz sıcaklığının biyokömür verimi üzerine etkisinin incelenmesi ile ilgili birçok literatür çalışması mevcut olmasına rağmen, biyokömür üretimi için uygun sıcaklığın bulunması kolay değildir. Çünkü yüksek biyokömür üretimi için optimize edilmiş sıcaklık, biyokütlenin bileşimine ve türüne bağlı olarak değişmektedir (Emir, 2014; Tripathi ve ark., 2016).

#### **2.11.5. Taşıyıcı gaz akış hızı**

Sürükleyici gaz akış hızı pirolizi etkileyen başka bir parametredir. Fakat piroliz esnasında sürükleyici gaz akış hızının iyi ayarlanması gerekmektedir. Eğer sürükleyici gaz akış hızı çok yüksek olursa oluşan buharlar hızlı bir şekilde soğutma sistemine gönderilir ve sıvı ürün miktarında artış görülür. Aynı zamanda gaz akış hızının artırılmasıyla birlikte uçucular hızla tahliye edilmekte ve dolayısıyla biyokömür verimi düşmektedir (Emir, 2014). Piroliz aşamasında azot, argon ve su buharı taşıyıcı gaz olarak kullanılabilir. Azot, piroliz yoluyla üretilen buharların temizlenmesinde en çok kullanılan gazdır. Aynı zamanda, diğer gazlardan daha ucuz ve inerttir. Taşıyıcı gaz akış hızının piroliz ürün dağılımı üzerindeki etkisine değinen çok sayıda literatür çalışması bulunmaktadır.

- Zhang ve ark. (2009) yaptıkları bir çalışmada, mısır koçanı biyokütlesinin pirolizi için azot akış oranının 1,2 L/dk’dan 4,5 L/dk’ya çıkması üzerine, biyokömür veriminde %24,4’den %22,6’ya az bir düşüş gözlemlemişlerdir.

- Ertaş ve Alma (2010) yaptıkları bir çalışmada, azot akış hızının 50 mL/dk'dan 400 mL/dk'ya yükseltilmesinin biyokömür ürün verimini %28,48'den %27,21'e düşürdüğünü gözlemlemişlerdir.
- Heidari ve ark. (2013), okaliptüs ağacının pirolizi sırasında gaz akış hızında artış nedeniyle biyokömür veriminde azalma olduğunu bildirmişlerdir.

Bu çalışmalardan da anlaşılacağı üzere, akış hızındaki artış biyokömür verimini düşürmektedir. Ancak etkinin çok büyük olmadığı ve akış hızının az miktarda ürün verimini düşürdüğü görülmüştür.

- Şensöz ve Angin (2008) yaptıkları bir çalışmada, aspir tohumu biyokütlesi pirolizinde azot akış hızının artmasıyla birlikte biyokömür veriminin başlangıçta azaldığını, ancak azot akış hızı 100 cm<sup>3</sup>/dk olduğunda, biyokömür veriminin neredeyse sabit kaldığını gözlemlemişlerdir.

Bu sonuçlar, düşük akış hızının yüksek biyokömür verimi sağladığını göstermektedir (Emir, 2014; Tripathi ve ark., 2016).

#### **2.11.6. Basınç**

Pirolizle ilgili yapılan son yıllardaki araştırmalar reaktör içindeki basıncın ürün verimini de etkilediğini ortaya koymuştur. Piroliz işlemi atmosfer basıncından daha yüksek bir basıncın etkisi altında tamamlandığında, kalış süresi uzamakta ve biyokömür verimi artmaktadır. Biyokütle yüksek basınç altında piroliz olduğunda, biyokömür içerisindeki karbon konsantrasyonu yükselir ve bu da biyokömürün enerji yoğunluğunun (birim hacim başına enerji) artmasına neden olur (Emir, 2014; Tripathi ve ark., 2016).

#### **2.11.7. Katalizör**

Katalizör; reaksiyonun hızını etkileyip, reaksiyondan kimyasal değişime uğramadan çıkan maddedir. Dolayısıyla katalizörler, reaksiyon mekanizmasını değiştiren



maddelerdir. Katalizörlerin kullanımı ve gelişimi, ürün verimi ve seçiciliği açısından önem taşır. Katalizör varlığı sıvı, gaz ve katı fazlar arasındaki piroliz ürün dağılımını etkiler. Ham biyokütlenin yapısında katalizör etkisi bulunan metallerin varlığı, kısmen, biyokömür oluşumunu ortadan kaldırır. Benzer bir etki, asidik ve bazik katalizörler varlığında da gözlenmiştir. Biyokütle örneklerinin pirolizinde kullanılan katalizörler çok çeşitlidir. Piroliz için kullanılan katalizörler birincil ve ikincil olmak üzere iki gruba ayrılır. Birincil katalizörler, piroliz işlemine başlamadan önce biyokütle ile karıştırılanlardır. Katalizörün biyokütle ile karıştırılması ıslak emdirme yöntemiyle ya da normal kuru olarak yapılabilir. İkincil katalizörler biyokütle ile karıştırılmaz. İkincil katalizörler, piroliz reaktörün akış yönünde yer alan ikincil bir reaktörde tutulurlar. Literatürde piroliz sonucu oluşan biyokömür ürün verimini artırmak için çok çeşitli katalizörler incelenmiştir. Az miktarda katalizörün, sıvı ve gaz ürün verimini düşürerek katı ürün verimini arttırdığı bildirilmiştir. Asit bazlı katalizörlerin, biyokömür ürün verimini arttırdığı bulunmuştur. Son zamanlarda, ZSM-5, MgO, NiO ve alumina gibi birçok farklı katalizörler ile çalışma yapılmıştır. ZSM-5 katalizörünün biyokömür verimini  $Al_2O_3$  ve  $Na_2CO_3$ 'a göre daha fazla artırdığı bildirilmiştir.

- Wang ve ark. (2006) yaptıkları bir çalışmada, sodyum bazlı katalizörler ( $Na_2CO_3$ , NaOH, NaCl ve  $Na_2SiO_3$ ) ile çam ağacının pirolizi sonucu oluşan biyokömür verimi üzerinde çalışmış ve biyokömür veriminin tüm katalizörler için arttığını gözlemlemişlerdir.
- Zhang ve ark. (2009), yaptıkları bir çalışmada ZSM-5 katalizörü kullanarak mısır koçanı biyokütlesinin pirolizini gerçekleştirmiş ve katalizörün elde edilen biyokömür verimini azalttığını bildirmişlerdir. Biyokömür veriminin düşük olmasının nedeni ise ZSM-5'in sudaki çözünürlüğüdür.
- Ramiro ve Gonza (1997) yaptıkları bir çalışmada, farklı katalizörlerin (NaCl, LiCl, KCl,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  ve  $ZnCl_2$  gibi) zeytin çekirdeğinin pirolizinden elde edilen biyokömür ürün verimi üzerindeki etkisini incelemiş ve karşılaştırma yapılmışlardır. Tüm bu katalizörlerin uygulanması sonucu biyokömür verimini belirgin bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Fakat bu

katalizörlerin içerisinde %44'lük oranda biyokömür verimini artıran  $ZnCl_2$  katalizörü olmuştur.

- Yu ve ark. (2014) yaptıkları bir çalışmada, kanalizasyon çamurunun pirolizinde katalizör olarak CaO ve  $Al_2O_3$  kullanımı ile biyokömür veriminde bir artış olduğunu rapor etmişlerdir.

Biyokütle sabit bir bileşime sahip bir madde değildir. Her bir biyokütle örneğinin kimyasal bileşimindeki kül, nem içeriği birbirinden farklıdır. Bu nedenle, katalizörün ürün verimine etkisi üzerine genel bir sonuç vermek çok zordur. Katalizörler her biyokütle örnekleri için farklı etki gösterir. Bununla birlikte, literatürde yayınlanmış araştırma makalelerinden elde edilen bilgilere dayanarak, bazik katalizörler genellikle biyokömür veriminde bir azalmaya neden olurken, asidik katalizörlerin biyokömür verimini arttırdığı ve katran oluşumunu azalttığı söylenebilir (Emir, 2014; Tripathi ve ark., 2016).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında numunenin toplanması, hazırlanması, pirolizi, optimum piroliz koşullarının belirlenmesi ve elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu, aktivasyonu ve uygulama alanlarının araştırılması sırasında gerçekleştirilen çalışmalar Şekil 3.1'deki akış şemasında özetlenmiştir.



Şekil 3.1. Akış şeması

### 3.1. Ham Maddenin Hazırlanması

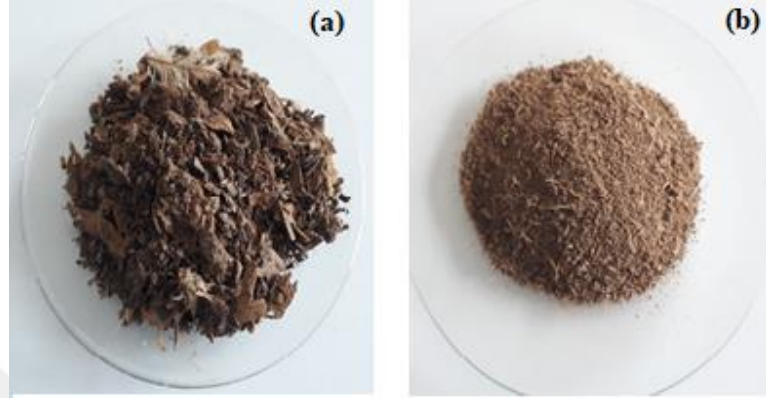
Tavuk çiftliği atıkları (TÇA) Samsun ilçesindeki bir tavuk çiftliği fabrikasından temin edilmiştir. Tavuk çiftliği işletmesinin ham haldeki numunelerin görüntüsüne ait fotoğraflar Resim 3.1’de verilmiştir.



**Resim 3.1.** Tavuk çiftliği işletmesi

Alınan ham örnekler 80 °C sıcaklığındaki bir etüvde (Mirotest, mst55) 24 saat boyunca bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulan TÇA paslanmaz çelik bıçaklı bir öğütücüden (Waring, U.S.A) geçirilerek boyutları küçültülmüştür. Çalışmada kullanılacak küçük tane boyutuna sahip örneklerin elde edilebilmesi için öğütülen malzeme elek analizine tabi tutulmuştur. Elekten geçirilen örneklerden boyutları 250

$\mu\text{m}$ 'nin altında olanlar deneylerde kullanılmıştır. TÇA örneklerinin ham ve öğütülmüş toz haldeki görüntüsüne ait fotoğraflar Resim 3.2'de verilmiştir.



**Resim 3.2.** Öğütülmeden önce (a) ve öğütüldükten sonra (b) TÇA örnekleri

Bu tez çalışmasında, ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin sulu çözeltilerden organik kirleticilerin gideriminde adsorban olarak uygulanabilirliklerini araştırmak için metilen mavisi boya kullanılmıştır. Metilen Mavisi (MB) boyası, ticari olarak Merck'ten satın alınmış ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. MB ile ilgili ayrıntılı bilgiler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Kullanılan boyanın özellikleri

Boyar Madde	Bazik Mavi 9
IUPAC Adı	Metiltiyoninyum klorür, 3,7-Bis (dimetilamino) fenotiazinyum klorür, Tetrametiltiyonin klorür
Ticari Adı	Metilen Mavisi
Görünüm	Koyu yeşil kristal toz
Renk İndeksi Numarası	52015
Moleküler Formülü	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$
Moleküler ağırlığı	319,86 g/mol
Moleküler yapısı	
Dalga boyu ( $\lambda_{\text{max}}$ )	663 nm

## 3.2. Ham Maddenin Karakterizasyonu

Tavuk çiftliği atıklarının karakterizasyon işlemleri kısmi, elementel, ısıl değer, FTIR, TGA-FTIR, SEM-EDS analizi gibi farklı teknikler kullanılarak yapılmıştır.

### 3.2.1. Kısmi, elementel ve ısıl değer analizi

Örneklerin kısmi analizi (Uçucu madde, kül ve sabit karbon) bir kül fırını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uçucu madde tayini için 1,00 g numune daha önceden 850 °C'de bekletilmiş ve soğutulmuş ve kapaklı krozeye yerleştirilmiştir. Tartılan kroze 850 °C'deki kül fırınında 7 dk süreyle bekletilmiştir. Fırından çıkarılan kroze soğumaya bırakılmış ve oda sıcaklığına gelince tartılmıştır. Örneklerin kül analizi için 900 °C sıcaklığına ayarlanan kül fırınına kapaksız kroze içinde 1,00 g numune yerleştirilmiş ve 1 saat süre boyunca beklenmiştir. Daha sonra çıkarılan kroze soğumaya bırakılmış ve oda sıcaklığına gelince tartılmıştır. Numunenin uçucu madde ve kül içeriği belirlendikten sonra sabit karbon içeriği 100'den çıkarılarak hesaplanmıştır. Ham numunenin element analizi için (%C, H, S, ve N) Leco marka elementel analiz cihazı (CHNS-932) kullanılmıştır. %C, N, H ve S miktarları simultane olarak ölçülmüş oksijen miktarı ise yüzde farktan hesaplanmıştır. TÇA'nın ısıl değerinin belirlenmesinde CAL e2k marka oksijen bomba kalorimetresi kullanılmıştır. 0,5 g tartılan TÇA, bomba kalorimetresi kabına yerleştirilmiş ve sonrasında 30 bar basınca kadar oksijen basılmıştır. Ölçüm sona erdiğinde TÇA'nın ısıl değeri kaydedilmiştir.

### 3.2.2. FTIR analizi

TÇA yapısında bulunan bileşiklerin fonksiyonel gruplarını tanımlamak amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopi analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumları Perkin Elmer, (spectrum two (USA), FTIR spektrometresi kullanılarak 650 cm<sup>-1</sup> ile 4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir.

### 3.2.3. TGA-FTIR analizi

TGA-FTIR deneyleri, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometrisi (Perkin Elmer Eş zamanlı Termal Analiz (SDTQ 600) ile birleştirilmiş termogravimetrik bir analizörde gerçekleştirilmiştir. Her çalışma için numune tutucuya yaklaşık 10 mg TÇA yüklenmiştir. Numuneler ortam sıcaklığından 800 °C'ye 20 °C/dk'luk bir ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. TG ve FTIR'ı bağlayan akış hücresi, üretilen gazın hücre duvarında yoğunlaşmasını önlemek için 200 °C'ye ısıtılmıştır. Taşıyıcı inert azot gazı akış hızı 100 mL/dk olarak alınmıştır. FTIR'ın spektral bölgesi 4000–650 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir ve spektrum taraması 0,12 s aralıklarla yapılmıştır.

### 3.2.4. EDS analizi

TÇA üzerinde bulunan elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılmıştır. Numune üzerine taramalı elektron demeti gönderilerek analiz gerçekleştirilmiştir.

## 3.3. Termogravimetrik Analiz

TÇA'nın termal davranışı Termogravimetrik Analiz cihazında (TA, DMAQ800) gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 5 mg numune alümina pan içerisine konulmuş ve cihaza yüklenmiştir. Deneyler inert azot atmosferi altında 100 mL/dk azot gazı akış hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sıcaklık 900 °C'ye kadar 5, 10, 15 ve 20 °C/dk akış hızında yükseltilmiş ve örneklerin sıcaklığa bağlı olarak kütle kayıp hızları sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak bilgisayara kaydedilmiştir.

## 3.4. Kinetik Analiz

Dağılımlı Aktivasyon Enerji Modeli (DAEM) ilk olarak Vand (1943) tarafından geliştirilmiştir. Bu tez çalışmasında, TÇA'nın bozunma reaksiyonlarına ait kinetik parametreler (aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti) literatürde verilen Dağılımlı Aktivasyon Enerji Modeli kullanılarak hesaplanmıştır. DAEM, piroliz işleminin

reaksiyon kinetiğini anlamak için farklı biyokütle türlerine başarıyla uygulanmıştır. (Goldfarb ve ark. 2015, Li ve ark., 2009, Sonoyama ve ark. 2013, Vuthaluru ve ark., 2013). Piroliz işlemi boyunca gerçekleşen toplam bozunma değişimi DAEM ile aşağıdaki gibi temsil edilmiştir (Miura, 1998).

$$1 - V/V^* = \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{k_0}{a} \int_0^T e^{-E/RT} dT\right) f(E) dE \quad (3.1)$$

V; T sıcaklığındaki uçucu bileşimdir, V\*; etkili uçucu bileşimdir. E<sub>s</sub>; aktivasyon enerjisi, k<sub>0</sub>; frekans faktörü, T; mutlak sıcaklık, R; evrensel gaz sabitidir. f(E) ise aktivasyon enerjisi dağılım fonksiyonu olarak tanımlanmıştır.

$$\int_0^{\infty} f(E) dE = 1 \quad (3.2)$$

Eş. 3.1 Eş. 3.2'ye göre basitleştirilebilir.

$$V/V^* = 1 - \int_{E_s}^{\infty} f(E) dE = \int_0^{E_s} f(E) dE \quad (3.3)$$

E<sub>s</sub>; verilen sıcaklıktaki aktivasyon enerjisidir. DAEM denklemi aşağıdaki gibi basitleştirilir.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_s}\right) + 0.6075 - \left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3.4)$$

Eş. 3.4'te verilen, β; ısıtma hızı (°C/dk), T; mutlak sıcaklık (K), k<sub>0</sub>; frekans faktörü (s<sup>-1</sup>), R; ideal gaz sabiti (kJ/mol.K) ve E; aktivasyon enerjisidir (kJ/mol). Farklı ısıtma hızlarında yapılan termogravimetri analizi sonuçları kullanılarak ln(β/T<sup>2</sup>) ye karşı 1/T grafikleri çizildiğinde lineer doğru grafiklerinin eğiminden E/R hesaplanır.



Grafiğin kayma değeri ise  $\ln(k_0R/E)$  olup buradan frekans faktörü hesaplanabilir. Farklı yöntemler kullanılarak elde edilen kinetik parametreler özellikle sürekli çalışan bir reaktör tasarımı için en uygun şartların belirlenmesinde gereklidir. Büyük ölçekli tesislerin kurulması, işletilmesi ve tasarımı için bu veriler oldukça önemlidir. Böylece ürün kalitesi ve verimi üzerine katalizör türünün etkileri incelenebilir.

### 3.5. Deneysel Tasarım

Deney tasarımı, çıktıları (cevabı) gözlemlemek ve süreç parametrelerinde yapılan değişiklikleri değerlendirmek için tasarlanmış modern bir yaklaşımdır. Elde edilen ürünün kalitesini ve verimini belirleyerek, kontrol eder. Proses değişkenlerini kullanarak ürün için optimum koşulları belirlemek birçok deney yapılmasını ve kapsamlı bir literatür araştırmasını gerektirir. Bu nedenle bu tez çalışmasında mevcut deney sayısını indirmek ve elde edilen ürün üzerine proses parametrelerinin etkisini (reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve reaksiyon süresi) incelemek için mevcut literatürde de çok fazla tercih edilen Design Expert yazılım programı (versiyon 7.0) kullanılmıştır. Yanıt Yüzey Metodu, deneylerin tasarlanması için kullanılan istatistiksel ve matematiksel bir tekniktir. Deney tasarımından elde edilen verileri kullanarak geliştirir ve maksimum ve minimum parametre değişkenleri kullanarak optimal değerleri belirler. Yirmi adet deneme bir dizi kümeden oluşan 6 adet merkez, 6 adet eksenel noktalardan oluşur. Toplam deney sayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır (Abnisa ve ark., 2011).

$$N = 2^n + 2n + n_c = 2^3 + 2 \times 3 + 6 = 20 \quad (3.5)$$

N; toplam deney sayısıdır, n; parametre sayısıdır ve  $n_c$ , merkez sayısıdır. Bu sonuçtan anlaşılacağı üzere tavuk çiftliği atıklarının akışkan ve sabit yatak reaktörde gerçekleştirilecek piroliz deney sayısı 20 olarak belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında, piroliz deneyleri için Yanıt Yüzey Metodu ile Merkez Kompozit Tasarımı kullanılmıştır. Seçilen üç çalışma parametresi, reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve reaksiyon süresi sırasıyla  $X_1$ ,  $X_2$  ve  $X_3$  olarak tanımlanmıştır. Seçilen her bağımsız değişken  $-\alpha$  ve  $+\alpha$  aralığında kodlanmıştır. Bu tasarımdaki değişkenler ve deneysel alan, Çizelge 3.2'de sunulmuştur.

**Çizelge 3.2.** Bağımsız değişkenler ve aralıklar

Bağımsız Değişkenler	Seviye ve Aralıklar				
	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	200	260	350	440	500
Isıtma Hızı (°C/dk)	5	8	12,5	17	20
Reaksiyon süresi (dk)	30	48	75	102	120

Bağımlı değişken olarak tanımlanan “Y” ve bağımsız değişken olarak tanımlanan n adet “ $X_1, X_2...X_n$ ” arasındaki sebep-sonuç ilişkisini matematiksel olarak ortaya koyan yönteme “Regresyon analizi” adı verilmektedir. Regresyon analizi sonucunda bağımlı değişken bağımsız değişken cinsinden ifade edilerek bir eşitlik elde edilerek farklı olaylar ile ilgili tahminler yapılabilmektedir. Regresyon analizi sonucunda elde edilen bir eşitlik genel olarak aşağıdaki gibidir:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_1 X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (3.6)$$

Deneysel cevap Y olarak tanımlanan bağımlı değişken biyokömür yüzey alanıdır.  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ ; bağımsız değişken,  $\beta_0$ ; sabit değer,  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_n$ ; regresyon katsayıları olarak ifade edilmektedir (Saikia ve ark., 2018; Abnisa ve ark., 2011; Intani ve ark., 2016; Günaydın, 2015).

### 3.6. Sabit Yatak Reaktörde Piroliz Deneyleri

Tavuk çiftliği atıklarının pirolizi için sabit yatak reaktör sistemi (PROTHERM) kullanılmıştır. Design Expert programı kullanılarak belirlenen farklı koşullardaki 20 adet deney sabit yatak reaktör sisteminde yapılmıştır. Tavuk çiftliği atıkları,  $600 \text{ cm}^3$  hacme sahip elektrikle ısıtılan "piroliz reaktör" içerisinde yerleştirilmiştir. Piroliz deneyleri, farklı sıcaklık, ısıtma hızı ve sürelerde inert azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Numune miktarı 5 g olarak tartılmıştır. Azot gazı akış hızı 100 mL/dk olarak belirlenmiştir ve akış ölçer ile kontrol edilmiştir. Reaktör sıcaklığı, reaktörün içine fırının tepesinden yerleştirilen ısı çifti ile kontrol edilmiştir.

Yoğuşabilir sıvı ürün sistemde diklorometan çözücüsü ile yakalanmıştır. Piroliz sonrası elde edilen biyokömür tartılarak verim hesabı yapılmıştır. Piroliz deneylerinin gerçekleştiği sabit yatak reaktör sistemi Resim 3.3’de gösterilmiştir.



**Resim 3.3.** Sabit yatak reaktör deney düzeneği

### 3.7. Akışkan Yatak Reaktörde Piroliz Deneyleri

Tavuk çiftliği atıklarının pirolizi için akışkan yatak reaktör sistemi (PROTHERM) kullanılmıştır. Deneyde kullanılan akışkan yatak piroliz reaktör sistemi Resim 3.4’te verilmiştir. Farklı koşullardaki 20 adet deney akışkan yatak reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Pilot sistem 8 mm iç çapı ve 35 mm yüksekliği olan paslanmaz çelik bir reaktörden oluşmaktadır. Akışkan yatak reaktör seramik kaplı fırın tarafından ısıtılmıştır. Reaktör sıcaklığı fırın içerisine yerleştirilen ısıl-çiftler ile kontrol edilmektedir. Seramik fırının alt kısmına bağlı katı ayırma sistemi 22 mm yüksekliğinde 3,5 mm çapında çelik bir borudan oluşmaktadır. Katı ayırma sisteminden ayrılan buharın yoğunlaşmasını önlemek için sistem rezistanslar ile ısıtılmıştır. TÇA pirolizi için akışkan yatak yüksekliği 1 cm sabit kalacak şekilde katı ayırma sistemine 5 g silis kumu eklenmiştir. Numune miktarı 5 g olarak tartılmıştır. Azot gazı akış hızı 100 mL/dk olarak belirlenmiş ve gaz akış hızı akış ölçer ile kontrol edilmiştir. Piroliz deneyleri sonunda elde edilen sıvı ürünler diklorometan

çözücüsü içinde toplanmıştır. Piroliz deneyleri sonrasında elde edilen biyokömür alınarak tartılmış ve verim hesabı yapıldıktan sonra hazırlanıp analize gönderilmiştir.



**Resim 3.4.** Akışkan yatak reaktör deney düzeneği

### 3.8. Biyokömür Ürünlerinin Karakterizasyonu

Akışkan ve sabit yatak reaktör sisteminde optimum şartlarda piroliz sonucu elde edilen biyokömür ürünleri sırasıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Brunauer, Emmet ve Teller (BET), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) gibi farklı analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

#### 3.8.1. FTIR analizi

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum şartlarda elde edilen biyokömür ürünündeki mevcut bileşiklerin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (Perkin Elmer, Spectrum Two, ABD) cihazı kullanılmıştır. Numunelerin FTIR spektrumları ATR kullanılarak  $650\text{ cm}^{-1}$  ile  $4000\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir.

### 3.8.2. BET analizi

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum şartlarda elde edilen biyokömür ürünlerinin yüzey alanı ve gözenek hacmini belirlemek amacıyla BET (Micromeritics, Tristar II) analiz cihazı kullanılmıştır. BET yüzey alanı, 77 K'de azot adsorpsiyon izotermi kullanılarak elde edilmiştir. Gaz adsorpsiyon ölçümünden önce, numune vakum altında 200 °C'de 12 saat boyunca gazı giderilmiştir. Adsorpsiyon verileri göreceli bir basınçta elde edilmiştir. BET yüzey alanı Brunauer-Emmet-Teller (BET) denklemi kullanılarak N<sub>2</sub> adsorpsiyon izoterminden hesaplanmıştır.

### 3.8.3. SEM-EDS analizi

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum şartlarda elde edilen biyokömür ürününün metal bileşiminin içeriğini belirlemek amacıyla EDS (Jeol, JSM-7001F) analiz cihazı kullanılmıştır. Piroliz sonucu elde edilen biyokömür ürünlerinin üç boyutlu yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla SEM analizi yapılmıştır.

## 3.9. Biyokömür Ürünlerinin Aktifleştirilmesi

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum şartlarda elde edilen biyokömür ürünleri asit (HCl) ve baz (KOH) kullanılarak aktifleştirilmiştir.

### 3.9.1. KOH ile aktivasyon

Akışkan ve sabit yataklı reaktörde, optimum koşullar altında tavuk çiftliği atığının pirolizi sonucu biyokömür üretilmiştir. Bu biyokömür numuneleri KOH ile aktive edilmiştir. Bu işlemde, biyokömür numunesi 100 °C'lik bir sıcaklıkta kurutulmuş ve 1:4 oranında 1,0 M KOH çözeltisi ile 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım süzildükten sonra, dış çapı 23 mm, iç çapı 18 mm ve yüksekliği 110 mm olan paslanmaz bir kuvars reaktöre yerleştirilmiştir. Daha sonra karışımın pirolizi (700 °C sıcaklıkta, 1 saat boyunca, N<sub>2</sub> atmosferi altında ve 3 °C/dk'lik bir ısıtma oranında)

gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemi sonucu KOH ile aktive edilmiş biyokömür numunesi 1,0 M HCl (Hidroklorik asit) çözeltisi ile nötralize edilmiştir. Daha sonra biyokömür nötr pH'a ulaşana kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Aktifleştirilen biyokömür numunesi 12 saat boyunca 100 °C'de kurutulmuştur. Akışkan yatak reaktörde KOH ile aktifleştirilmiş biyokömür numunesi "AYR-OKBK-KOH" olarak sabit yatak reaktörde KOH ile aktifleştirilmiş biyokömür numunesi ise "SYR-OKBK-KOH" olarak adlandırılmıştır.

### 3.9.2. HCl ile aktivasyon

Akışkan ve sabit yataklı reaktörde, optimum koşullar altında tavuk çiftliği atığının pirolizi sonucu biyokömür üretilmiştir. Bu biyokömür numuneleri HCl (Hidroklorik asit) ile aktive edilmiştir. Bu işlemde, biyokömür numunesi 100 °C'lik bir sıcaklıkta kurutulmuş ve 1:4 oranında 1,0 M HCl (Hidroklorik asit) çözeltisi ile 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım süzildükten sonra, dış çapı 23 mm, iç çapı 18 mm ve yüksekliği 110 mm olan paslanmaz bir kuvars reaktöre yerleştirilmiştir. Daha sonra karışımın pirolizi (700 °C sıcaklıkta, 1 saat boyunca, N<sub>2</sub> atmosferi altında ve 3 °C/dk'lik bir ısıtma oranında) gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemi sonucu HCl (Hidroklorik asit) çözeltisi ile aktive edilmiş biyokömür numunesi 1,0 M KOH çözeltisi ile nötralize edilmiştir. Daha sonra biyokömür nötr pH'a ulaşana kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Aktifleştirilen biyokömür 12 saat boyunca 100 °C'de kurutulmuştur. Akışkan yatak reaktörde HCl ile aktifleştirilmiş biyokömür numunesi "AYR-OKBK-HCl" olarak, sabit yatak reaktörde HCl ile aktifleştirilmiş biyokömür numunesi "SYR-OKBK-HCl" olarak adlandırılmıştır.

### 3.10. Aktifleştirilmiş Biyokömür Ürünlerinin Karakterizasyonu

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum şartlarda piroliz sonucu elde edilen biyokömür ürünleri aktifleştirilmiş ve elde edilen aktifleştirilmiş biyokömür ürünleri Brunauer, Emmet ve Teller (BET), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) gibi farklı analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

### **3.10.1. FTIR analizi**

Aktifleştirilmiş biyokömürün yapısındaki fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (Perkin Elmer, Spectrum Two, ABD) cihazı kullanılmıştır. FTIR spektrumları  $650\text{ cm}^{-1}$  ile  $4000\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir.

### **3.10.2. SEM-EDS analizi**

Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin metal bileşiminin içeriğini belirlemek amacıyla EDS (Jeol, JSM-7001F) analiz cihazı kullanılmıştır. Ürünlerin üç boyutlu yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla SEM analizi yapılmıştır.

### **3.10.3. BET analizi**

Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin yüzey alanı ve gözenek hacmini belirlemek amacıyla BET (Micromeritics, Tristar II) analiz cihazı kullanılmıştır. BET yüzey alanı,  $77\text{ K}$ 'de azot adsorpsiyon izotermi kullanılarak elde edilmiştir. Gaz adsorpsiyon ölçümünden önce, numune vakum altında  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 12 saat boyunca gazı giderilmiştir. Adsorpsiyon verileri göreceli bir basınçta elde edilmiştir. BET yüzey alanı Brunauer-Emmet-Teller (BET) denklemi kullanılarak  $\text{N}_2$  adsorpsiyon izoterminden hesaplanmıştır.

## **3.11. Biyokömür Ürünlerinin Uygulama Alanlarının Araştırılması**

Bu tez çalışmasında akışkan ve sabit yatak reaktörden elde edilen ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin farklı uygulama alanları araştırılmıştır. Uygulama alanlarını belirlerken kullanılan cihazlar ve yöntemler aşağıdaki bölümlerde açıklanmıştır.

### 3.11.1. Enerji dönüşümü ve sera gazı emisyon uygulamaları

Akışkan ve Sabit yatak reaktörlerde optimum koşulda üretilen ham biyokömür numunelerinin uygulama alanlarını araştırmak için bir çok farklı analiz tekniği kullanılmıştır. Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşulda piroliz yöntemiyle elde edilen biyokömür ürünlerinin yakıt özellikleri (ısıl değer) farklı kömür türleri (linyit, kok kömürü vb.) ile kıyaslanmıştır. Ham biyokömür ürünlerinin ısıl değerlerinin belirlenmesinde CAL e2k marka oksijen bomba kalorimetresi kullanılmıştır. 0,5 g tartılan örnekler bomba kabına yerleştirilmiştir. Sonrasında 30 bar basınca kadar oksijen basılmış ve ölçüm yapılmıştır.

### 3.11.2. CO<sub>2</sub> tutma kapasitesinin belirlenmesi

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullarda elde edilen ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin CO<sub>2</sub> tutma kapasitesi, termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak yapılmıştır (Creamer ve ark., 2016). Bu amaçla Shimadzu marka DTG-60 model eş zamanlı TG/DTA analiz cihazı kullanılmıştır. Yaklaşık 20 mg numune cihazın numune tutucusuna yerleştirilmiştir. 120 °C'de azot gazı ile 50 mL/dk akış hızında 1 saat ısıtılarak numune potansiyel uçucu bileşenlerden arındırılmıştır. Ardından atmosfer aynı akış hızında CO<sub>2</sub>'ye çevrilmiş ve sıcaklık 25 °C'ye düşürülerek bu sıcaklıkta 3 saat bekletilmiştir. CO<sub>2</sub> tutma miktarı TG eğrisindeki ağırlık değişiminden yüzde olarak hesaplanmıştır. Yüzme etkisini (buoyancy effect) önlemek için cihaz aynı test koşullarında boş olarak çalıştırılmıştır.

### 3.11.3. Boyar madde gideriminin incelenmesi

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında elde edilen ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin boyar madde (metilen mavisi) gideriminde adsorban olarak uygulanabilirlikleri araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde adsorbat olarak metilen mavisi boyası kullanılmıştır. Boya stok çözeltisi (25 mg/L), tartılmış boya miktarının saf su içerisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Adsorpsiyon



deneyleri için başlangıçta hazırlanan stok çözeltiden 12,5 mL'lik metilen mavisi çözeltisi alınmıştır. Çözelti ayrı ayrı erlenlere konulmuş ve her birinin hacmi 100 ml'ye seyreltilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon verimi (%boyar madde giderimi) ve adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) değerleri daha önceden bir biyokütle türü için belirlenmiş optimum adsorpsiyon koşulları (sıcaklık: 45 °C, temas süresi: 300 dk, başlangıçtaki boya konsantrasyonu: 25 mg/L, pH:4-5, adsorban miktarı: 0,20 g) kullanılarak hesaplanmıştır (Kaya ve ark., 2018). Çözeltilerin pH'ı, 1,0 M HCl (Hidroklorik asit) çözeltisi kullanılarak ayarlanmış ve karışımlar 250 rpm'de karıştırılmıştır. Belirtilen süre karıştırıldıktan sonra süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözeltide kalan boya konsantrasyonunu belirlemek için süzüntüler alınmış ve maksimum dalga boyundaki absorbans değerleri ölçülmüştür. Kalibrasyon grafiği yardımıyla hesaplanan denge konsantrasyonu kullanılarak, adsorban birim kütlesi başına adsorbe edilen boya miktarı ( $q_e$ ), aşağıdaki Eş. 3.7'ye göre hesaplanırken, adsorpsiyon verimi (%) Eş. 3.8 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = (C_0 - C) \times \frac{V}{m} \quad (3.7)$$

$$\text{Boyar madde giderimi (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (3.8)$$

$q_e$ ; gram adsorban başına adsorbe edilmiş boya miktarı (mg/g),  $C_0$  ve  $C$ ; çözelti fazındaki başlangıç ve denge boya konsantrasyonu (mg / L),  $V$ ; boya çözeltisinin hacmi (L),  $m$ ; adsorbanın ağırlığıdır (g). İşlem sonunda çözeltiler süzgeç kağıdı üzerinden süzildikten sonra, elde edilen süzüntüler ile başlangıçtaki çözeltilerin absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon grafiği yardımıyla başlangıç ve denge konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu veriler kullanılarak, Eş. 3.7 ve Eş. 3.8 yardımıyla, % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmış araştırma sonuçları ve tartışmalar bölümünde sunulmuştur.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Ham Maddenin Karakterizasyonu

#### 4.1.1. Kısmi, elementel ve ısı değer analizi

Bu tez çalışmasında ülkemizde bol miktarda bulunan tavuk çiftliği atıkları piroliz işleminde değerlendirilmek üzere incelenmiştir. Piroliz işleminde kullanılacak olan örnekler için ilk olarak kısmi analiz (kül tayini, uçucu madde tayini ve nem tayini) daha sonrasında elementel analizi (%C, H, N ve S) yapılmıştır. Tavuk çiftliği atığının kısmi ve elementel analizine ait sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmektedir. TÇA’nın uçucu madde içeriği %69,23 olarak görülmektedir. Bu değer literatürde sunulan diğer tavuk çiftliği atıklarının uçucu madde içeriğine ait sonuçlardan daha yüksektir. Yüksek miktarda sıvı (biyo-yağ) ve gaz ürünleri elde etmek için piroliz işlemlerinde yüksek uçucu madde içeriği istenmektedir (Burra ve ark., 2016; Ng ve ark., 2017; Zhou ve ark., 2018; Tanchzuk ve ark., 2019).

**Çizelge 4.1.** TÇA’nın kısmi ve elementel analiz sonuçları

	TÇA (Bu çalışma)	TÇA (Burra ve ark., 2016)	TÇA (Ng ve ark., 2017)	TÇA (Zhou ve ark., 2018)	TÇA (Tanchzuk ve ark., 2019)
<b><i>Kısmi Analiz</i></b>					
Nem	9,76	-	10,00	-	11,94
Uçucu Madde	69,23	65,56	55,20	61,42	67,50
Kül	11,64	21,65	9,50	37,14	15,60
Sabit Karbon <sup>a</sup>	9,37	12,80	25,30	1,44	16,90
<b><i>Elementel Analiz</i></b>					
C	31,54	35,59	28,20	30,89	39,67
H	4,53	4,57	3,50	4,39	4,72
N	3,34	4,98	8,10	2,28	5,49
S	0,56	1,45	1,10	0,54	0,40
(Oksijen ve İnorganik Kısım <sup>a</sup> )	60,03	53,41	59,10	61,90	49,72
Isıl Değer (MJ/kg)	12,98	13,15	9,93	-	10,96

<sup>a</sup>Fark

Kül; ısı ve kütle transferini sınırlarken, reaktörlerde topaklanma ve kirlenme gibi problemler yaratır. Bununla birlikte literatürde kül içindeki çeşitli minerallerin (özellikle alkali metallerin) ürün verimini arttırabilecek katalitik etkisini vurgulayan daha önce yayınlanmış çalışmalar bulunmaktadır (Li ve ark., 2016). Çizelge 4.1'den görüleceği üzere, TÇA örneklerinin kül içeriği literatürde bildirilen örneklerin kül içeriğinden düşüktür.

Biyokömürlerin ana elementi karbon (C) olmasına rağmen, hidrojen (H), oksijen (O), kül, az miktarda (N) ve kükürt (S) içermektedir. Biyokömürlerin elementel bileşimi, ham biyokütle türüne ve karbonizasyon koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Cha ve ark., 2016). Elementel analiz sonuçlarına göre TÇA, düşük kükürt (S) içeriğine sahiptir. S içeriği, SO<sub>2</sub> gazı emisyonları ve asit yağmurları gibi çevresel sorunlar nedeniyle kritik öneme sahiptir. Tavuk çiftliği atıklarında mevcut olan tavuk yemi, odun ve diğer biyokütle türleri hammadde ile karışım halinde bulunduğundan, örneklerimiz protein ve aminoasitlerin varlığından dolayı yüksek azot içeriğine sahiptir.

Genel olarak tavuk çiftliği atıklarının N değeri literatürde %2,50-4,25 arasında değişiklik göstermektedir (Dalolio ve ark., 2017). Literatürde bu değer aralığını aşan ve daha yüksek azot (N) içeriğine sahip tavuk çiftliği atıkları var olduğu bildirilmiştir (Ng ve ark., 2017; Tanchzuk ve ark., 2019). Bu çalışmada kullanılan TÇA'nın azot (N) içeriği literatürdeki diğer örnekler ile uyumludur. Aminoasitlerin yapısındaki amin ve karboksilik gruplar, yüksek sıcaklıklarda azotlu gaz ürünü (HCN) ve yüksek oranda organik azot (N) içeren katı ürünü ortaya çıkarır (Burra ve ark., 2016).

Tavuk çiftliği atıklarını alternatif bir enerji kaynağı olarak değerlendirmek için, atığın hem enerji (ısı değeri) hem de fizikokimyasal karakterizasyonu oldukça önemlidir. Kuru bazda (deneysel) yüksek ısı değerlerinin yaklaşık 12 ile 14 kJ/kg arasında değiştiği bilinmektedir (Cavalaglio ve ark., 2018). TÇA'nın ısı değeri sonucu (kalorifik gücü) diğer örneklerde de olduğu gibi bu aralığa girmektedir (Çizelge 4.1). Bunun yanı sıra bu tez çalışmasında kullanılan tavuk çiftliği atıkları et tavukçuluğu yapılan bir fabrikadan elde edilmiştir. Bu nedenle bu atıklar gübre, tüy,

dökülen yiyecekler ve yatak olarak kullanılan odun yongalarından oluşur. Hayvanlar tarafından günlük alınan besin maddesi “rasyon” olarak isimlendirilir. Bu çalışmada etlik piliç üreten bir fabrikanın atıkları kullanılmıştır.

Literatürde etlik piliçlere uygulanan yemin içerisinde rasyon bileşimleri bildirilmiş ve Çizelge 4.2’de sunulmuştur. Rasyon bileşimleri incelendiğinde etlik piliçler için kullanılan yem ana bileşimlerinin mısır, buğday, soya küspesi ve soya olduğu görülmektedir. Bu tez çalışmasında tavuk çiftliği atıklarından elde edilen biyokömürün farklı uygulama alanları araştırılmadan önce ham maddenin içeriği önemli bir yer tutmaktadır.

**Çizelge 4.2.** Etlik piliçler için rasyon profili (Leblebici, 2015)

Yemler	Etlik Piliç Rasyonu (%)
Mısır	42,30
Buğday	10,20
Soya Küspesi	23,00
Tam yağlı soya	15,00
Balık unu	1,20
Bitkisel yağlar	5,00
Kireç taşı	1,50
Dikalsiyum fosfat	1,00
Tuz	0,25
Vitamin+Mineral	0,35
DL-Methionin	0,20

#### 4.1.2. EDS analizi

EDS analizi, herhangi bir numune üzerinde element kompozisyonu tanımlamak için kullanılan bir yöntemdir. Tavuk çiftliği atığının EDS analizine ait sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, TÇA'nın P, K ve Ca bakımından zengin olduğunu ve termokimyasal dönüşüm süreçlerinde olumlu etkilere sahip olabileceğini göstermektedir (Li ve ark., 2016). Aynı zamanda literatürde diğer yapılan çalışmalar kümes hayvanları atıklarının yüksek miktarlarda Ca ve K içerdiğini ortaya koymaktadır (Dalólio ve ark., 2017).

**Çizelge 4.3.** TÇA örneğinin kimyasal bileşimi

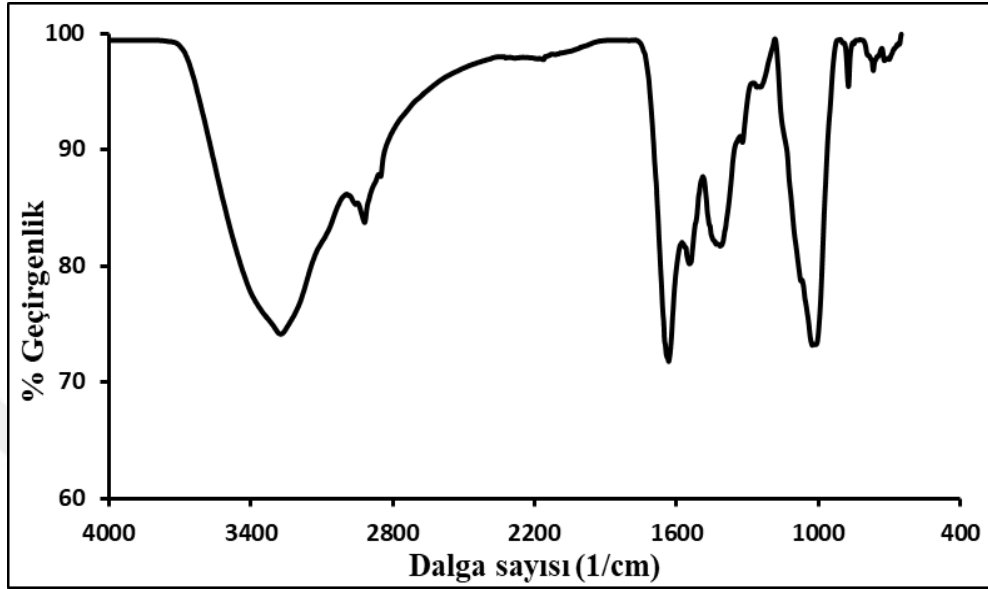
Örnek (%)	C+O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn
TÇA	62,7	1,73	3,0	0,2	4,7	4,4	2,4	1,3	7,9	9,6	0,45	0,54	0,31	0,34

TÇA'nın ısı değeri düşük olması düşük C içeriğinden kaynaklanabilir. EDS analizi ile TÇA'nın içerdiği metallerin bileşim yüzdeleri belirlenmiştir. Sonuçlara göre, bu tez çalışmasında kullanılan TÇA örneğinin K, Ca ve P açısından zengin olduğu görülmektedir.

#### 4.1.3. FTIR analizi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), özellikle organik bileşiklerin moleküler yapısı ve içerdiği fonksiyonel gruplar hakkında önemli derecede bilgiler sağlar. Bu nedenle FTIR teknolojisi literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır (Odeh, 2015). IR spektrumu, maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile örneğin parmak izini göstermektedir. Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır. Bunun tek istisnası optik izomerlerdir. Organik madde spektrumlarının özellikle de  $2000\text{ cm}^{-1}$  den sonra gelen kısmı daha ayrıntılıdır. Bu bölgeye parmak izi bölgesi denir ve spektrumu iki kat genişleterek alınır. Böylece madde hakkında daha ayrıntılı bilgi elde

edinilmektedir. Veri, farklı moleküler bağlardan kaynaklanan farklı titreşim frekanslarını temsil etmektedir (Büyüksırt ve Kuleaşan, 2014).



Şekil 4.1. Ham TÇA'nın FTIR spektrumu

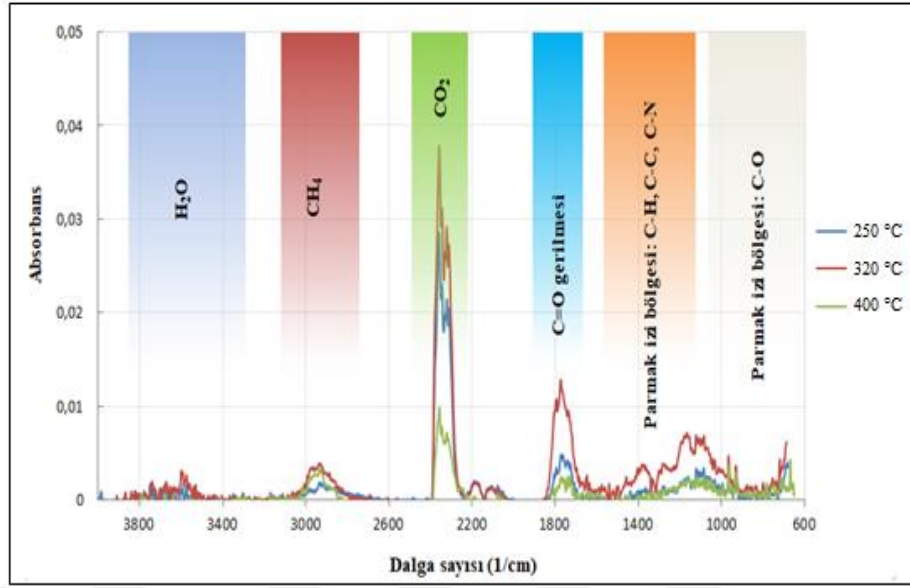
Bu tez çalışmasında ham TÇA için elde edilen FTIR spektrumu incelenmiş ve içerdiği fonksiyonel gruplar literatürdeki bilgiler ışığında belirlenmiştir. Ham TÇA örneğine ait FTIR spektrumu Şekil 4.1'de gösterilirken FTIR analiz sonuçları Çizelge 4.4'te sunulmaktadır. Ham TÇA ürününün FTIR spektrumu incelendiğinde, 2960-2870  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözlenen pikler alifatik hidrokarbonlara ait C-H gerilme titreşimleridir. 3316  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen yayvan titreşim piki ise suya ait O-H gerilme titreşimidir. Spektrumda C=O asimetrik gerilme titreşimine ait şiddetli olan pik 1647  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Bu pik yapıda asit, aldehit ve keton gruplu bileşiklerin olduğunu göstermektedir. 1457  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik ise alifatik hidrokarbonlara ait C-H eğilme titreşimi olduğunu göstermektedir. Yaklaşık 1000-1500  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin ise C-O, C-N ve C-C gerilme titreşimlerine ait olduğu ve bu piklerin eter, alkol ve asit gibi bileşiklerden kaynaklandığı söylenebilir. 1066  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorbanans pikleri sekonder ve primer alkoller veya alifatik eterlerde görülen C-O gerilmesidir (Ceylan ve Goldfarb, 2015; Liu ve ark., 2015; Niu ve ark, 2016; Odeh, 2015; Plis ve ark., 2015).

**Çizelge 4.4.** TÇA'nın FTIR analiz sonuçları

Fonksiyonel Grup	Titreşim modu	Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Türler
<i>TÇA'nın fonksiyonel grupları</i>			
O-H	gerilme	3281	H <sub>2</sub> O
C-H	gerilme	2918-2847	Alkil, alifatik hidrokarbonlar
C=O	gerilme	1603	Aldehid, keton, asit
C-O, C-O-H	gerilme	1025	Eter, alkol, fenol
<i>TÇA'nın uçucu ürünlerinin fonksiyonel grupları</i>			
O-H	gerilme	3400-3900	H <sub>2</sub> O
C-H	gerilme	3200-2850	CH <sub>4</sub>
C=O	gerilme	2400-2250	CO <sub>2</sub>
C-O	gerilme	2250-2000	CO
C=O	gerilme	1900-1650	Aldehid, keton, asit
C-O	gerilme	1200	Eter, alkol, fenol

#### 4.1.4. TGA-FTIR analizi

TÇA'nın bozunması sırasında açığa çıkan uçucu ürünlerin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla TGA-FTIR yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.2'de, 20 °C/dk ısıtma hızında, 250, 320 ve 400 °C sıcaklığında DTG eğrisinde gözlenen tepe noktaları için alınan FTIR spektrumları görülmektedir. Ayrıca FTIR spektrumunda gözlenen piklere karşılık gelen fonksiyonel gruplar Çizelge 4.4'te görülmektedir.



**Şekil 4.2.** 250, 320 ve 400 °C’deki sıcaklıklarda uçan maddeler için FTIR spektrumu

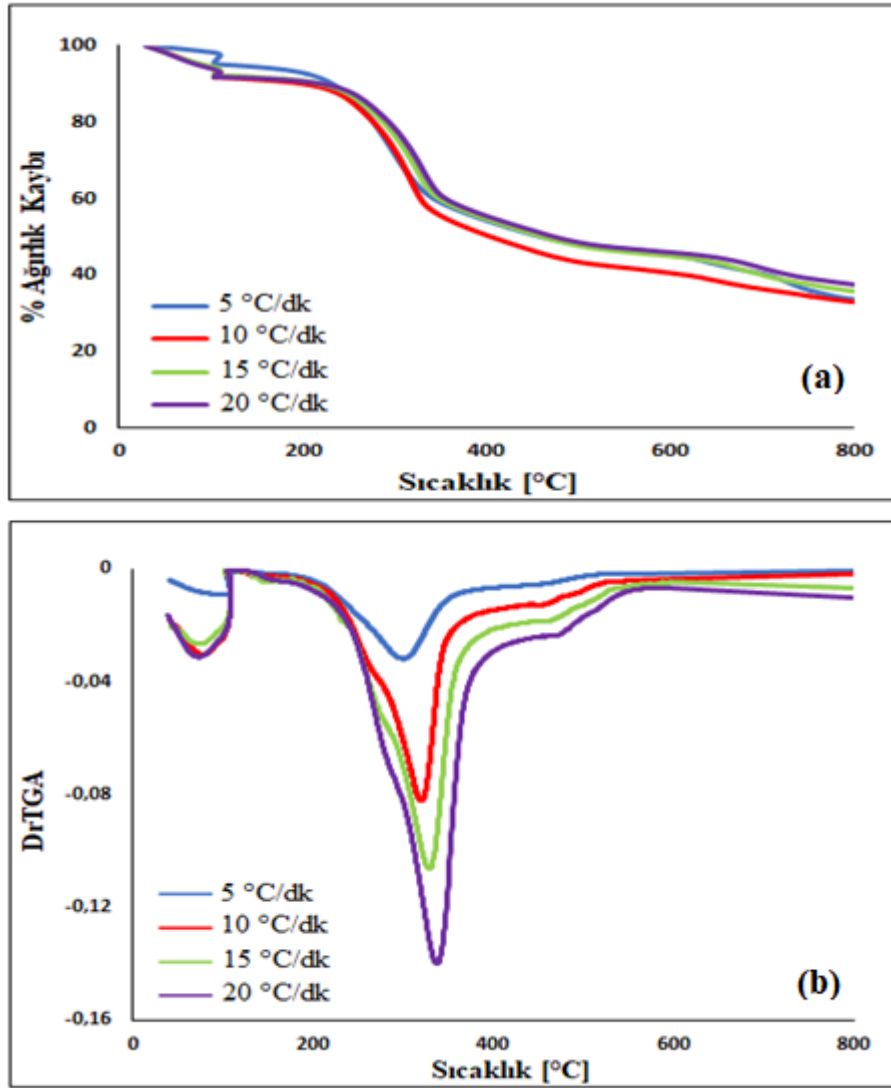
Tavuk çiftliği atığının IR spektrumları incelendiğinde, 3400-3900  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen O-H bantları buharlaşan su, alkol ve fenolün varlığını göstermektedir. 2850-3200  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler  $\text{CH}_4$ ’e ait C-H gerilimidir. Sıcaklık arttıkça 2250-2400  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen bantlar ise  $\text{CO}_2$  uçucu ürününe ait olduğu söylenebilir (Gomez-Siurana ve ark., 2013). 1900-1650  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen esnek titreşim pikleri (C=O) tavuk çiftliği atıklarının pirolizi sırasında oluşan aldehit ve ketonların varlığını göstermektedir. 2250-2000  $\text{cm}^{-1}$  (C-O) titreşim piki karbon monoksit oluşumunu göstermektedir (Jin ve ark., 2016). Sırasıyla 1460-1370  $\text{cm}^{-1}$  ve 1050-1200  $\text{cm}^{-1}$  arasında görülen C-H ve C-O gerilmeleri, sırasıyla alkan ve alkollerin varlığını desteklemektedir (Ma ve ark., 2015).

#### 4.2. Termogravimetrik Analiz

Kurutulmuş ve öğütülmüş olan tavuk çiftliği atıklarının termal gravimetrik analizleri (TGA) farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15, 20 °C/dk), inert azot atmosferinde oda sıcaklığından 900 °C’ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Böylece ısıtma hızının termal bozunmaya etkisi incelenmiştir. Ayrıca örnekler ilk aşamada 110 °C’de sabit tartıma gelene kadar bekletilip, nemi uzaklaştırılmıştır. Son sıcaklık olan 900 °C’de ise 20 dk bekletilen örneklerin tamamen bozunması sağlanmıştır. TÇA’nın azot



atmosferi altında dört farklı ısıtma hızındaki (5, 10, 15 ve 20 °C/dk) termal bozunmasına ait termogravimetrik eğriler (TG ve DTG) Şekil 4.3'te görülmektedir. Bu tez çalışmasında piroliz süreçleri boyunca TÇA'nın kütle kayıp basamaklarını belirlemek için termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğrilerinden yararlanılmıştır.



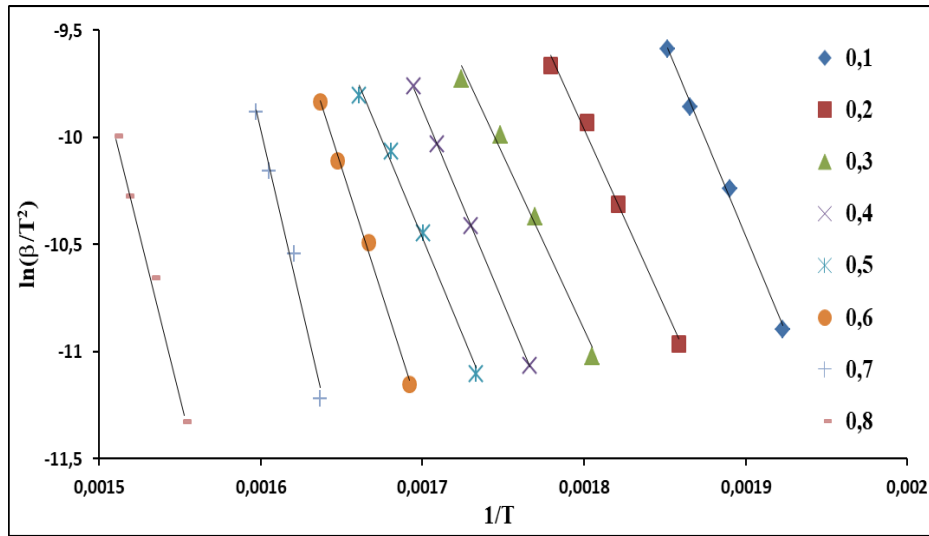
Şekil 4.3. Ham TÇA'nın farklı ısıtma hızlarında (a) TG ve (b) DTG eğrileri

TG-DTG eğrileri incelendiğinde; tüm ısıtma hızları için TÇA'nın bozunması iki adımda gerçekleşmiştir. İlk bozunma, 31-110 °C sıcaklık aralığında kütle kaybı olarak gözlenmiştir. Bu aşamada, yüzeydeki nem ve uçucu moleküler ağırlıktaki maddeler giderilmiştir. TÇA'nın ikinci (ana) bozunması, DTG eğrilerine göre 200-

500 °C sıcaklık aralığındadır. TÇA'nın ana bozunması DTG eğrilerinde keskin bir pik olarak gözlenmiştir. TÇA'nın maksimum bozunma hızı, 20 °C/dk'da ve diğerlerinden daha geniş bir sıcaklık aralığında gözlenmiştir. TÇA'nın termogravimetrik analiz sonuçları, (ana bozunma sıcaklık aralığı=200-500 °C) optimizasyon işlemlerinde reaksiyon sıcaklık aralığının belirlenmesinde destek sağlamıştır. Bu tez çalışmasında bildirilen termogravimetrik analiz sonuçları, literatürde bildirilen diğer TÇA örneklerinin termogravimetrik analiz eğrileri ile uyumludur (Mau ve Gross, 2018; Perondi ve ark., 2017; Kwon ve ark., 2019; Cely ve ark., 2015).

### 4.3. Kinetik Analiz

TGA analizleri sonucunda elde edilen sıcaklığa karşı kütle kayıp verileri kullanılarak, tavuk çiftliği atıklarının piroliz kinetiği incelenmiştir. Kinetik parametrelerin belirlenmesi, kurulacak ve işletilecek bir tesisin verimi açısından oldukça önemlidir (Soria-Verdugo ve ark., 2015). Literatürde, Dağılımlı Aktivasyon Enerjisi Modeli (DAEM) yöntemi, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi, Friedman (FR) yöntemi gibi piroliz kinetiğini belirlemek için çeşitli modeller mevcuttur (Jayaraman ve ark., 2018). Bu tez çalışmasında piroliz süreçlerinin kinetik parametrelerini tahmin etmek için Dağılımlı Aktivasyon Enerji Modeli (DAEM) kullanılmıştır. DAEM yönteminde, aktivasyon enerjisi, reaksiyon modeli ön bilgisi olmadan da hesap edilebilir. Aktivasyon enerjisi (E), biyokütle piroliz kinetiklerini tanımlayan ana parametrelerden biridir. Aktivasyon enerjisi bir reaksiyonu başlatmak için gerekli minimum enerji olduğundan aktivasyon enerjileri kıyaslanarak tavuk çiftliği atık numuneleri için kinetik analiz yapılmıştır DAEM yöntemi ile aktivasyon enerjisini (E) ve frekans faktörünü ( $k_0$ ) hesaplamak üzere dört farklı ısıtma hızında (5, 10, 15 ve 20 °C/dk) inert azot atmosferinde TÇA örneklerinin pirolizi gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.4.** Tavuk çiftliği atıklarının DAEM plot eğrileri

Tavuk çiftliği atığının ortalama aktivasyon enerjisi değeri ise 181,59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Her bir dönüşüm oranı için aktivasyon enerjisi ve frekans faktöründeki değişim Çizelge 4.5’de gösterilmiştir. Farklı ısıtma hızlarında alınan termogravimetrik analiz sonuçları kullanılarak lineer doğru grafikleri çizilmiştir. DAEM yöntemine göre, her bir dönüşüm oranı için aktivasyon enerjisi (E) ve frekans faktörü ( $k_0$ ) değerleri Eş. 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.5.** Aktivasyon enerjisi E ve frekans faktörü  $k_0$  değişimi

Dönüşüm (x)	Denklem	R <sup>2</sup>	E, kJ/mol	$k_0$ , s <sup>-1</sup>
0,1	$y = -18149x + 24,023$	0,9969	150,89	2,67E+11
0,2	$y = -16704x + 20,105$	0,9927	138,88	4,89E+09
0,3	$y = -16273x + 18,392$	0,9872	135,29	8,60E+08
0,4	$y = -18113x + 20,929$	0,9999	150,59	1,21E+10
0,5	$y = -18333x + 20,697$	0,9934	152,42	9,71E+09
0,6	$y = -23501x + 28,631$	0,9969	195,39	3,47E+13
0,7	$y = -33114x + 43,027$	0,9870	275,31	8,72E+19
0,8	$y = -30551x + 36,139$	0,9926	254,00	8,21E+16
Ortalama aktivasyon enerjisi (kJ/mol)			181,59	

Şekil 4.4'te gösterilen pilot eğrilerden yararlanarak hesaplanan aktivasyon enerjisi (E) ve frekans faktörü ( $k_0$ ) değerleri sırasıyla 135-275 kJ/mol ve  $10^8$ - $10^{19}$  s<sup>-1</sup> arasında değişiklik göstermektedir. Çizelge 4.5'de görüldüğü üzere, tavuk çiftliği atığı için en yüksek aktivasyon enerjisi (E) değeri, 0,7 dönüşüm oranı için 275,31 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.5 incelendiğinde, aktivasyon enerjisi değerinin 0,7 dönüşüm oranına kadar arttığı ve 0,7'den sonra azaldığı görülmüştür. Reaksiyon mekanizmasındaki değişim, dönüşüm oranına karşı Aktivasyon enerjisi (E) ve Frekans faktörü ( $k_0$ ) değerlerinde değişikliğe neden olmuştur. Birçok araştırmacı; farklı biyokütle türlerinin piroliz süreçleri için kinetik parametreleri tahmin etmede DAEM yöntemini kullanmış ve literatürde bildirmiştir (Goldfarb ve Ceylan, 2015; Zhang ve ark., 2016; Wang ve ark., 2017). Literatürde tavuk çiftliği atıklarının piroliz kinetiği ile ilgili yeteri kadar çalışma mevcut değildir. Bu tez çalışması kapsamında termogravimetrik analiz verileri kullanılarak ve çalışılacak dört farklı ısıtma hızı (5, 10, 15 ve 20 °C/dk) için elde edilen lineer doğru grafiklerden yararlanılarak, DAEM modeli üzerinde aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.6.** Farklı biyokütle türlerinin ortalama aktivasyon enerjisi değeri kıyası

Biyokütle Türü	Metot	Ortalama Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Referans
Sal ağacı	DAEM	171,63	Mishra ve Mohanty, 2018
TÇA	DAEM	181,59	Bu çalışma
Endüstriyel kahve atığı	DAEM	187,86	Chen ve ark., 2016
Ökalyptus ağacı	DAEM	198,58	Wang ve ark., 2017
Mısır samanı	DAEM	204,23	Mian ve ark., 2019
Çam ağacı	DAEM	206,63	Mishra ve Mohanty, 2018
Fındık kabuğu	DAEM	240,00	Gokul ve ark., 2019
Mikroalg	DAEM	334,00	Ceylan ve Kazan, 2015

Aktivasyon enerjisinin dönüşüm oranına karşılık gelen standart sapma değerleri Çizelge 4.5'te gösterilmiştir. TÇA piroliz süreci için hesaplanan kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi) tablosu, literatürdeki diğer çalışmalardan örneklerle kıyaslanmış ve Çizelge 4.6'da özetlenmiştir. Tüm biyokütle türleri için DAEM metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin bu çalışmada TÇA için hesaplanan değerler ile hemen hemen benzer olduğu görülmüştür.

DAEM metoduna göre TÇA için ortalama aktivasyon enerjisi değeri 181,59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. TÇA için hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerinin literatürde bildirilen diğer biyokütle türlerinin ortalama aktivasyon enerjisi değerine göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, kinetik enerji sıcaklığın fonksiyonudur ve her biyokütle türünün kendi bozunma sıcaklığı vardır. Bu nedenle, biyokütle türleri arasında aktivasyon enerjisinin hafif bir değişimi söz konusudur. Ayrıca, aktivasyon enerjisi biyokütle türlerine, matematiksel hesaplama ve deneysel koşullara bağlı olarak değişiklik gösterebilir (Mishra ve Mohanty, 2018).

#### **4.4. Deneysel Tasarım**

Bağımsız değişkenlerin (reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve reaksiyon süresi) biyokömür yüzey alanı üzerine etkisi Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Design-Expert yazılımı bu üç işlem parametresinin kombinasyonuna dayalı bir dizi deney (20 deney) önermiştir. Bağımsız değişkenler reaksiyon sıcaklığı 200–500 °C, ısıtma hızı 5-20 °C/dk, reaksiyon süresi 30-120 dk arasında seçilmiştir.

Çizelge 4.7, akışkan ve sabit yatak reaktörde tavuk çiftliği atıklarının pirolizinde yer alan bu üç parametrenin kombinasyonuna dayalı elde edilen deney sayısını göstermektedir. Cevap 1 tasarımı akışkan yatak reaktörde üretilen biyokömür yüzey alanı değerlerinin nihai sonuçlarıdır. Cevap 2 ise tasarımı sabit yatak reaktörde üretilen biyokömür yüzey alanı değerlerinin sonuçlarıdır.

**Çizelge 4.7.** Yanıt Yüzey Yöntemi ile belirlenen değişkenler ve yanıt

Deney numarası	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Reaksiyon Süresi (dk)	Cevap 1 Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Cevap 2 Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
1	350	12,5	75	2,17	5,58
2	260	8	48	1,96	4,04
3	500	12,5	75	4,90	5,31
4	440	8	48	3,85	5,33
5	350	12,5	120	2,41	5,95
6	200	12,5	75	0,98	1,73
7	440	17	102	4,19	5,80
8	350	12,5	30	1,84	6,19
9	440	8	102	4,49	6,88
10	260	17	48	1,69	4,69
11	350	5	75	5,24	5,63
12	260	8	102	2,15	4,87
13	350	12,5	75	2,48	4,72
14	440	17	48	3,87	6,22
15	260	17	102	1,51	4,01
16	350	12,5	75	1,62	4,92
17	350	12,5	75	1,54	5,88
18	350	20	75	1,60	5,01
19	350	12,5	75	1,32	6,51
20	350	12,5	75	2,43	5,46

#### 4.5. ANOVA Testi

Bu tez çalışmasında akışkan ve sabit yatak reaktörde proses parametrelerinin (reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve reaksiyon süresi) etkisiyle şekillenen biyokömürlerin yüzey alanı değerlerinden yola çıkılarak hesaplanan ANOVA tabloları aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur. Sonuçlar sabit ve akışkan yatak reaktör için ayrı ayrı verilmiştir.

##### 4.5.1. Akışkan yatak reaktör

Merkez Kompozit tasarım tekniğindeki quadratik model dikkate alınarak, akışkan yatak reaktörde elde edilen biyokömürlerin yüzey alanı için varyans analizi

(ANOVA) Çizelge 4.8’te sunulmuştur. Quadratik model optimizasyon süreci için önerilmiş ve uygun bulunmuştur. Diğer modellerde olduğu gibi quadratik modelin kabulü F-değeri ve p-değerine (olasılık değeri) bağlıdır. F-değeri, ortalama kare değerinin, hatanın ortalama kare değeri ile kıyasını belirtir. Tekrarlanabilir ve güvenilir bir regresyon modeli için F-değeri yüksek olmalıdır. ANOVA sonuçlarına göre tavuk çiftliği atıklarının, akışkan yatak reaktördeki pirolizinden elde edilen yüzey alanı için F değerlerinin 7,55 olması modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Geliştirilen regresyon modelinin anlamlılığını korumak için p-değeri daha düşük olmalıdır.

**Çizelge 4.8.** Önerilen quadratik modelin ANOVA tablosu

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	Anlamlılık
Model	28,20	9	3,13	7,55	0,0020	Anlamlı
A-Reaksiyon Sıcaklığı	18,01	1	18,01	43,40	<0,0001	
B-Isıtma Hızı	3,91	1	3,91	9,43	0,0118	
C-Reaksiyon Süresi	0,27	1	0,27	0,66	0,4367	
AB	0,050	1	0,050	0,12	0,7367	
AC	0,110	1	0,11	0,27	0,6134	
BC	0,060	1	0,060	0,14	0,7128	
A <sup>2</sup>	2,03	1	2,03	4,89	0,0514	
B <sup>2</sup>	4,28	1	4,28	10,32	0,0093	
C <sup>2</sup>	0,11	1	0,11	0,26	0,6187	
Artık	4,15	10	0,41			
Uyum Eksikliği	2,92	5	0,58	2,37	0,1824	Anlamlı Değil
Hata	1,23	5	0,25			
Toplam	32,35	19				
Standart sapma		0,64		R <sup>2</sup>		0,8717
C.V %		24,66		Hesaplanan R <sup>2</sup>		0,7563

0,05'ten küçük p değeri, regresyon modelinin anlamlı olduğunu gösterirken p değeri 0,05'ten büyük olan etkiler anlamsız olarak kabul edilmiştir. Çizelge 4.6'daki ANOVA testi sonuçlarına göre yüksek bir F değeri ve düşük bir p değeri (0,05'ten az) gözlenmektedir. Anova tablosunda tanımlanan A, B, C, AB, BC önemli model terimleridir. "Uyum eksikliği" değeri herhangi bir regresyon modelinin ANOVA analizi için önemli bir faktördür ve geliştirilen regresyon modelinin uygulanabilirliğine karar verir. Daha yüksek "Uyum eksikliği" değeri kabul edilemez. "Uyum eksikliği" değeri güvenilir, iyi ve doğru bir regresyon modeli için önemsiz anlamı taşımalıdır (Hossain ve ark., 2017). Akışkan yatak reaktörde üretilen yüzey alanı için geliştirilen ANOVA tablolarında bu değer kabul edilebilir niteliktedir. Modelin deneysel verileri ne ölçüde karşıladığını belirlemede regresyon katsayısı, düzeltilmiş regresyon katsayısı değeri ve varyasyon katsayı değerleri kullanılmıştır. Modelde istatistik olarak önemsiz terimlerin,  $R^2$  değerini arttırdığından dolayı modelin uygunsuzluğunun değerlendirilmesinde düzeltilmiş  $R^2$  değerinin kullanılması daha uygundur.  $R^2$  ve düzeltilmiş  $R^2$  değerlerinin birbirlerine yakın olması modelin istatistik olarak önemsiz terimler içermediği anlamına gelmektedir. Yapılan çalışmada korelasyon katsayısı değerleri (Çizelge 4.8. için  $R^2=0,8717$ ) 0,80'den yüksek olarak elde edilmiştir. Joglekar ve May (1987)'e göre uyumlu bir model için  $R^2$  değeri en az 0,80 olmalıdır. Çizelge 4.8'deki veriler için korelasyon katsayısı değeri literatürde bildirilen sonuç ile yakın çıkmıştır.  $R^2$  değeri tasarım alanında, elde edilen ve hesaplanan sonuçlar arasında iyi bir uyum olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.9.** Model optimizasyon

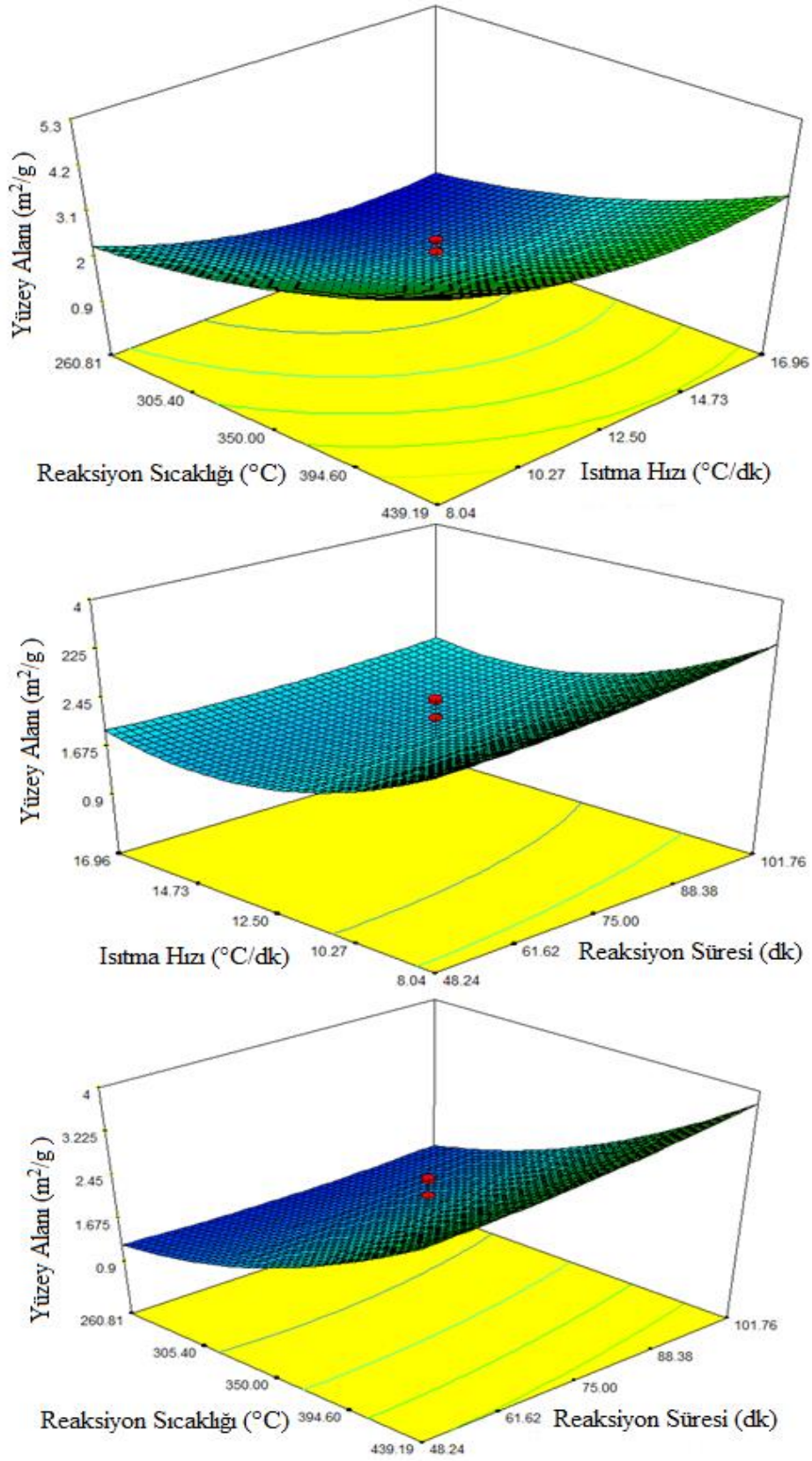
Optimize Edilmiş Proses Parametreleri			Cevap 1	
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Reaksiyon Süresi (dk)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g )	
390,18	5,35	109,88	Öngörülen 5,30	Deneysel 4,38

Bağımsız değişkenlerin yanıtlar üzerine etkilerini Yanıt Yüzey grafikleri ve izohipleri ile görsel olarak göstermek mümkündür (Şekil 4.5). Reaksiyon süresi (75 dk) sabit noktada tutularak sıcaklığın ve ısıtma hızının, reaksiyon sıcaklığı (350 °C)



sabit noktada tutularak ısıtma hızı ve sürenin, ısıtma hızı (12,5 °C/dk) sabit noktada tutularak sıcaklık ve sürenin akışkan yatak reaktörde elde edilen biyokömür yüzey alanı üzerine etkisini gösteren Yanıt Yüzey grafiği Şekil 4.5’de verilmektedir. Akışkan yatak reaktörde elde edilen biyokömür yüzey alanının sıcaklığın artmasıyla birlikte azaldığı görülmektedir. Özellikle sıcaklık merkezde sabit tutulduğunda (350 °C) reaksiyon süresinin artmasıyla biyokömür yüzey alanının azaldığı, ısıtma hızının azalmasıyla birlikte ise biyokömür yüzey alanının arttığı sonucuna varılmaktadır.





Şekil 4.5. Yüzey alanı üzerine sıcaklık, ısıtma hızı ve reaksiyon süresinin etkisi

#### 4.5.2. Sabit yatak reaktör

Sabit yatak reaktörde elde edilen biyokömürlerin yüzey alanı için varyans analizi (ANOVA) Çizelge 4.10’da verilmiştir. ANOVA tablosu incelendiğinde sabit yatak reaktörde elde edilen biyokömürlerin yüzey alanı değerleri için F ve P değerleri sırasıyla 8,27 ve 0,0014 olarak hesaplanmıştır. Regresyon modelinin güvenilir ve anlamlı olması için p değerinin 0,05’ten küçük olması gerekmektedir. 0,05’ten büyük olan parametrelerin biyokömürün yüzey alanı üzerinde etkisi yoktur ve anlamsız olarak kabul edilmiştir. Sabit yatak reaktörde ANOVA tablosunda yazılı olan A, B ve C sırasıyla reaksiyon sıcaklığını, ısıtma hızını ve reaksiyon süresini simgeler. Regresyon modeli için önemli bir faktör olan “Uyum eksikliği” değeri önemsiz anlamı taşımaktadır (Hossain ve ark., 2017). Sabit yatak reaktör içinde oluşturulan ANOVA tablosunda bu değer önemsiz anlamı taşıdığından model anlamlıdır.

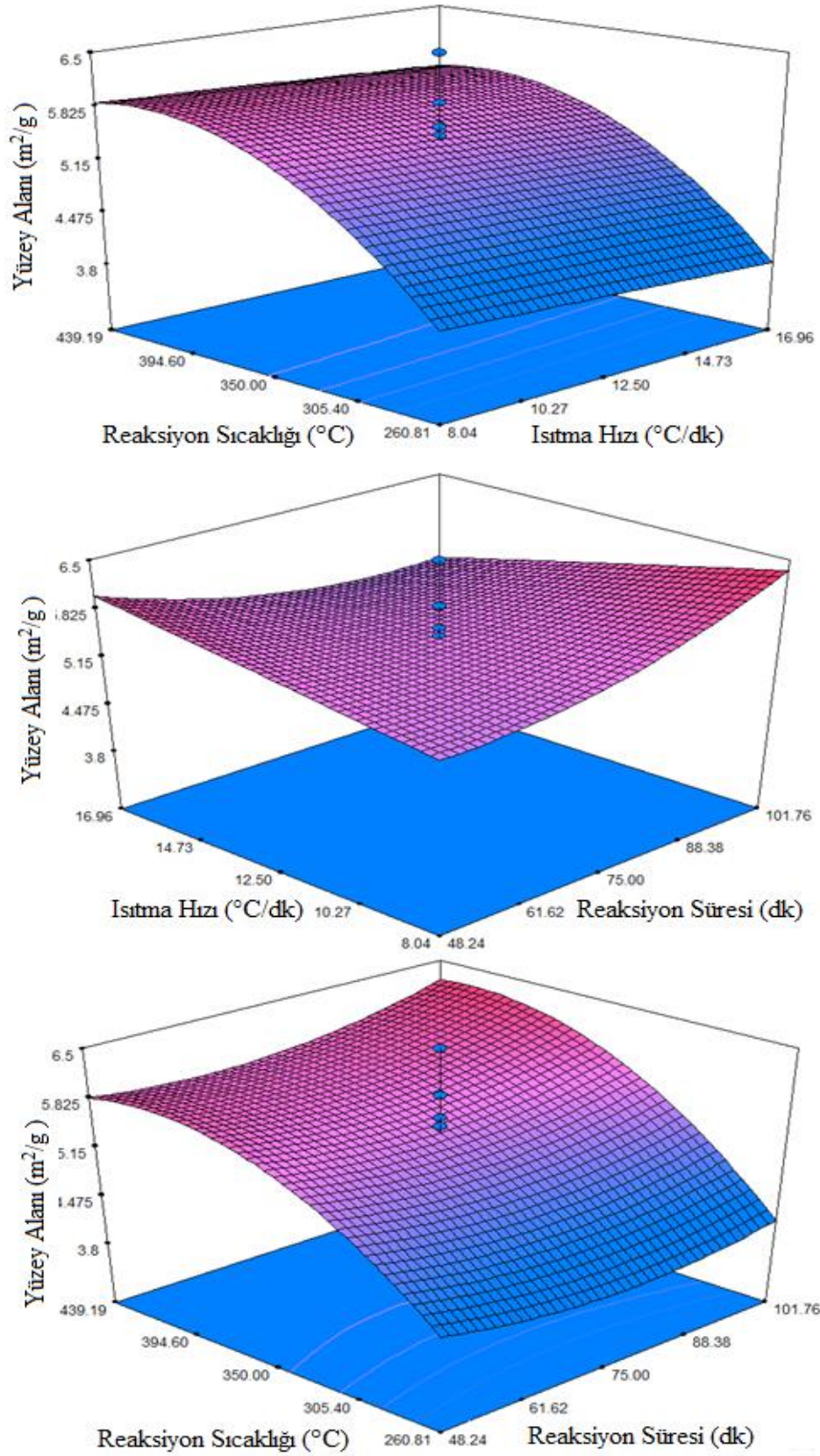
**Çizelge 4.10.** Önerilen quadratik modelin ANOVA tablosu

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	Anlamlılık
Model	21,01	9	2,33	8,27	0,0014	Anlamlı
A-Reaksiyon Sıcaklığı	11,68	1	11,68	41,37	<0,0001	
B-Isıtma Hızı	0,15	1	0,15	0,53	0,4824	
C-Reaksiyon Süresi	0,058	1	0,058	0,20	0,6614	
AB	0,000112	1	0,000125	0,00039	0,9845	
AC	0,12	1	0,12	0,43	0,5250	
BC	1,52	1	1,52	5,39	0,0426	
A <sup>2</sup>	5,94	1	5,94	21,04	0,0010	
B <sup>2</sup>	0,000046	1	0,0000461	0,00016	0,9685	
C <sup>2</sup>	0,11	1	0,97	3,44	0,0935	
Artık	4,15	10	0,41			
Uyum Eksikliği	0,73	5	0,15	0,35	0,8650	Anlamlı Değil
Hata	2,10	5	0,42			
Toplam	23,83	19				
Standart sapma		0,53			R <sup>2</sup>	0,8815
C.V %		10,15			Hesaplanan R <sup>2</sup>	0,7749

Çizelge 4.11. Model optimizasyonu

Optimize Edilmiş Proses Parametreleri			Cevap 2	
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Reaksiyon Süresi (dk)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g )	
438,18	6,66	114,82	Öngörülen 7,61	Deneysel 4,61

Regresyon katsayısı ve düzeltilmiş regresyon katsayısı değeri sırasıyla 0,8815 ve 0,7749 olarak verilmiştir. Her iki değerin birbirine yakın olması modelin istatistik olarak önemsiz terimler içermediği anlamına gelmektedir. Çizelge 4.10'daki veriler içinde korelasyon katsayısı değeri literatür ile uyumlu çıkmıştır.



Şekil 4.6. Yüzey alanı üzerine sıcaklık, ısıtma hızı ve reaksiyon süresinin etkisi

Reaksiyon süresi (75 dk) sabit noktada tutularak sıcaklığın ve ısıtma hızının, reaksiyon sıcaklığı (350 °C) sabit noktada tutularak ısıtma hızı ve sürenin, ısıtma hızı (12,5 °C/dk) sabit noktada tutularak sıcaklık ve sürenin sabit yatak reaktörde elde edilen biyokömürün yüzey alanı üzerine etkisini gösteren Yanıt Yüzey grafiği Şekil 4.6'da verilmektedir. Sabit yatak reaktörde elde edilen biyokömür yüzey alanının sıcaklığın artmasıyla birlikte azaldığı görülmektedir. Özellikle sıcaklık merkezde sabit tutulduğunda (350 °C) reaksiyon süresinin artmasıyla biyokömür yüzey alanının azaldığı, ısıtma hızının azalmasıyla birlikte biyokömür yüzey alanının arttığı fakat reaksiyon süresinden çok fazla etkilenmediği sonucuna varılmaktadır.

## 4.6. Optimum Koşulların Belirlenmesi

### 4.6.1. Akışkan yatak reaktör

Akışkan yatak reaktörde piroliz süreci için optimum koşul, Yüzey Yanıt Yöntemi ile Merkez Kompozit Tasarımı kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 3.2'de verilen aralık seviyeleri kullanılarak tasarım gerçekleştirilmiştir. Bağımsız değişkenler ve Cevap1 değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Farklı bağımsız değişken değerleri altında biyokömür yüzey alanı ( $m^2/g$ ) değerleri 0,98 ile 5,24 arasında değişiklik göstermiştir. Yüzey alanı (Cevap1) için varyans analizi (ANOVA) Çizelge 4.8'te verilmiştir. 0,05'ten küçük p değeri, regresyon modelinin anlamlı olduğunu gösterirken p değeri 0,05'ten büyük olan etkiler anlamsız olarak kabul edilmiştir. 2,37'lik "Uyum eksikliği" saf hataya göre anlamlı değildi ve modelin iyi bir performansı olduğunu göstermiştir. Elde edilen korelasyon katsayısının değeri ( $R^2 = 0,8717$ ) 0,8'den yüksekti, bu da deneyler arasında hesaplanan ve gözlemlenen sonuçlar arasında uyum olduğunu işaret etmiştir (Chen ve ark., 2018). 0,8'den büyük  $R^2$  değeri modelin uygulanabilirliğini desteklemektedir. Üç bağımsız değişkenin p değerleri karşılaştırıldığında sıcaklık ve ısıtma hızının yüzey alanı sonucunu etkileyen en önemli faktörler olarak görülmüştür. Regresyon analizi, tüm bağımsız değişkenler ve onların etkileşimleri dikkate alınarak yapılmıştır. Yüzey alanı (Cevap1) ve bağımsız değişkenler arasındaki ampirik ilişki aşağıdaki ikinci dereceden polinom eşitliği Eş. 4.1 ile ifade edilebilir:

$$\text{Yüzey alanı} = 1,92 + 1,15 \times A - 0,54 \times B + 0,14 \times C + 0,079 \times A \times B + 0,12 \times A \times C - 0,086 \times B \times C + 0,38 \times A^2 + 0,55 \times B^2 + 0,087 \times C^2 \quad (4.1)$$

A, B ve C sırasıyla sıcaklık (°C), ısıtma hızı (°C/dk) ve reaksiyon süresini (dk) göstermektedir. Bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimi anlamak için üç boyutlu (3D) grafikler çizilmiştir. Şekil 4.5'te görüleceği üzere biyokömürün yüzey alanı değerlerinin sıcaklıkla belirli bir noktaya kadar arttığı bir noktadan sonra azaldığı görülmüştür. En düşük ısıtma hızında yüzey alanı maksimum değere ulaşmıştır. Deneysel sonuçlar, yüzey alanı üzerine reaksiyon süresinin ikincil önemli parametre olduğunu gösterirken sıcaklığın ve ısıtma hızının ana faktörler olduğunu göstermiştir. Çünkü, düşük ısıtma hızı ve yüksek sıcaklık biyokömür yüzey alanı değerlerinin artmasına sebep olmuştur. Bağımsız değişkenlerden bir diğeri olan reaksiyon süresinin yüzey alanını önemli derecede etkilemediği, hemen hemen aynı değerlerde seyrettiği gözlemlenmiştir. Yüzey alanı değerini en üst düzeye çıkarmak için kararsızlık değeri kullanılmıştır. Optimum koşul için bağımsız değişkenler (sıcaklık, ısıtma hızı ve reaksiyon süresi) Çizelge 3.2'de verilen aralıkta seçilmiştir. Yüzey alanı maksimum olarak seçilmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucu yüksek oranda yüzey alanı eldesi için sıcaklık, ısıtma hızı ve reaksiyon süresi sırasıyla 400 °C, 6 °C/dk ve 110 dk olması gerektiği belirlenmiştir. Bununla birlikte akışkan yatak reaktörde optimum koşullarda üretilen biyokömürün verimi %46,16 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.6.2. Sabit yatak reaktör

Sabit yatak reaktörde de akışkan yatak reaktörde olduğu gibi piroliz boyunca optimum koşulun belirlenmesinde Yüzey Yanıt Yöntemi ile Merkezi Kompozit Tasarımı kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler (reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve reaksiyon süresi) ve Cevap 2 değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Farklı bağımsız değişken değerleri altında biyokömür yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g) değerleri 1,73 ile 6,88 arasında değişiklik göstermiştir. Yüzey alanı (Cevap 2) için varyans analizi (ANOVA) Çizelge 4.10'da verilmiştir. 0,35'lik "Uyum eksikliği" saf hataya göre anlamlı olmadığını ve modelin iyi bir performansı olduğunu göstermiştir. P değerinin 0,0014 olması modelin anlamlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca, elde edilen

korelasyon katsayısının değerinin 0,8'den yüksek olması, bu tez çalışmasında yapılan deneyler arasında hesaplanan ve gözlemlenen sonuçlar arasında uyum olduğuna işaret etmiştir (Chen ve ark, 2018). 0,8'den büyük  $R^2$  değeri modelin uygulanabilirliğini desteklemektedir. Üç bağımsız değişkenin p değerleri karşılaştırıldığında reaksiyon sıcaklığının yüzey alanı sonucunu etkileyen en önemli faktör olduğu görülmüştür. Buna ek olarak ısıtma hızında yüzey alanı üzerinde etkisinin az da olsa var olduğunu söyleyebiliriz. Regresyon analizi, tüm bağımsız değişkenler ve onların etkileşimleri dikkate alınarak yapılmıştır. Yüzey alanı (Cevap 2) ve bağımsız değişkenler arasındaki ampirik ilişki aşağıdaki ikinci dereceden polinom eşitliği Eş. 4.2 ile ifade edilebilir:

$$\text{Yüzey alanı} = 5,50 + 0,92 \times A - 0,10 \times B + 0,065 \times C + 0,00375 \times A \times B + 0,12 \times A \times C - 0,44 \times B \times C - 0,64 \times A^2 + 0,0056 \times B^2 + 0,26 \times C^2 \quad (4.2)$$

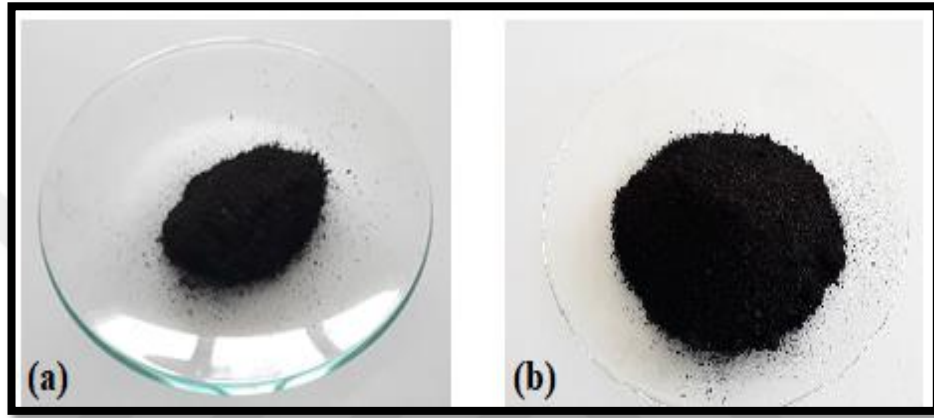
Deneysel sonuçlar, yüzey alanı üzerine ısıtma hızı ve reaksiyon süresinin ikincil önemli parametre olduğunu gösterirken reaksiyon sıcaklığının ürün üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklık ve düşük ısıtma hızı biyokömür yüzey alanı değerlerinin artmasına sebep olmuştur. Bağımsız değişkenlerden bir diğeri olan reaksiyon süresi yüzey alanı üzerinde önemli derecede etkiye sahip değildir. Optimum koşul için bağımsız değişkenler (sıcaklık, ısıtma hızı ve reaksiyon süresi) izelge 3.2'de verilen aralıkta seçilmiştir. Yüzey alanı maksimum olacak şekilde, optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar yüksek oranda yüzey alanı eldesi için sıcaklık, ısıtma hızı ve reaksiyon süresinin sırasıyla 440 °C, 6 °C/dk ve 115 dk olması gerektiği göstermiştir. Bununla birlikte sabit yatak reaktörde optimum koşullarda üretilen biyokömürün verimi %43,11 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.7. Biyokömür Ürünlerinin Karakterizasyonu

Biyokömür, farklı biyokütle türlerinin termokimyasal dönüşümü sonrasında oluşan katı madde olarak tanımlanır. Biyokömür ucuz ve çevre dostu olduğundan adsorban, toprak düzenleyici, enerji üretimi gibi farklı uygulama alanlarında kullanılabilir. Biyokömürler geniş spesifik yüzey alanı, gözenekli yapısı, yüzey fonksiyonel grupları ve yüksek miktarda metal bileşimine sahiptirler (Cha ve



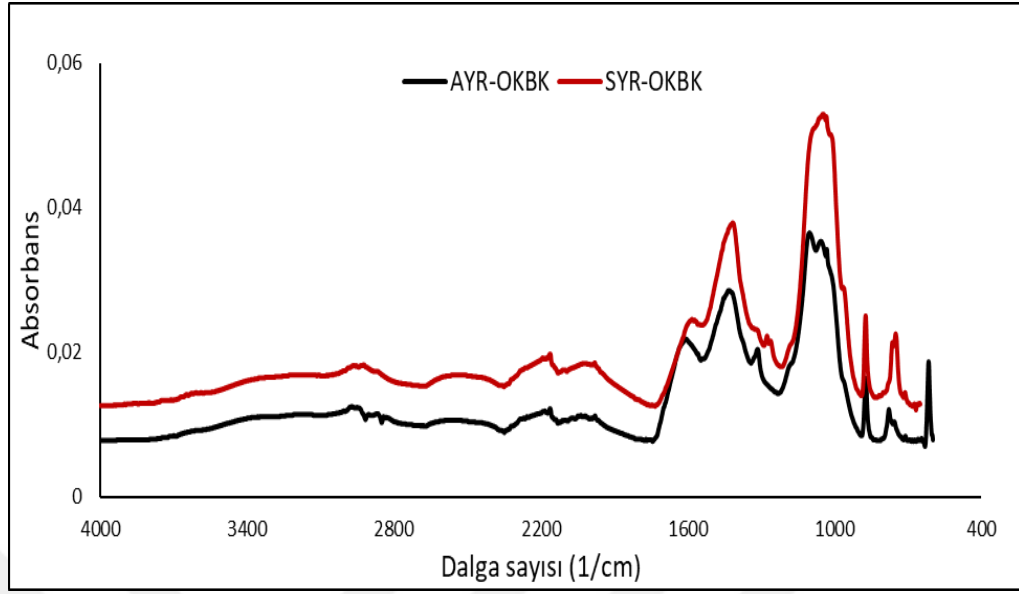
ark., 2016). Tavuk çiftliği atıklarının optimum koşullar altında akışkan ve sabit yatak reaktörde pirolizi sonucu oluşan biyokömür ürününün görünümü Resim 4.1’de gösterilmektedir. Biyokömür ürünlerinin karakterizasyonu için Fourier Dönüştürülmü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımı Spektroskopisi) ve Brunauer, Emmet ve Teller (BET) gibi analiz yöntemleri kullanılmıştır.



**Resim 4.1.** Akışkan (a) ve sabit (b) yatak reaktörde üretilen biyokömürlerin görünümü

#### 4.7.1. FTIR analizi

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen biyokömür ürünlerinin yapısındaki fonksiyonel grupları belirleyebilmek için FTIR spektrumu çekilmiş ve Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Piklere karşılık gelen fonksiyonel gruplar ise literatürden araştırılarak, Çizelge 4.12’de sunulmuştur. Akışkan yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen biyokömür “AYR-OKBK” olarak adlandırılmıştır. Sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen biyokömür ise “SYR-OKBK” olarak isimlendirilmiştir.



**Şekil 4.7.** Biyokömür ürünlerinin FTIR spektrumları

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında piroliz sonucu elde edilen katı ürünlerin FTIR spektrumları incelendiğinde,  $2200\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen bantlar Si-O, Si-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu görülen zirveler reaktörde kalan katı ürün ve küçük kum parçacıklarının kül içeriğinden kaynaklanabilir. Her iki spektrumda da karbonil (C=O) asimetrik gerilme titreşimine ait pik  $1600\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. C=O gerilmesi sabit yatak reaktörde elde edilen biyokömürde daha şiddetli olarak görülmektedir. Bu pikler yapıda asit, aldehit ve keton gruplu bileşiklerin var olduğunu göstermektedir.

$2960\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler alifatik hidrokarbonlardan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleridir. Bu pikler akışkan yatak reaktörde elde edilen biyokömür ürününde daha keskin olarak görülmektedir. Her iki spektrumda  $1460\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik ise alifatik hidrokarbonlara ait C-H eğilme titreşimi olup C-H gerilmelerinin varlığını kanıtlamaktadır.  $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O, C-N ve C-C gerilme titreşimlerine ait olan şiddetli bantlar gözlenmektedir. Bu gerilme titreşimlerinin alkol ve eter gibi bileşiklerden kaynaklandığı söylenebilir (Ceylan ve Goldfarb, 2015; Liu ve ark., 2015; Niu ve ark., 2016; Odeh, 2015; Plis ve ark., 2015).

**Çizelge 4.12.** Biyokömür ürünlerinin FTIR analiz sonuçları

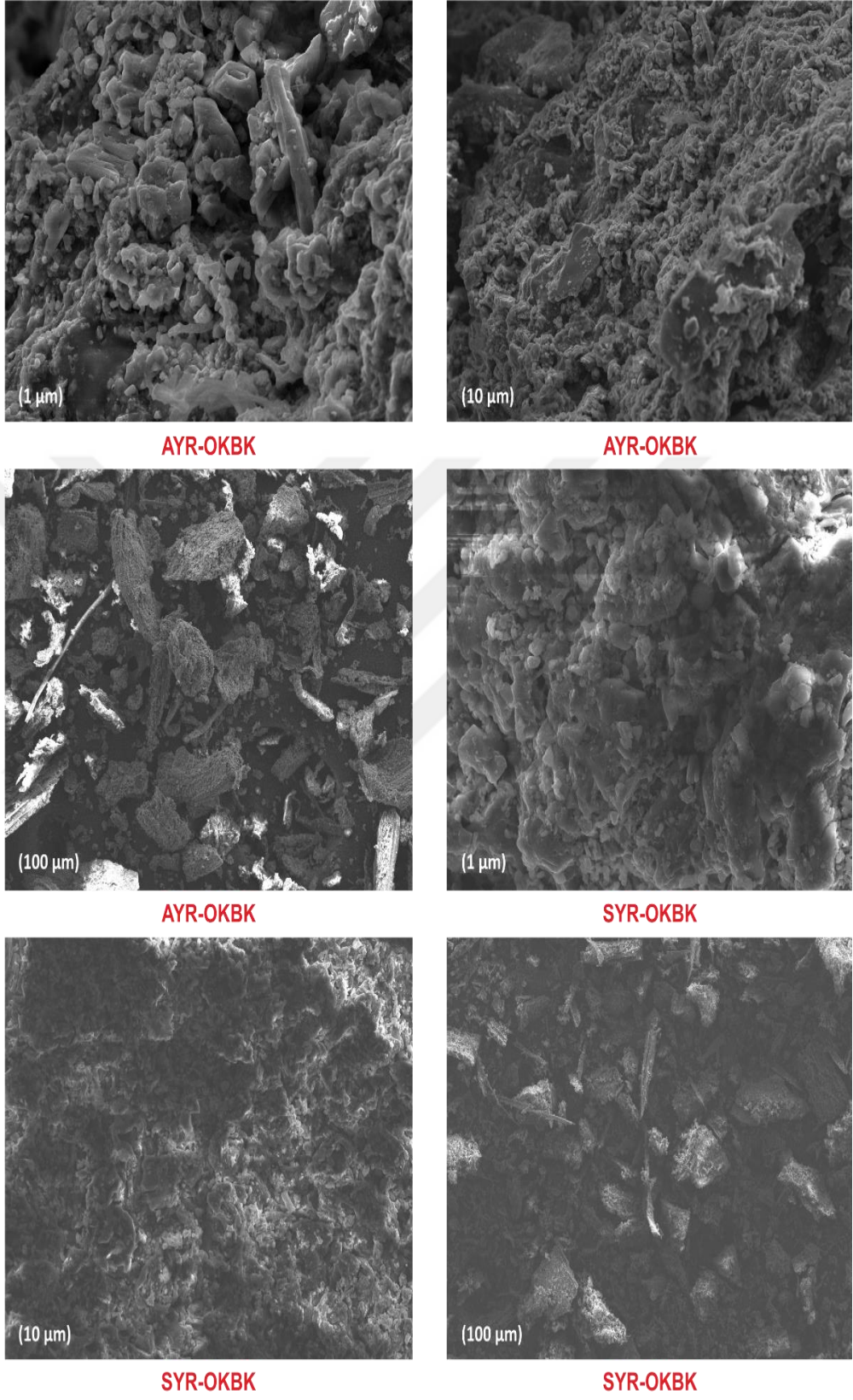
Fonksiyonel grup	Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Türler
<i>AYR-OKBK</i>		
C-H gerilme	2938	Alifatik hidrokarbon
C=O gerilme	1650	Aldehit, keton, asit
C-H eğilme	1460	Alifatik hidrokarbon
C-C, C-O, C-N gerilme	1264	Fenol, yağ, eter, alkol
SiO-Si-H	2200	-
<i>SYR-OKBK</i>		
C-H gerilme	2856	Alifatik hidrokarbon
C=O gerilme	1561	Aldehit, keton, asit
C-H eğilme	1410	Alifatik hidrokarbon
C-C, C-O, C-N gerilme	1280	Fenol, yağ, eter, alkol
SiO-Si-H	2159	-

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen biyokömür ürünlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, oksijen içeren fonksiyonel gruplarca (C=O ve C-O) zengin olduğu görülmektedir. Literatürde biyokömür ürünlerinin oksijence zengin fonksiyonel gruplar içerdiği bildirilmiştir. Bu nedenle fonksiyonel gruplarca zengin olan biyokömür ürünleri adsorpsiyon çalışmalarında tercih edilmiş ve adsorpsiyon kapasitelerini artırmak için asit ve baz ile aktive edilmiştir. Biyokömürlerin adsorpsiyon kapasitelerinin çok yönlü olması yüzey alanı özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Biyokömürler çevre kirletici maddeleri adsorbe etme özelliği sayesinde son yıllarda oldukça tercih edilmektedir ve bu konu ile ilgili bir çok çalışma bulunmaktadır (Kambo ve Dutta, 2015). Bu açıdan bakıldığında biyokömürler etkin yüzey alanına sahip olması ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sayesinde potansiyel adsorban ürünü olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle bu doktora tez çalışmasında akışkan ve sabit yatak reaktörden elde edilen biyokömür ürünleri hem sucul ortamdaki çeşitli organik kirleticiler (metilen mavisi) için hem de atmosferdeki çevre kirletici maddeler (CO<sub>2</sub>) için adsorban materyali olarak kullanılmıştır. Ayrıca biyokömür ürünlerinin

adsorpsiyon kapasitelerini daha da arttırmak için aktivasyon işlemi yapılmıştır. Ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin CO<sub>2</sub> tutma ve metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri sonraki bölümlerde daha detaylı olarak açıklanmıştır.

#### 4.7.2. SEM-EDS analizi

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen biyokömür ürünlerinin yüzey morfolojisini ve gözeneklerindeki yapısal farklılıklarını belirlemek amacıyla SEM analizi içerdiği element bileşimini belirlemek amacıyla da EDS analizi yapılmıştır. SEM analizi biyokömür ürünlerinin genel gözenek yapıları ve boyut dağılımları hakkında bilgi vermiştir. EDS analizi sayesinde ise biyokömür ürünlerinin bileşimi tanımlanmıştır. Biyokömür ürünlerinin SEM görüntüleri 1, 10 ve 100 µm, olarak gösterilmiştir. EDS analizi ile biyokömür ürünün içerdiği bileşimlerin yüzdeleri belirlenmiştir. Biyokömür ürünlerine ait SEM görüntüleri ve EDS sonuçları sırasıyla Resim 4.2 ve Çizelge 4.13'te sunulmuştur. Akışkan yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen biyokömürün SEM görüntüleri incelendiğinde, daha çok lifli ve az da olsa gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Sabit yatak reaktörden elde edilen biyokömürün ise lifli bir yapıya sahip olmasının yanı sıra daha oval ve küresel bir yapıyla birlikte neredeyse yapıda hiç gözenek bulunmadığını söyleyebiliriz. AYR-OKBK ürününün diğer ürüne kıyasla (SYR-OKBK) gözeneklerinin az daha büyük ve daha fazla olduğu aşıkardır. Bu da ürünün daha elverişli bir gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Biyokömürün gözenekli bir yapıya sahip olması adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak tercih edilmesine olanak sağlayabilir. Yüzey alanı ve gözeneklilikteki artışın, adsorbanların adsorpsiyon performansını arttırdığı bilinmektedir. Özellikle son yıllarda tavuk çiftliği atıklarından üretilen biyokömürlerin gözenekli yapıya sahip olduğu ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanıldığı bildirilmiştir (Thang ve ark., 2019).



**Resim 4.2.** Biyokömür ürünlerine ait SEM görüntüleri

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen biyokömür ürünlerinin EDS analizlerine bakıldığında birçok farklı element türüne rastlanmıştır. Biyokömürlerin bir çok uygulama alanları (adsorban, toprak düzenleyici, katalizör vb) vardır. Biyokömürlerin uygulama potansiyelini belirlemede yüzey alanı ve içerdiği bileşen miktarı oldukça önem arz etmektedir.

**Çizelge 4.13.** Biyokömür ürünlerinin EDS analiz verileri

Elementler	Örnekler	
	AYR-OKBK	SYR-OKBK
C	54,27	23,92
O	24,08	49,21
Na	1,81	0,19
Mg	0,91	0,45
Al	0,10	
Si	0,31	0,12
P	1,51	0,21
S	1,38	0,10
Cl	3,76	
K	9,34	0,32
Ca	2,29	25,47
Fe	0,24	
Toplam	100	100

Tavuk çiftliği atığının akışkan yatak reaktörde optimum koşullar altında pirolizi sonucu oluşan biyokömür ürününün EDS analiz sonuçları dikkate alındığında K, C, Ca bileşenleri açısından zengin olduğu görülmektedir. Diğer yandan SYR-OKBK ürününün özellikle C ve Ca açısından oldukça zengin olduğu açıktır. Çünkü tavuk çiftliği atıklarının içerisinde bulunan tavuk yemi Ca ve K içermektedir (Pan ve ark., 2019). Ayrıca, SYR-OKBK ürünü, AYR-OKBK ürünü ile kıyaslandığında C elementini daha düşük, Ca elementini ise daha yüksek miktarda içerdiği görülmektedir. Literatürdeki bildirilen biyokömürlerin içerdiği element yüzdeleri dikkate alındığında bu durumun reaktör türlerinden kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü reaksiyon sıcaklığının artmasıyla birlikte gübre atıklarından elde edilen biyokömürlerin yapısındaki C içeriğinin azaldığı bildirilmiştir (Pan ve ark., 2019).

Literatürde tavuk çiftliği atığından elde edilen biyokömür ürünlerinin yüksek miktarda Ca, K, C ve P içerdiği bildirilmiştir (Jung ve ark., 2017). Örneğin, Cely ve ark. (2015) tarafından yapılan bir başka çalışmada tavuk çiftliği atıklarının 300 ve 500 °C’de pirolizi sonucu elde edilen biyokömürlerin yapısında K, Na ve Mg elementlerine rastlanmıştır. Bir başka çalışmada ise tavuk çiftliği atıklarının auger (burgu) yatak reaktörde 600 °C’de pirolizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen biyokömür ürününün Ca, K, C ve P elementleri açısından zengin olduğu bildirilmiştir (Harun, 2019). Literatürdeki sonuçlar ışığında bu çalışmada üretilen biyokömürlerin içeriğindeki bileşenlerin literatürle uyumlu olduğu söylenebilir.

#### 4.7.3. BET analizi

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen biyokömür ürünlerinin yüzey özellikleri hakkında bilgi edinebilmek amacıyla BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacim değerleri belirlenmiş ve Çizelge 4.14’te verilmiştir.

**Çizelge 4.14.** Biyokömür ürünlerinin yüzey özellikleri

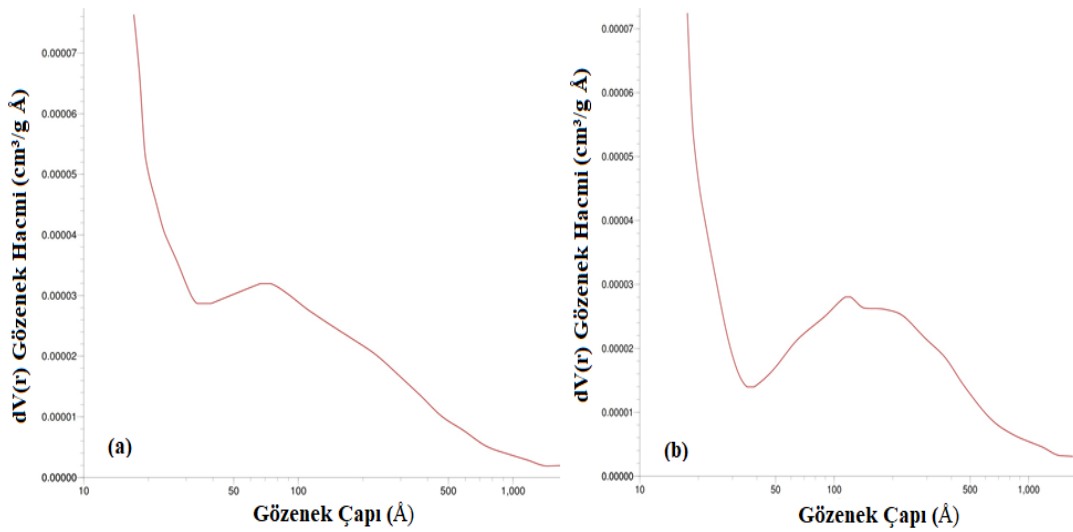
Örnek	BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mikro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
AYR-OKBK	4,38	0,009
SYR-OKBK	4,61	0,010

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen biyokömür ürünlerinin BET yüzey alanı değerleri sırasıyla 4,38 ve 4,61 olarak ölçülmüştür. Bu değerler literatürde bildirilen diğer tavuk çiftliği biyokömürlerin yüzey alanı sonuçlarına göre kıyaslanmış ve Çizelge 4.15’te sunulmuştur. Yapılan çalışmalara baktığımızda tavuk çiftliği atıklarından elde edilen biyokömürlerin yüzey alanı değerlerinin birbirleriyle benzer olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 4.15. TÇA'dan elde edilen biyokömürlerin yüzey özelliklerinin kıyası

Biyokütle	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Reaksiyon Süresi (dk)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mikro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Referans
	400	5	110	4,38	0,009	Bu çalışma
	440	6	115	4,61	0,01	Bu çalışma
TÇA	350	10	60	5,54	0,043	Jung ve ark., 2017
	550	-	120	6	-	Pan ve ark., 2019
	700	10	-	3,37	0,009	Kwon ve ark., 2019

Biyokömürlerin yüzey alanlarının düşük olması özellikle adsorpsiyon çalışmaları için istenilmeyen bir durumdur. Genellikle piroliz sıcaklığı arttıkça biyokömür yüzey alanı da artmaktadır. Fakat büyük yüzey alanı biyokömürün iyi bir adsorban özelliklerine sahip olduğunu göstermez (Liu ve ark., 2018). Bu nedenle bu doktora tez çalışmasında biyokömürler aktive dilerek yapısındaki fonksiyonel gruplarının artırılması amaçlanmıştır.



Şekil 4.8. AYR-OKBK (a) SYR-OKBK (b) ürünleri için gözenek çap dağılımları

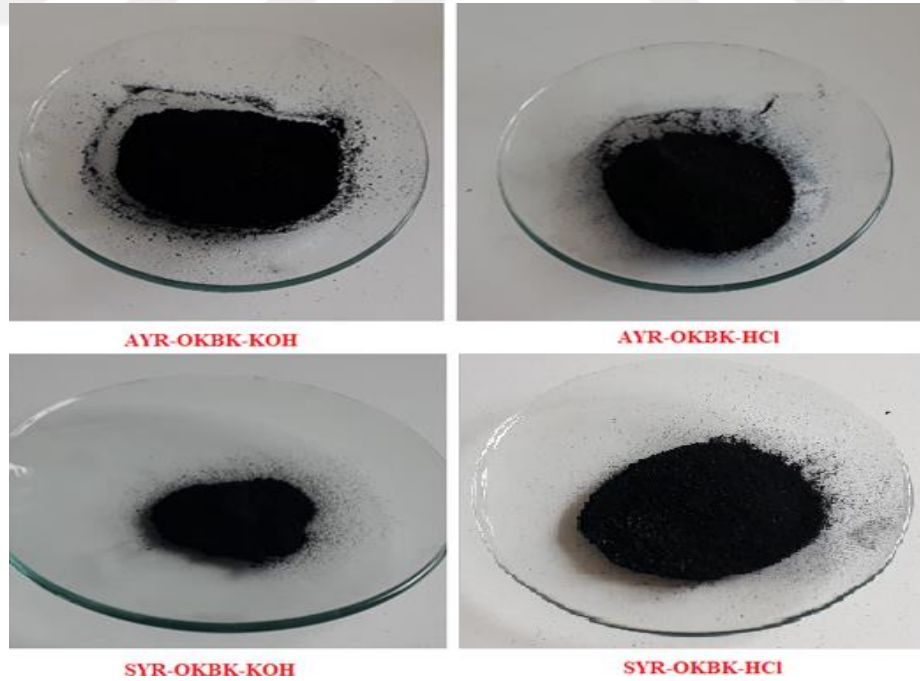


AYR-OKBK ve SYR-OKBK ürünlerinin gözenek çap dağılım grafikleri Şekil 4.8’de verilmektedir. Grafikler incelendiğinde hem Ayr-OKBK hem de SYR-OKBK biyokömür ürünlerinin makro ( $\text{çap} > 250 \text{ \AA}$ ) ve mezo ( $1 < \text{çap} < 250 \text{ \AA}$ ) gözenekli yapılardan oluştuğu görülmektedir. SYR-OKBK ürününe ait grafik incelendiğinde, yapıda çift dağılımlı gözenekliliğin olduğunu gözlemleyebiliriz. Her iki biyokömürün gözenek hacmi makro gözenek bölgesinde maksimuma ulaşmıştır.

#### **4.8. Aktifleştirilmiş Biyokömür Ürünlerinin Karakterizasyonu**

Aktifleştirilmiş biyokömürler geniş yüzey alanı ve gözenekleri sayesinde çeşitli uygulamalar için yaygın olarak kullanılan ve karbon içeren malzemelerdir. Son yıllarda, birçok biyokütle kaynağını kullanarak oksijensiz ortamda piroliz, hidrotermal karbonizasyon, flaş karbonizasyonu ve gazlaştırma gibi termokimyasal işlemler ile biyokömür üretimi oldukça dikkat çekmektedir. Elde edilen biyokömür genellikle gözenekli bir yapıya sahiptir. Isıl işlemler sonucunda biyokütle, nemini ve uçucu madde içeriğini kaybeder fakat yüzey fonksiyonel gruplarını ve mineral bileşenlerini korur. Bu elverişli özellikler biyokömürü alternatif bir karbon materyali olarak kullanılmasına imkan verir. Fakat aktifleştirilmemiş ham biyokömürün  $\text{CO}_2$  ve enerji depolama performansı düşüktür. Aynı zamanda çeşitli organik kirleticileri adsorbe etme konusunda sınırlı yeteneğe sahiptir. Bu nedenle biyokömürlerin çeşitli alanlarda uygulamalarını sürdürebilmek için fiziksel veya kimyasal aktivasyon işleminden geçirilmesi gerekmektedir. Aktifleştirilmiş biyokömürler birçok alanda mükemmel uygulama potansiyeli olan, düşük maliyetli ve çevre dostu bir malzemedir. Geleneksel aktif karbon ile karşılaştırıldığında, aktifleştirilmiş biyokömürün temel avantajı, çoğunlukla tarımsal biyokütleden veya katı atıktan elde edilmesi ikinci avantajı ise bol ve düşük maliyetli olmasıdır (Tan ve ark., 2017). Literatürden yola çıkarak bu tez çalışmasında tavuk çiftliği atıklarının optimum koşullar altında akışkan ve sabit yatak reaktörde pirolizi sonucu oluşan biyokömür ürünleri KOH ve HCl ile aktive edilmiştir. Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin görünümü Resim 4.3’te gösterilmektedir. Elde edilen bu aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımı Spektroskopisi) ve BET

(Brunauer, Emmet ve Teller) gibi analiz teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Bu kapsamda akışkan yatak reaktörden elde edilen ve aynı zamanda KOH ve HCl ile aktifleştirilen biyokömür ürünlerinin verimi sırasıyla %46,42 ve %38,80 olarak hesaplanırken sabit yatak reaktörden elde edilen KOH ve HCl ile aktifleştirilen biyokömür ürünlerinin verimi ise sırasıyla %41,40 ve %35,92 olarak hesaplanmıştır. Biyokütle kaynağı olarak kullanılan tavuk çiftliği atıklarının pirolizi sonucu elde edilen biyokömür ürünü için literatürde sınırlı sayıda bulunan çalışmalar incelendiğinde, 300–800 °C’lik geniş bir piroliz sıcaklığı aralığında %32-54 arasında değişen verim değerlerine ulaşıldığı görülmüştür (Mau ve Gross, 2018). Mevcut sonuçlar dikkate alındığında bu tez çalışmasındaki hesaplanan biyokömürlerin verim değerlerinin literatürdeki diğer biyokömürlerin verim değerleri ile uyduğu gözlenmektedir. Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen ve KOH ile aktifleştirilen biyokömür ürünleri sırasıyla “AYR-OKBK-KOH” ve “SYR-OKBK-KOH” olarak adlandırılırken HCl ile aktifleştirilen biyokömür ürünleri ise “AYR-OKBK-HCl” ve “SYR-OKBK-HCl” olarak adlandırılmıştır.

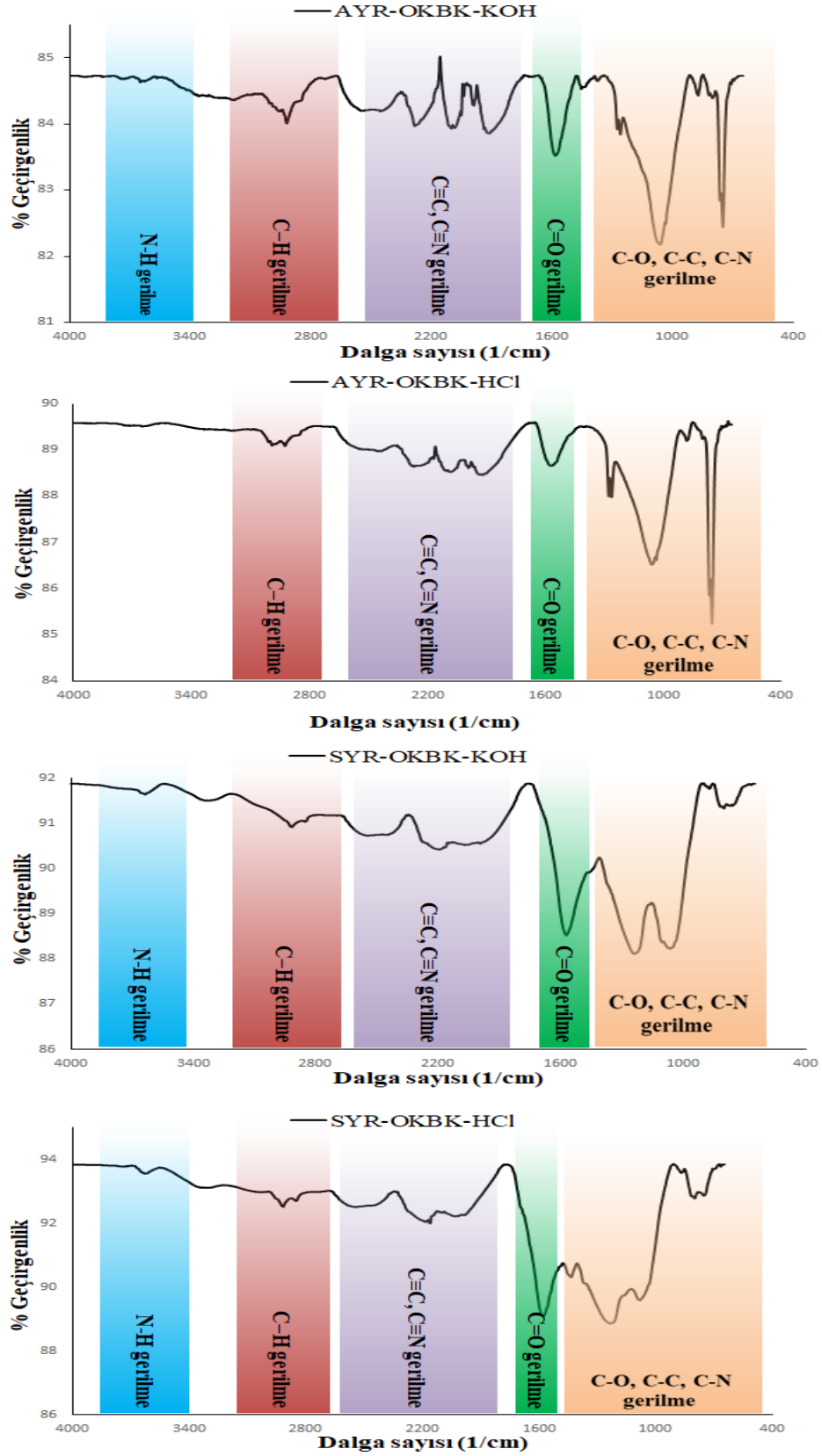


**Resim 4.3.** Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin görünümü

#### 4.8.1. FTIR analizi

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen KOH ve HCl ile aktive edilen biyokömür ürünlerinin yapısındaki fonksiyonel grupları belirleyebilmek için FTIR spektrumları çekilmiş ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Piklere karşılık gelen fonksiyonel gruplar ise literatürden araştırılarak, Çizelge 4.16'da sunulmuştur.

Akışkan yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen ve KOH ile aktifleştirilen biyokömür ürününün FTIR spektrumu incelendiğinde,  $2260\text{ cm}^{-1}$  gözlenen bantlar  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$  gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Spektrumda  $\text{C}=\text{O}$  asimetrik gerilme titreşimine ait olan pik  $1610\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Bu pik biyokömürün yapısında asit, aldehit ve keton gruplu bileşiklerin varlığını göstermektedir.  $2960\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler alifatik hidrokarbonlardan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleridir.  $3500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, amin gruplu bileşiklerden kaynaklı N-H gerilme titreşimleridir. Akışkan yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen ve HCl ile aktifleştirilen ürünün FTIR spektrumu incelendiğinde, AYR-OKBK-KOH'de olduğu gibi  $2260\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$  gerilme titreşimleri görülmektedir. Spektrumda  $\text{C}=\text{O}$  asimetrik gerilme titreşim piki  $1600\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Bu pik yapıda asit, aldehit ve keton gruplu bileşiklerin olduğunu göstermektedir. Ayrıca,  $\text{C}=\text{O}$  gerilmesi AYR-OKBK-KOH'de daha şiddetli olarak görülmektedir. Akışkan yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen ve KOH ile aktifleştirilen biyokömür ürününün FTIR spektrumu incelendiğinde,  $2960\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik hidrokarbonlardan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri gözlenmektedir. Spektrumda  $\text{C}=\text{O}$  asimetrik gerilme titreşimine ait olan pik  $1620\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Sabit yatak reaktör kullanılmasıyla birlikte  $\text{C}=\text{O}$  gerilmesi daha da şiddetlenmiştir. AYR-OKBK-KOH ve AYR-OKBK-HCl ürünlerinde olduğu gibi  $2260\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$  gerilme titreşimleri az da olsa görülmektedir. Tüm piklerde yaklaşık  $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O, C-N ve C-C gerilme titreşimlerine ait olan şiddetli bantlar gözlenmektedir. Bu gerilme titreşimlerinin alkol ve eter gibi bileşiklerden kaynaklandığı söylenebilir. SYR-OKBK-KOH ve SYR-OKBK-HCl'nin spekturumlarında  $3500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, amin gruplu bileşiklerden kaynaklı N-H gerilme titreşimidir (Ceylan ve Goldfarb, 2015; Liu ve ark., 2015; Niu ve ark., 2016; Odeh, 2015).



Şekil 4.9. Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin FTIR spektrumları

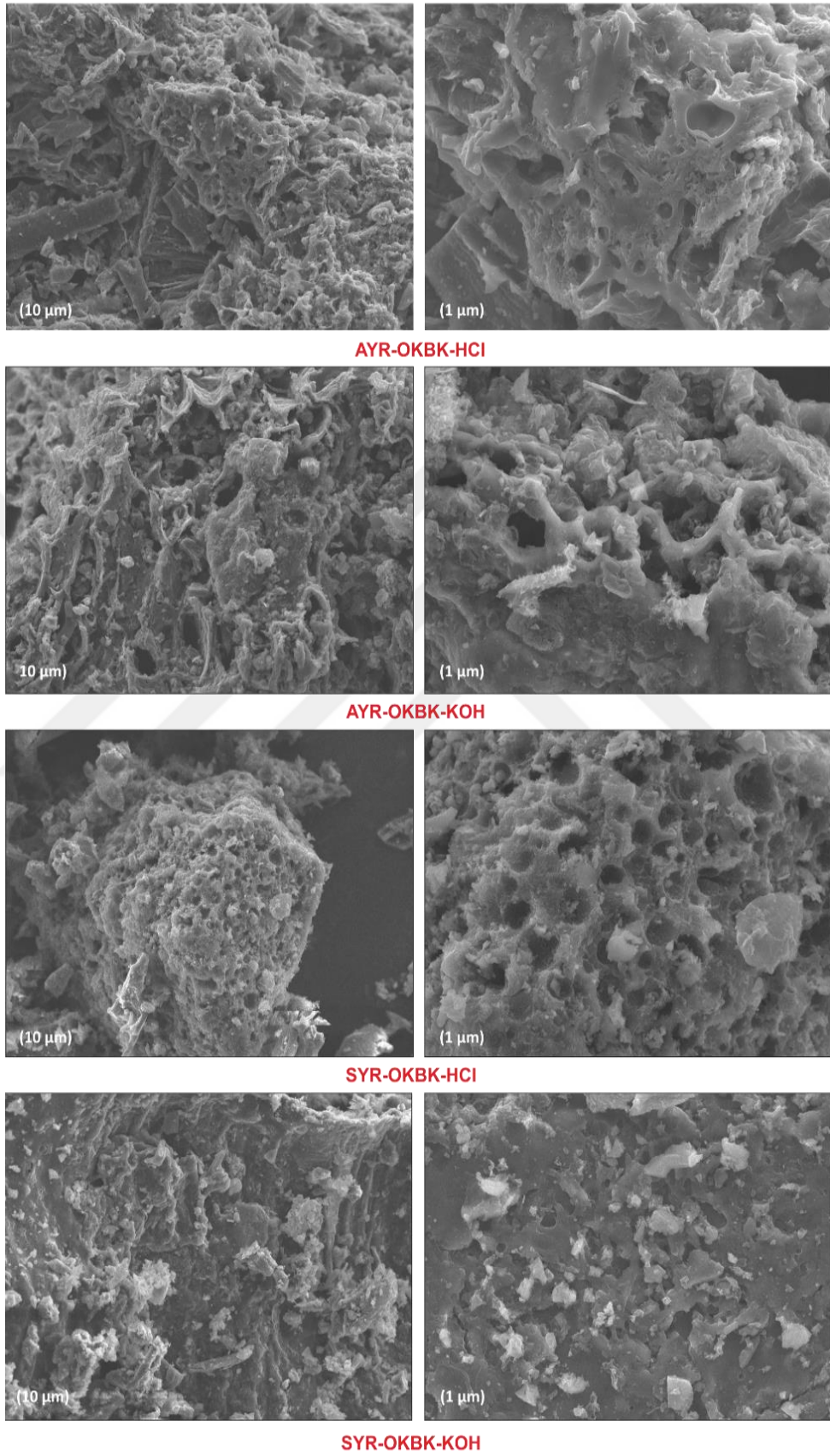
Son zamanlarda fonksiyonel grup içeren biyokömür ürünleri aktif karbonlara göre daha çok tercih edilmektedir. Yukarıda sözü edilen bütün biyokömürler fonksiyonel grup içermesinden dolayı pahalı olan aktif karbonlar yerine farklı uygulama alanlarında (organik gübre, adsorpsiyon ve enerji depolama vb.) tercih edilebilir. Biyokömür ürünleri zenginleştirilmiş oksijen içeren fonksiyonel gruplar bulundurması (C=O, C-O) nedeniyle adsorpsiyon kabiliyetine sahiptir. Özellikle aktifleştirme sonucu elde edilen biyokömür ürünleri yapısında oksijence zengin fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu nedenle bu biyokömür ürünleri literatürde adsorban olarak kullanılmaktadır (Akgül, 2017).

**Çizelge 4.16.** Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin FTIR analiz sonuçları

Fonksiyonel grup	Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Türler
<i>AYR-OKBK-KOH</i>		
N-H gerilme	3500-3700	Amin
C-H gerilme	3040-2988	Alifatik ve aromatik hidrokarbon
C=O gerilme	1600	Aldehit, keton, asit
C-C, C-O, C-N gerilme	1000-1500	Fenol, yağ, eter, alkol
<i>AYR-OKBK-HCl</i>		
C-H gerilme	3010-2988	Alifatik hidrokarbon
C=O gerilme	1605	Aldehit, keton, asit
C-C, C-O, C-N gerilme	1000-1500	Fenol, yağ, eter, alkol
<i>SYR-OKBK-KOH</i>		
N-H gerilme	3500-3700	Amin
C-H gerilme	2960-2870	Alifatik hidrokarbon
C=O gerilme	1600	Aldehit, keton, asit
C-C, C-O, C-N gerilme	1000-1500	Fenol, yağ, eter, alkol
<i>SYR-OKBK-HCl</i>		
N-H gerilme	3500-3700	Amin
C-H gerilme	3010-2988	Alifatik hidrokarbon
C=O gerilme	1600	Aldehit, keton, asit
C-C, C-O, C-N gerilme	1264	Fenol, yağ, eter, alkol

#### 4.8.2. SEM-EDS analizi

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen, HCl ve KOH ile aktifleştirilen biyokömür ürünlerinin SEM analiz sonuçları Resim 4.4'te gösterilmektedir. Akışkan ve sabit yatak reaktörden elde edilen biyokömür ürünleri asit (HCl) ve baz (KOH) ile aktive edilmiştir. Asit ve baz ile aktivasyon işlemi biyokömürlerin yüzey alanını genişletmek ve gözenekleri artırmak için yapılmıştır. SEM analizinden de anlaşılacağı üzere görüntüler 1 ve 10 µm olarak kaydedilmiştir. Akışkan yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen ve aktifleştirilen biyokömürlerin SEM görüntülerine baktığımızda iki ürünün de gözenekli bir yapıya sahip olduğunu görebiliriz. Fakat "AYR-OKBK-KOH" ürünü "AYR-OKBK-HCl" ürününe kıyasla daha büyük gözeneklere sahip bir yapıdan oluşmaktadır. AYR-OKBK-HCl ürününün gözenek yapıları oval ve düzensizdir. Sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen ve aktifleştirilen biyokömür ürünlerinin SEM görüntülerini incelediğimizde, SYR-OKBK-HCl ürününün gözenekli yapıya sahip olduğunu görebiliriz. SYR-OKBK-KOH ürünü daha lifli bir yapıya sahip olmakla beraber gözenek boyutu diğer ürünlere kıyasla daha küçüktür. AYR-OKBK-KOH ürününün SYR-OKBK-KOH ürününe kıyasla daha büyük gözenek boyutuna sahip olduğunu görmekteyiz. Bu durumun reaktör farklılığından ve proses parametrelerinden (reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı vb) kaynaklandığını söyleyebiliriz. Aynı durum SYR-OKBK-HCl ve AYR-OKBK-HCl ürünleri için de geçerlidir. AYR-OKBK-HCl ürünü diğer ürüne kıyasla daha düzenli ve daha fazla miktarda gözenek boyutuna sahip bir yapı sergiler. Yüzey alanı, yüzey kimyası ve fonksiyonel gruplar adsorbanlar ve adsorbatlar arasındaki ilişkiyi etkileyen en önemli faktörlerdir (Liu ve ark., 2018). Ürünler arasında en düzenli gözenek yapısına sahip olan ürün SYR-OKBK-HCl ürünü iken en büyük gözenek boyutuna sahip olan ürün ise AYR-OKBK-KOH'dir.



**Resim 4.4.** Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin SEM görüntüsü

**Çizelge 4.17.** Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin EDS analiz sonuçları

Elementler	Örnekler	
	AYR-OKBK	SYR-OKBK
C	54,27	23,92
O	24,08	49,21
Na	1,81	0,19
Mg	0,91	0,45
Al	0,1	
Si	0,31	0,12
P	1,51	0,21
S	1,38	0,1
Cl	3,76	
K	9,34	0,32
Ca	2,29	25,47
Fe	0,24	
Toplam	100	100

Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin EDS analiz sonuçları Çizelge 4.17 incelendiğinde, AYR-OKBK-KOH ve AYR-OKBK-HCl ürünlerinin, diğer biyokömürlere kıyasla daha yüksek bir karbon (C) konsantrasyonuna sahip olduğu görülmektedir. Ürünler arasında C değeri adsorpsiyon çalışmaları açısından önem arz etmektedir. Hammaddeye bağlı olarak değişen karbon içeriği, biyokömürlerin spesifik yüzey alanını önemli derecede etkiler. Çünkü daha yüksek karbon içeriğine sahip biyokömürler adsorban olarak tercih edilmektedir. (Dissanayake ve ark., 2020; Liu ve ark., 2018).

Çizelge 4.11 ve 4.17 birlikte incelendiğinde, ham biyokömürlerin aktifleştirildikten sonra karbon (C) değerlerinde artış olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin adsorban olarak kullanım potansiyeli ham biyokömür ürünlerine göre daha fazladır diyebiliriz. Öte yandan, biyokömürler tipik olarak yüksek konsantrasyonlarda karbonun (C) yanı sıra fosfor (P) potasyum (K) ve kalsiyum (Ca) gibi bileşenlere sahiptir. Literatürde kümes hayvanları atıklarından elde edilen biyokömür ürünlerinin genel olarak C, P, K, Na ve Ca elementlerinden oluştuğu bildirilmiştir (Liu ve ark., 2018).



### 4.8.3. BET analizi

Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen, HCl ve KOH ile aktifleştirilen biyokömür ürünlerinin yüzey özellikleri (BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacim değerleri) Çizelge 4.18’te sunulmuştur.

**Çizelge 4.18.** Aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin yüzey özellikleri

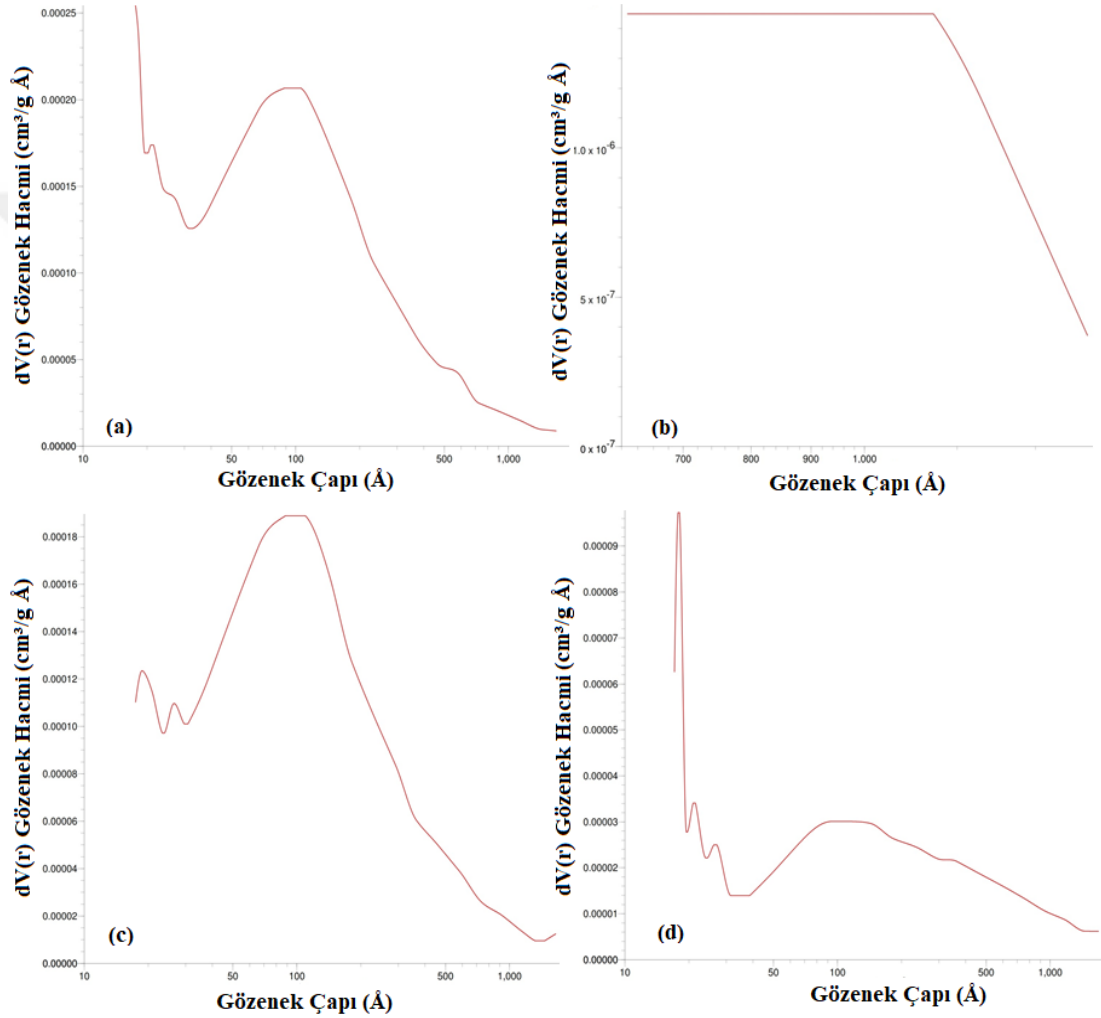
Örnekler	Aktivasyon Metodu	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)
AYR-OKBK-KOH	KOH, 700 °C, 1 sa	22,22	0,052
AYR-OKBK-HCl	HCl, 700 °C, 1 sa	136,75	0,047
SYR-OKBK-KOH	KOH, 700 °C, 1 sa	16,92	0,048
SYR-OKBK-HCl	HCl, 700 °C, 1 sa	4,09	0,011

Çizelge 4.18 incelendiğinde aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri kendi aralarında değişkenlik göstermiştir. Hem sabit yatak hemde akışkan yatak reaktörde elde edilmiş ve KOH ile aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin (AYR-OKBK-KOH ve SYR-OKBK-KOH) yüzey alanları ve gözenek hacimleri değerleri birbirlerine yakın sonuçlar vermiştir. Literatürde KOH ile aktifleştirilmiş ve farklı uygulamalar için kullanılmış biyokömür ürünleri mevcuttur. Örneğin Jin ve ark. (2014), katı belediye atıklarından 500 °C sıcaklığında elde ettikleri biyokömürü ağır metal adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri bu biyokömürün yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri sırasıyla 29,10 m<sup>2</sup>/g ve 0,039 cm<sup>3</sup>/g olarak ölçülmüştür. Biyokömürün yüzey alanı sonuçları adsorpsiyon çalışmalarında önemli bir etken olmasına rağmen tek etkili parametre değildir. Bu tez çalışmasında KOH aktivasyonu sayesinde biyokömürün yüzeyindeki fonksiyonel gruplar değişmiş ve gözenek hacimleri artmıştır diyebiliriz. Örneğin bir önceki bölümde akışkan yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen ham biyokömürün yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri sırasıyla 4,38 m<sup>2</sup>/g ve 0,009 cm<sup>3</sup>/g olarak belirtilmiştir. Bu sonuçtan anlaşılacağı üzere hem asit hem de baz aktivasyonu ile biyokömürün gözenek hacmi değerleri artmıştır. Ayrıca ham ve

aktifleştirilmiş biyokömürlerin SEM-EDS analiz sonuçları da bu yorumu desteklemektedir. Literatürde asit aktivasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar da önemli bir yer tutmaktadır. Örneğin atık çamuru biyokömürünün  $H_2SO_4$  ve  $H_3PO_4$  ile aktivasyonu sonucu biyokömürün yüzeysel özelliklerinde önemli derecede iyileşmeler olmuştur (Cha ve ark., 2016). Bu tez çalışmasında AYR-OKBK-HCl ve SYR-OKBK-HCl ürünlerinin yüzey özellikleri Çizelge 4.18’te görülmektedir. Özellikle AYR-OKBK-HCl ürünü SYR-OKBK-HCl ürününe kıyasla daha yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahiptir. Bu durum reaktörler arası farklılıktan ileri gelebilir. Sabit yatak reaktörde elde edilen ham biyokömürün yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerinin HCl aktivasyonu ile yükseldiği açıktır. Biyokömürlerin yüzey alanı değerleri bir çok biyokömür ürününe kıyasla düşük olsa da biyokömürlerin uygulanabilirliklerini artırmada tek etken değildir. Hammaddeye bağlı olarak değişen karbon içeriği, biyokömürlerin spesifik yüzey alanını önemli derecede etkiler. Bununla birlikte, yüksek mineral içeriği biyokömür yüzeyindeki gözenekleri kapatarak spesifik yüzey alanını azaltabilir (Dissanayake ve ark., 2020). Mısır, meşe ağacı ve çam iğnesi gibi bitkisel biyokütle türlerinden üretilen biyokömürlerin hayvan atıklarından üretilen biyokömürlere kıyasla daha yüksek yüzey alanlarına sahip oldukları bildirilmiştir. Bu tez çalışmasında biyokömür ürünlerinin yüzey alanlarının düşük olması literatürle doğrulanmıştır. Fakat yüzey alanı düşüklüğü biyokömür ürünlerinin potansiyellerini kısıtlamamıştır. Aksine bu tez çalışmasında daha düşük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip (bir çok biyokömür ürününe kıyasla) biyokömürlerin aktivasyon ile yüzey fonksiyonel grupları iyileştirilmiştir. Bir sonraki bölümde biyokömürlerin uygulama alanları araştırılırken, HCl ve KOH aktivasyonunun önemi ayrıca açıklanacaktır.

AYR-OKBK-KOH, AYR-OKBK-HCl, SYR-OKBK-KOH ve SYR-OKBK-HCl ürünlerinin gözenek çap dağılım grafikleri Şekil 4.10’da verilmektedir. Grafikler incelendiğinde, AYR-OKBK-HCl ürünü hariç tüm biyokömür ürünlerinin makro ( $\text{çap} > 250 \text{ \AA}$ ) ve mezo ( $1 < \text{çap} < 250 \text{ \AA}$ ) gözenekli yapılardan oluştuğu görülmektedir. Sadece AYR-OKBK-HCl ürünü makro gözenekli yapılardan oluşmaktadır ve eşit hacme sahip gözenekler içermektedir. SYR-OKBK-HCl ürününün gözenek çap dağılım grafiği incelendiğinde daha düzgün (daha keskin pik şeklinde) bir dağılım

olduğunu söyleyebiliriz. SYR-OKBK-KOH biyokömür ürününde çift dağılımlı gözenekli yapıların olduğu açıktır. Tüm biyokömür ürünlerinin makro ve mezo gözenek dağılım grafikleri incelendiğinde, çapa bağlı hacim değerlerinde farklılık görülmektedir. AYR-OKBK-KOH ve SYR-OKBK-HCl ürünlerinin makro gözenek bölgesindeki çapa bağlı hacim değerlerindeki değişim ise nerdeyse aynıdır.



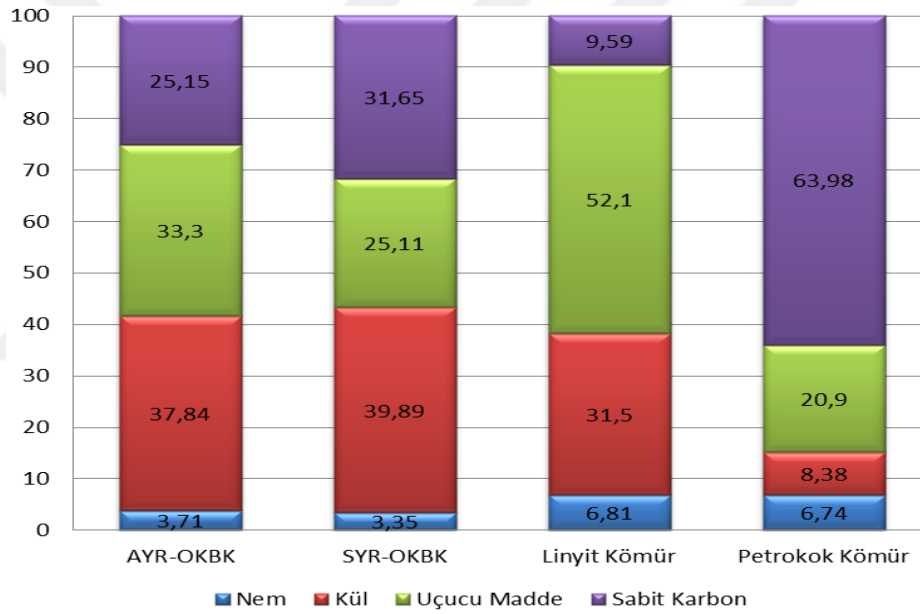
**Şekil 4.10.** AYR-OKBK-KOH (a) AYR-OKBK-HCl (b) SYR-OKBK-KOH (c) SYR-OKBK-HCl (d) ürünleri için gözenek çap dağılımları

## 4.9. Biyokömür Ürünlerinin Uygulama Alanlarının Araştırılması

### 4.9.1. Enerji dönüşümü ve gaz emisyon uygulamaları

Fosil yakıtların aksine enerji üretimi için yenilenebilir biyo-kaynakların yeniden kullanılması son yıllarda önemli bir ivme yakalamıştır (Nizami ve ark., 2017). Enerji üretiminde kullanılacak katma değerli ürünler elde etmek için biyokütle atıklarının belirli bir sıcaklıkta piroliz işlemine tabi tutulması çok önemlidir. Mevcut literatür çalışmalarında piroliz yoluyla üretilen biyokömürler, verim yüzdeleri ve kalorifik değerleri açısından incelenmiştir. Biyokütle kaynağı olarak kullanılan tavuk çiftliği atıklarının pirolizi sonucu elde edilen biyokömür ürünü için literatürde sınırlı sayıda bulunan çalışmalar incelendiğinde, 300–800 °C'lik geniş bir piroliz sıcaklığı aralığında %32-54 arasında değişen verim değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Mevcut literatüre göre piroliz yoluyla elde edilen biyokömürün verimli kullanım potansiyeli, yüksek kalori değerlerine (12-20 MJ/kg) ve enerji verimine (%36-68) bağlıdır. Dolayısıyla bu sonuçlar son zamanlarda, tavuk çiftliği atıklarının pirolizinden elde edilen katı ürünlerin (biyokömür) yakıt olarak kullanım potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Mau ve Gross, 2018). Örneğin Kantarlı ve ark. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, 250-500 °C sıcaklıkta tavuk çiftliği atıklarının pirolizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen biyokömürün yakıt özellikleri farklı kömür türleri (antrasit, bitümlü kömür, linyit vb.) ile kıyaslanmıştır. 300 °C sıcaklığında piroliz sonrası elde ettikleri biyokömürün özelliklerinin bitümlü kömüre yakın olduğunu bildirmişlerdir. Enerji üretimi için alternatif biyokütlenin kullanılmasını araştırırken değerlendirilecek temel faktörlerden biri, termal veya termokimyasal süreçler sırasında meydana gelebilecek kirletici maddelerin çevreye salınmasıdır. Biyokütle dönüşüm süreçleri boyunca çevrede olumsuz etkilere yol açabilecek kirletici maddeler başlıca NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> ve fazla CO gazlarından oluşur (Dalolio ve ark., 2017). Mau ve ark. (2018)'nın yaptığı bir çalışmada tavuk çiftliği atıklarının ve tavuk çiftliği atıklarının pirolizi sonucu elde edilen biyokömürün yanması sonucu elde ettikleri spektrumlardaki piklere dayanarak, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, NO, NH<sub>3</sub> ve SO<sub>2</sub> olmak üzere altı farklı gaz tespit etmişlerdir. Dalolio ve ark. (2017) yaptıkları bir çalışmada, kömürün yanması sonucu açığa çıkan atmosferik emisyon

gazlarını CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> vb. olarak belirlemişlerdir. Bu tez çalışmasında akışkan ve sabit yatak reaktörden elde edilen biyokömür ürünlerinin yakıt özellikleri farklı kömür türleri (linyit, kok kömürü vb.) ile kıyaslanmıştır. Bunun için biyokömür ürünleri ile farklı kömür türleri arasında ısıl değer kıyası yapılmıştır. Analizler sonuçları dikkate alınarak biyokömür ürünlerinin, farklı kömür türlerine kıyasla yakıt olarak kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir. En önemli enerji kaynaklarından biri de kömürdür (Erbilen ve Şahin, 2014). Kömür yapı itibarıyla heterojen yapıdadır. Aynı zamanda kömür, organik ve inorganik maddeden oluşan ve yandığında ısı verebilen bir kayadır (Boylu ve Karaağaçlıoğlu, 2018).



**Şekil 4.11.** Biyokömür ürünleri ile farklı kömür türlerinin karakteristik özellikleri

Akışkan ve sabit yatak reaktörden optimum koşullar altında elde edilen ham biyokömür ürünleri ile farklı kömür türlerinin karakteristik özellikleri Şekil 4.11’de verilmektedir. Görüldüğü üzere, ham biyokömür ile diğer kömür türleri (linyit kömür ve petrokok kömürü) kimyasal ve fiziksel özellikler açısından farklılık göstermektedir. Bu tez çalışmasında biyokömür ve kömür türlerinin kül, nem, uçucu madde ve ısıl değer açısından özellikleri incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Çünkü kömürün kalitesini düşüren ve bazı özellikler açısından da elverişsiz özelliklere sahip olmasına neden olan bu parametrelerin araştırılması oldukça önemlidir. Özellikle bu tez çalışmasında, akışkan ve sabit yatak reaktörden optimum koşulda elde edilen ham

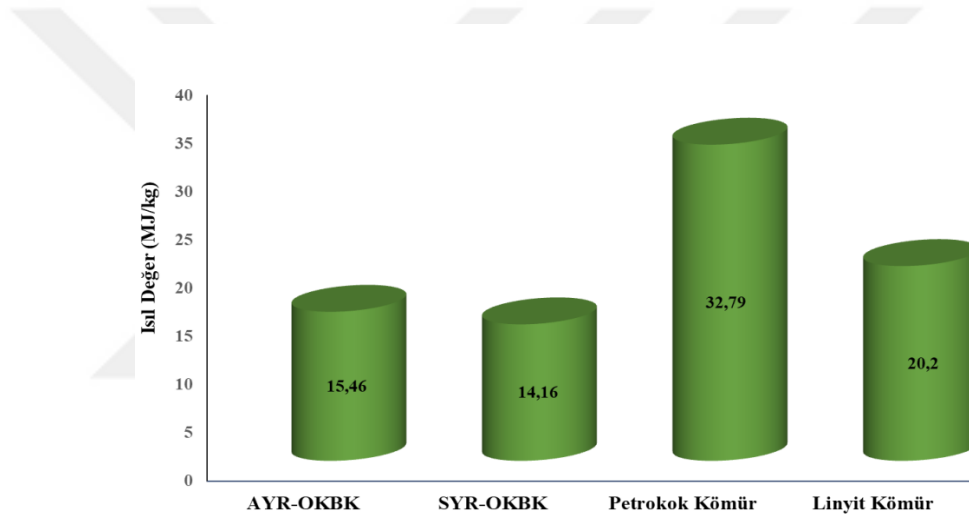
biyokömürlerin diğer kömür türlerinin yerine kullanılabilir avantajlı durumları değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır. Şekil 4.11'den görüleceği üzere, petrokok kömürünün genel olarak nem oranı biyokömürlere oranla fazladır. Kömürün kalitesini belirleyen temel özelliklerden biri nem oranıdır (Kopuz, 2011). Nem, yanabilir özellikte olmadığı ve kömürün yanması sırasında buharlaştırma işlemi için enerji gerektirdiğinden, kömürün ısı değerini düşürmektedir (Boylu ve Karağaçoğlu, 2018). En düşük nem oranı sabit yatak reaktörden optimum koşullar altında üretilen ham biyokömür ürününe (SYR-OKBK) aittir.

Kömürlerdeki uçucu madde içeriği, metan, hidrokarbonlar, hidrojen ve karbon monoksit, kömürün içerisindeki CO<sub>2</sub> ve azot gibi yanmayan oksitli gazlardan oluşmaktadır (Boylu ve Karağaçoğlu, 2018). Şekil 4.11'deki kömür türleri arasında kıyas yapıldığında en fazla uçucu madde miktarına sahip olan kömür türü linyittir.

Kömürün kalitesini etkileyen en önemli özelliklerden biri de kül içeriğidir. Kül, kömür yapısında inorganik maddeyi oluşturmada ve yanabilir özellikte olmadığı için kömürün ısı değerini düşürmektedir. Kül kömürün istenmeyen bir bileşendir ve işlem sonunda atılır (Ersin, 2006; Erbilin ve Şahin, 2014; Boylu ve Karağaçoğlu, 2018). Kömür türleri arasında en düşük kül içeriğine sahip petrokok kömürüdür. Ülkemiz şartlarında %18–20 oranında kül içeren kömürlerin ev yakıtı olarak kullanılabilirliği kabul edilir (Ersin, 2006; Erbilin ve Şahin, 2014).

Kömürün yapısındaki sabit karbon içeriği, yanma ünitesinde, kömür yapısından uçucu madde çıktıktan sonra geriye kalan katı yakıttır. Sabit karbon, tavuk çiftliği atıklarının hem akışkan hem de sabit yatak reaktörde pirolizi sonucu oluşan biyokömürlerin ve farklı kömür türlerinin (liniyit kömür ve petrokok kömür) yanması sırasında açığa çıkan gazların bileşimi ve miktarının belirlenmesinde yol göstericidir. Sabit karbon, büyük oranda karbon ve yanma sırasında emisyonu dönüşmemiş olan hidrojen, oksijen, sülfür ve azot gibi bileşikler içerir. (Boylu ve Karağaçoğlu, 2018). Çevrede olumsuz etkilere yol açabilecek kirletici maddeler başlıca NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> ve fazla CO gazlarından oluşur (Dalolio ve ark., 2017). Tüm

bu sonuçlardan yola çıkılarak biyokömürün sabit karbon içeriği ne kadar fazla ise çevreye salınan zararlı gazların bileşim ve miktarı da o kadar azdır diyebiliriz. Şekil 4.11'deki kömür türleri arasında kıyas yapıldığında en fazla sabit karbon miktarına sahip olan kömür türü petrokoktur (%63,98). En düşük sabit karbon miktarına sahip olan kömür türü ise linyittir (%9,59). AYR-OKBK ve SYR-OKBK ürünlerinin sabit karbon içeriği sırasıyla %25,15 ve %31,65 olarak verilmiştir. Bu ürünler arasında sabit karbon içeriği en düşük olan linyit kömürü diğerlerine oranla daha az çevrecidir. Çevreye salınan zararlı gazlar açısından değerlendirildiğinde AYR-OKBK ve SYR-OKBK ürünü linyit kömürü yerine kullanılabilir.



**Şekil 4.12.** Biyokömür ürünleri ile farklı kömür türlerinin ısıl değer kıyası

Kömürlerin ısıl değeri, organik yapısına karışmış olan yanmayan maddelerin miktarına bağlıdır. Genel olarak linyit kömürümüzün ısıl değeri düşüktür (Şekil 4.12). Çünkü oksijen ve nem içerikleri fazladır. Görüldüğü gibi, linyit kömürün ısıl değeri petrokok kömürüne göre düşüktür. Bu nedenle Türkiye’de üretilen linyit kömürleri ağırlıklı olarak termik santrallerde tüketilmektedir. Kömür yapısındaki karbon ve hidrojen, kömürde hem organik ve hem de inorganik yapıda bulunur. Kömür türlerinin ısıl değerinin yüksek olması yapısında bulunan karbon ve hidrojenin yanmasından kaynaklanmaktadır (Ersin, 2006; Erbilin ve Şahin, 2014). Petrokok kömürünün ısıl değerinin yüksek çıkmasının en önemli sebeplerinden biri de yüksek karbon içeriğine sahip olmasından ileri gelir. Kömür türleri arasında en düşük ısıl değere sahip olan AYR-OKBK ve SYR-OKBK ürünleridir. Fakat

biyokömür ürünlerinin ısı değerleri linyit kömürünün ısı değerine yakındır. Bu sonuç, biyokömürlerin daha çevreci olması durumunda (çevreye salınan sera gazı emisyon değerinin az olması) linyit kömür türünün yerine kullanılabilceğini göstermektedir.

#### 4.9.2. CO<sub>2</sub> tutma kapasitesinin belirlenmesi

CO<sub>2</sub> gazının atmosfere salınması, küresel iklim değişikliğine sebep olması nedeniyle önemli bir konu olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon, CO<sub>2</sub> tutunma için ümit vaat eden bir yöntemdir (Zhang ve ark., 2014). Özellikle büyük ölçekli uygulamalar için kullanılan adsorbanların çoğu çok pahalıdır (Creamer ve ark., 2014). Bu nedenle maliyetli ve etkisi düşük adsorbanların yenilenmesi gerekmektedir. Biyokömür ürünleri gözenekli karbon iskelet yapısından oluşması sebebiyle kirletici maddeleri gidermek için önemli bir malzeme olarak dikkati çekmektedir. Biyokömür, aktif karbon ve diğer yaygın adsorban materyallerine kıyasla ekonomik ve çevre dostu bir malzemedir. Piroliz yoluyla atık biyokütle ürünlerinden, sofistike ekipman gerektirmeden üretilir. Biyokömür eşsiz yüzey özelliği, geniş gözenekli yapıları, yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle CO<sub>2</sub> yakalama için kullanılan mükemmel bir adaydır (Waqas ve ark., 2018).

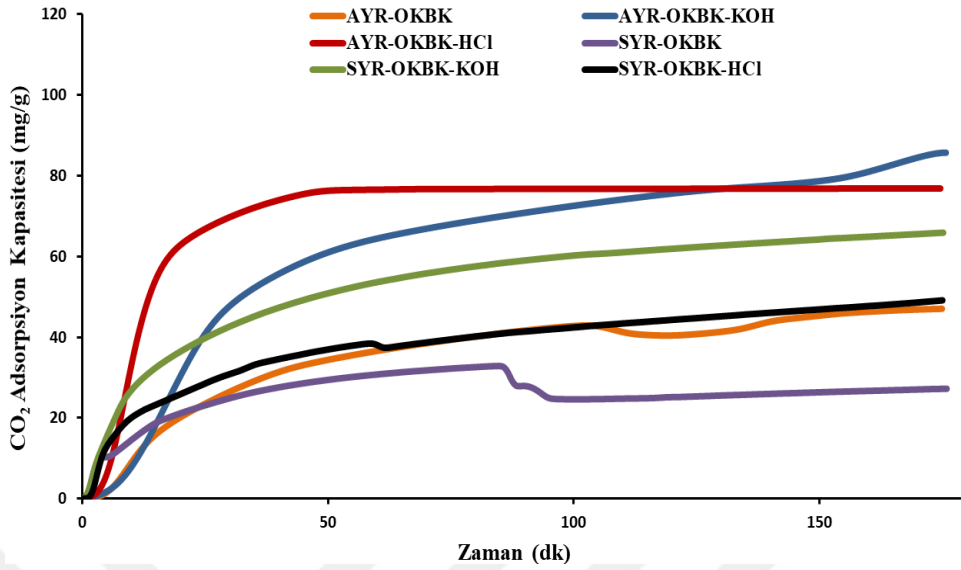
Son yıllarda, birçok araştırmacı biyokömürün yüzey özelliklerini iyileştirebilmek için kimyasal yöntemler kullanmaktadır. Biyokömür uygulamaları için önemli parametreler olan yüzey alanı ve gözenek hacminde kimyasal aktivasyonlar sayesinde önemli oranda iyileştirmeler sağlanabilir. Kimyasal aktivasyon sadece biyokömürün gözenekliliğini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda yüzeyin kimyasal özelliklerini de (yüzey fonksiyonel grupları, hidrofobiklik ve kutupluluk) etkileyebilir (Tan ve ark., 2017). Literatürde genel olarak, biyokömürü aktive etmek için kullanılan ve biyokömürün fizikokimyasal özelliklerinin iyileşmesinde tercih edilen bazı asit ve bazlar vardır. Bunlar; HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gibi asitler ya da KOH, NaOH ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibi bazlar olabilmektedir. Belirtilen bu asit ve bazlar, biyokömürü aktive etme sürecinde yaygın olarak kullanılır. Asit ile aktivasyon işleminin iki olumlu etkisi vardır. Birincisi, asit aktivasyonu, biyokömürün gözenek



özelliklerini iyileştirir, biyokömürün yüzey alanı ve gözeneklilik miktarını artırır. Örneğin,  $H_3PO_4$  ile kimyasal olarak aktifleştirilmiş mısır sapları biyokömürü,  $600\text{ m}^2/\text{g}$ 'lık spesifik yüzey alanına sahiptir ve mezo-gözenekli bir yapı sergilemektedir (Wang ve ark., 2014). İkincisi, asit muamelesi aynı zamanda birçok fonksiyonel grubu (karboksilik fonksiyonel gruplar ve diğer oksijen içeren fonksiyonel gruplar gibi) biyokömürün yüzeyine bağlayabilir ve yüzey alanını arttırabilir. Örneğin, Cu(II) iyonları için  $HNO_3$  ile aktive edilen kaktüs liflerinin  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki piroliziyle oluşturulan biyokömürün olağanüstü adsorpsiyon kapasitesi, yüzeyinde bulunan karboksilik kısımlara atfedilmiştir (Hadjittofi ve ark., 2014).

Literatürde aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin  $CO_2$  tutma üzerine çalışmalar da mevcuttur. Nguyen ve Lee (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, tavuk çiftliği atıklarının  $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki piroliziyle oluşturulan biyokömür,  $HNO_3$  ile aktive edildikten sonra  $328,6\text{ m}^2/\text{g}$ 'lık yüzey alanı elde edilmiştir.  $CO_2$  tutma kapasitesinin ise  $20\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığında  $10,15\text{ mmol g}^{-1}$  olduğu bildirilmiştir. Bir diğer çalışmada, pirinç kabuğunun  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de pirolizi sonucu elde edilen aktifleştirilmiş biyokömürün,  $CO_2$  tutma kapasitesinin  $30\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığında  $77,9\text{ mg/g}$  olduğu bildirilmiştir (Zhang ve ark., 2015). Bu nedenle bu tez çalışmasında tavuk çiftliği atıklarının pirolizi sonucu akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum şartlarda üretilmiş olan biyokömür; yüzey alanı ve gözenek boyutunu arttırmak için asit (HCl) ve baz (KOH) türleri ile aktive edilmiştir.

Ham ve aktive edilen biyokömürlerin  $CO_2$  tutma kapasitesi termogravimetrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Bu kapsamda ham ve aktive edilmiş biyokömür örneklerinin  $CO_2$  tutma performans testleri aynı koşullar altında gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.13'te gösterilmiştir. İlk adımda tüm örneklerin sıcaklığı  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltilmiştir. 1 saat boyunca bekletilmiş ve yapıdaki nem veya diğer uçucu bileşenler uzaklaştırılmıştır. İkinci adımda; numunelerin sıcaklığı,  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma oranında  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşürülmüş ve  $CO_2$  tutunma başlatılmıştır. Tüm numunelerin  $CO_2$  tutunması 3 saat boyunca gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.13.** Ham ve aktifleştirilmiş olan biyokömürlerin CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri

Şekil 4.13'ten görülebileceği gibi, AYR-OKBK, AYR-OKBK-KOH AYR-OKBK-HCl, SYR-OKBK, SYR-OKBK-KOH, SYR-OKBK-HCl ürünlerinin maksimum CO<sub>2</sub> tutma kapasitesi, sırasıyla 46,7, 85,7, 76,8, 27,52, 66,62 ve 51,26 mg/g olarak ölçülmüştür. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi, bu çalışmada KOH ile aktifleştirilmiş biyokömür numuneleri en yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine sahiptir.

Çizelge 4.19'dan görüleceği üzere literatürde yer alan çalışmalarda asit aktivasyonu (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) sayesinde biyokömürlerin adsorpsiyon kapasiteleri artmıştır. Fakat, HCl ile aktifleştirilen biyokömür ürünlerinin adsorpsiyon kapasiteleri literatür sonuçlarına göre düşüktür. Tüm bu sonuçlardan yola çıkarak, tavuk çiftliği atıklarının, optimum koşullar altında akışkan ve sabit yataklı reaktörde pirolizi sonucu elde edilen ham biyokömürlerin özellikle KOH ile aktive edildikten sonra CO<sub>2</sub> tutma uygulamalarında kullanılabileceği söylenebilir. Çünkü bu çalışmada, aktifleştirilen biyokömür ürünlerinin (özellikle KOH ile aktive edilmiş olan) CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri literatürde bildirilen diğer birçok biyokömür ürünleri ile uyumludur (Creamer ve ark., 2016; Tan ve ark., 2017). Özellikle, KOH ile aktive edilen biyokömür ürünü, düşük yüzey alanına rağmen yüksek bir CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.19. Biyokömürlerin CO<sub>2</sub> tutma kapasitelerinin kıyası

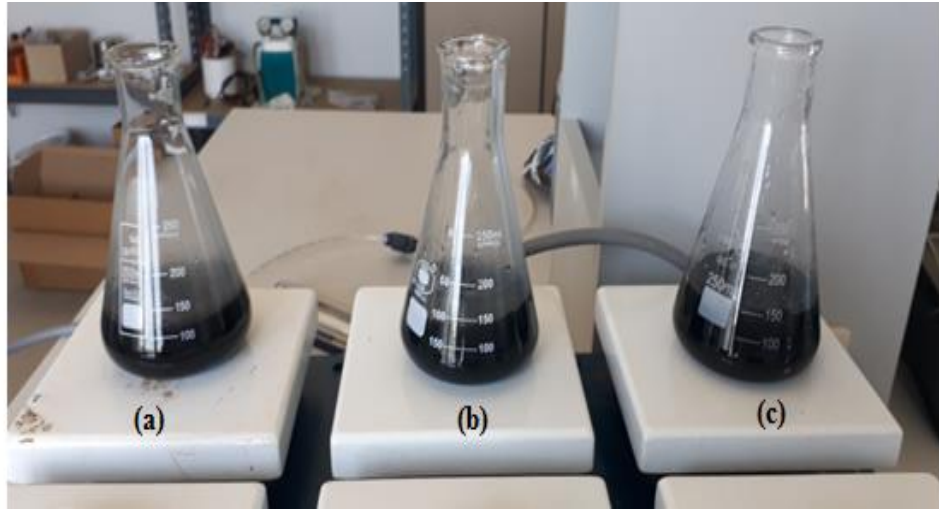
Biyokömür Türleri	Piroliz	Aktivasyon Metot	BET Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	CO <sub>2</sub> tutma miktarı (mmol/g)	Referans
AYR-OKBK	400 °C	Aktivasyon yok	4,38	1,06	Bu çalışma
AYR-OKBK-KOH	400 °C	KOH	22,22	1,95	Bu çalışma
AYR-OKBK-HCl	400 °C	HCl	136,75	1,75	Bu çalışma
SYR-OKBK	440 °C	Aktivasyon yok	4,61	0,62	Bu çalışma
SYR-OKBK-KOH	440 °C	KOH	16,92	1,51	Bu çalışma
SYR-OKBK-HCl	440 °C	HCl	4,09	1,17	Bu çalışma
Soya samanı	500 °C	Aktivasyon yok	0,04	1,02	Zhang ve ark., 2016
Pamuk sapı	600 °C	Aktivasyon yok	160,9	1,05	Xiong ve ark., 2013
Pirinç kabuğu	600 °C	HF	451	1,80	Zhang ve ark., 2015
Asma yaprağı	600 °C	KOH	1439	1,98	Manya ve ark., 2018
Kamelya çiçeği	250 °C	KOH	3537	2,80	Coromina ve ark., 2016
Palmiye çekirdeği	-	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1300	3,27	Vargas ve ark., 2011
Pirinç kabuğu	520 °C	KOH	2695	3,71	Li ve ark., 2015
Hindistan cevizi	-	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1322	3,73	Vargas ve ark., 2011
Nar kabuğu	700 °C	KOH	585	4,00	Serafin ve ark., 2017
Çam fıstığı kabuğu	500 °C	KOH	1486	5,00	Deng ve ark., 2014

Sonuçlardan yola çıkılarak daha yüksek miktarda CO<sub>2</sub> tutmak için, tavuk çiftliği atıklarının akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum şartlardaki pirolizi sonucu elde edilen ham biyokömürün aktifleştirilmesinin kesinlikle gerekli olduğu sonucuna varılabilir. Aktifleştirme sayesinde biyokömürlerin adsorpsiyon kapasitesi artırılmış ve literatürde bildirilen diğer biyokömürlerin adsorpsiyon kapasiteleri ile kıyaslanabilir seviyeye getirilmiştir.

#### **4.9.3. Boyar madde gideriminin incelenmesi**

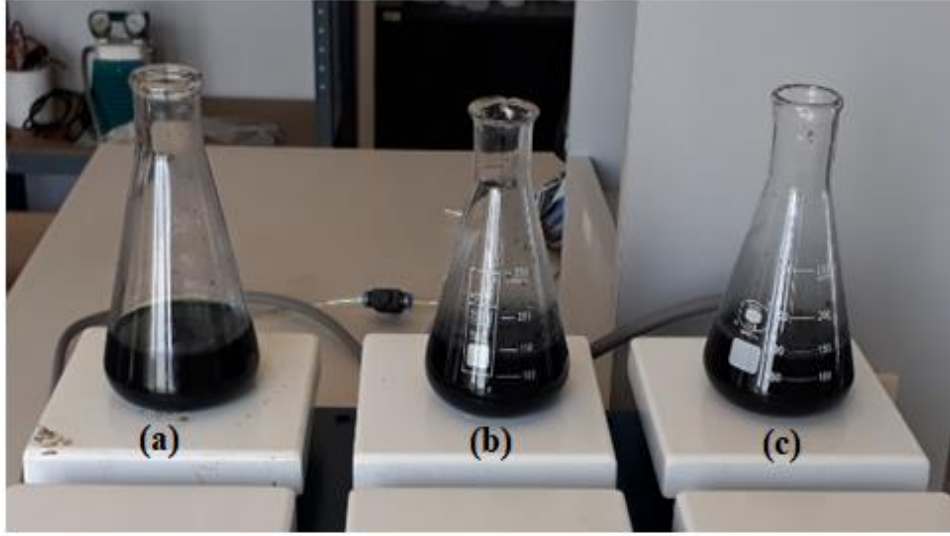
Günümüzde sanayileşme, kentleşme ve teknolojiye paralel olarak insanların ihtiyaçları her geçen gün artmakta ve bunun sonucunda doğaya günden güne çeşitliliği ve miktarı sürekli artan evsel ve endüstriyel atıklar bırakılmaktadır. Bu atıklar su kaynaklarının fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek onları kullanılamaz hale getirmekte ve su kirliliğine sebep olmaktadır. En önemli su kirliliği sebeplerinden birisi de hiç şüphesiz boyar madde içeren endüstri atıklarıdır. Çünkü organik yapıdaki boyar maddeler sucul yaşam için oldukça zararlı olup, canlılar üzerinde potansiyel zehir etkisi oluşturmaktadır (Çalışkan ve ark., 2002; Poon ve ark., 1999; Chakraborty ve ark., 2011). Dolayısıyla atık suları deşarj edildikleri ortamdaki canlıların hayatlarını tehlike oluşturmayacak hale getirmek için birtakım işlemlerin yapılması gerekir. Suların kirlilik yüküne göre uygulanan bu işlemler çeşitlilik kazanmakla birlikte kimi zaman kompleks ve maliyeti yüksek proseslere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kapsamda bilim insanları su arıtımında uygulanması kolay, maksimum arıtım verimi elde edilebilecek, maliyeti düşük ve çevre dostu teknikler geliştirebilmek için çeşitli araştırmalar yapmaktadırlar. Bu tekniklerden biri de özellikle konvansiyonel metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin gideriminde oldukça verimli bir ileri arıtma yöntemi olan adsorpsiyondur (Gaouar-Yadi ve ark., 2016). Bu arıtma tekniğinde, adsorpsiyonun hızı ve miktarı, adsorban yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bu nedenle adsorban olarak kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılmaktadır. Bu açıdan bakıldığında aktif karbon, etkin yüzey alanlarının ve adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek oluşları sebebiyle en uygun adsorban olarak karşımıza çıkmaktadır (Demiral ve Aydın, 2016). Ancak ticari aktif karbon fiyatının yüksek olması, benzer

özelliklere sahip daha ucuz yeni adsorbanların araştırılmasına vesile olmuştur. Son yıllarda karbon içerikli zirai yan ürünler ve atıklar kullanılarak aktif karbon üretimi ve su arıtımında alternatif adsorban olarak kullanılabilirlikleri üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda hindistan cevizi kabuğu, zeytin çekirdeği, kiraz çekirdeği, atık çay, badem kabuğu, şeftali çekirdeği kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu, pamuk sapı vb. zirai yan ürünler kullanılarak aktif karbon üretilmiş ve karakteristik özellikleri belirlenerek, adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir (Aygün ve ark., 2003; Alade ve ark., 2012; Savova ve ark., 2001; Rafatullah ve ark., 2010).



**Resim 4.5.** AYR-OKBK (a) AYR-OKBK-HCl (b) AYR-OKBK-KOH (c) eklenerek adsorpsiyona tabi tutulan çözeltiler

Bu doktora tez çalışması kapsamında, tavuk çiftliği atıklarının akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşulda pirolizi sonucu elde edilmiş olan ham biyokömür ürünleri ile aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Bu amaçla kimyasal, termal ve yüzey özellikleri belirlenerek karakterize edilen ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünleri, organik bir boyar maddenin (metilen mavisi) sulu çözeltiden etkin bir şekilde giderimi için adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

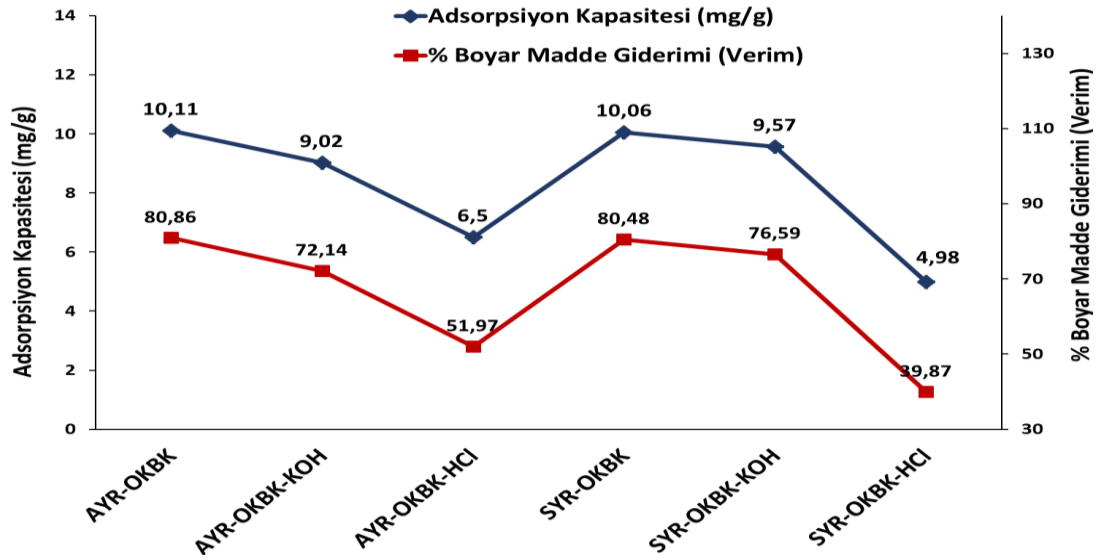


**Resim 4.6.** SYR-OKBK (a) SYR-OKBK-HCl (b) SYR-OKBK-KOH (c) eklenerek adsorpsiyona tabi tutulan çözeltiler

Başlangıçta hazırlanan derişimi bilinen stok çözeltiden 12,5 ml'lik metilen mavisi çözeltisi alınmıştır. Çözelti ayrı ayrı erlenlere konulmuş ve her birinin hacmi 100 ml'ye seyreltilmiştir. Bu işlemden sonra her bir erlene sırasıyla ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinden 0,2 g tartılarak eklenmiştir. Hazırlanan 25 ppm 100 mL'lik çözeltiler oda sıcaklığında 300 rpm karıştırma hızı ile 400 dk boyunca karıştırılmış ve adsorpsiyona tabi tutulmuşlardır (Resim 4.5 ve Resim 4.6). İşlem sonunda çözeltiler süzgeç kağıdı üzerinden süzildükten sonra, elde edilen süzüntüler ile başlangıçtaki çözeltilerin absorbands değerleri ölçülerek kalibrasyon grafiği yardımıyla başlangıç ve denge konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu veriler kullanılarak, Eş. 3.7 ve Eş. 3.8 yardımıyla, % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. Ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünleri doktora tezi kapsamında metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Metilen mavisi ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) suda, etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir. Boyar maddeler endüstride özellikle tekstil, kozmetik, boya, kağıt, deri, gıda, plastik vs. gibi birçok alanda kullanılmaktadır ancak bu maddelerin çevresel etkileri göz ardı edilmemelidir. Boyar maddelerin özellikle endüstri atık sularında kirliliğe neden olması en önemli çevresel etkilerden biri olmaktadır (İskeçeli, 2010). Bu kirleticiler ekosistemin dengesini bozmaktadır.

Tehlikeli organik kirleticiler ekosistemde yüksek toksik ve kompleks düzeyini artırarak insan yaşamını olumsuz etkiler. Adsorbanların kullanılması ile bu zararlı maddeler en az seviyeye indirilebilir. Biyokömürlerin yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel grupların artmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesi artar. Biyokömür yüzeyinde bulunan karbonil ve nitro gibi fonksiyonel gruplar, aromatik moleküller ile etkileşime girerek elektron alıcıları olarak işlev görür ve adsorpsiyonu artırır (Yaashikaa ve ark., 2019).

Literatürde özellikle metilen mavisi giderimi için bir çok biyokütleden elde edilen biyokömür ürünü adsorban olarak kullanılmıştır. Özellikle organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında sığır ve kümes hayvanı biyokömürleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Yaashikaa ve ark., 2019). Bu tez çalışmasında, tavuk çiftliği atıklarının pirolizinden elde edilen ham biyokömür ile daha sonrasında asit ve baz ile aktive edilmiş biyokömürler sulu çözülden metilen mavisi boyar maddesinin giderimi için kullanılmıştır.



**Şekil 4.14.** Ham ve aktive edilmiş biyokömürlerin boyar madde adsorpsiyon kapasitelerinin kıyası

Ham ve aktive edilmiş biyokömür ürünlerinin metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Optimum koşullar altında akışkan ve sabit yatak reaktörde üretilen ham biyokömürlerin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 10,11

ve 10,06 mg/g olarak hesaplanırken KOH ve HCl ile aktifleştirilen biyokömürlerin metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri akışkan ve sabit yatak reaktör için sırasıyla 9,02; 6,50; 9,57; 4,98 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan da görüleceği üzere en iyi boyar madde adsorpsiyon kapasitesine sahip olan ürün akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen ham biyokömür ürünlerine aittir.

**Çizelge 4.20.** Farklı biyokütlerden üretilen biyokömürlerin metilen mavi adsorpsiyon kapasitelerinin kıyası

<b>Biyokömür Türleri</b>	<b>Piroliz</b>	<b>Metilen mavisi adsorplama miktarı (mg/g)</b>	<b>Referans</b>
AYR-OKBK	400 °C	10,11	Bu çalışma
AYR-OKBK-KOH	400 °C	9,02	Bu çalışma
AYR-OKBK-HCl	400 °C	6,51	Bu çalışma
SYR-OKBK	440 °C	10,06	Bu çalışma
SYR-OKBK-KOH	440 °C	9,57	Bu çalışma
SYR-OKBK-HCl	440 °C	4,98	Bu çalışma
Ökalyptus	400 °C	2,06	Sun ve ark., 2013
Ahşap	600 °C	2,40	Inyang ve Dickenson, 2014
Palmiye ağacı	400 °C	2,66	Sun ve ark., 2013
Çam ağacı	525 °C	3,99	Dai ve ark., 2019
Kuş gübresi	400 °C	16,30	Dai ve ark., 2019
Saman	500 °C	18,10	Dai ve ark., 2019
Buğday samanı	200 °C	46,6	Li ve ark., 2016
Kavak ağacı	600 °C	85,00	Zhang ve Gao, 2013
Manolya ağacı yaprağı	500 °C	101,27	Ji ve ark., 2019



Literatürde farklı biyokütlelerin pirolizi sonucu elde edilen biyokömür örneklerinin adsorpladıkları maksimum metilen mavisi miktarları bildirilmiştir. Örneğin çam ağacı bitkisi, domuz gübresi, karton vb. gibi biyokütle örneklerinin pirolizinden elde edilen biyokömürlerin adsorpladıkları maksimum metilen mavisi miktarı sırasıyla 3,99; 16,30; 1,66 mg/g olarak bildirilmiştir (Dai ve ark., 2019). Dolayısıyla bu tez çalışmasında elde edilen biyokömür örneklerinin metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi literatürle uyumludur. Özellikle akışkan ve sabit yatak reaktörden elde edilen ham biyokömür ürünlerinin (AYR-OKBK ve SYR-OKBK) metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi literatürdeki bir çok biyokömür ürününe kıyasla çok daha yüksektir (Çizelge 4.20). Aksine aktive edilmiş biyokömür örneklerinin ham haline göre daha az metilen mavisi adsorpladıkları görülmüştür. Metilen mavisi adsorpsiyonu için biyokömürleri aktive etmek, ekstra bir işlem gerektirmesinin yanısıra ürünlerin adsorpsiyon kapasitesini de düşürmüştür.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ülkemizde hayvancılık faaliyetleri önemli bir yer tutmaktadır. Hayvan yetiştiriciliğinin büyük bölümünü büyükbaş, küçükbaş ve kümes (kanatlı) hayvanları oluşturmaktadır. Türkiye, dünyadaki dördüncü en büyük kanatlı eti ihracatçısıdır. Türkiye’de 2019 yılı itibariyle ortalama her ay yüz milyon adet kümes hayvanı kesilmektedir. Kesilen kümes hayvanlarının %99,5’lik büyük bir kısmını tavuk oluşturmaktadır (Anonim, 2019). Bu nedenle, kanatlı hayvan yetiştiriciliğinin bir sonucu olarak Türkiye’de büyük miktarda kümes hayvanları atıkları açığa çıkmakta ve bu atıkların değerlendirilmesi ya da bertaraf edilmesi önemli bir sorun teşkil etmektedir. Hayvansal atık kategorisine giren tavuk çiftliği atıkları, yüksek miktarda biyokütle üretim verimine sahip olması, depolanabilmesi ve sürekli devam eden büyüme potansiyelinin olması sebebiyle enerji üretiminde kullanılabilir ideal bir adaydır. Türkiye’deki mevcut tavuk çiftliği atıklarının değerlendirilebilmesi, bir taraftan yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılmasına, öte yandan yüksek miktarda ve tehlikeli atıkların güvenli ve ekonomik bir şekilde bertaraf edilmesine olanak sağlayacaktır.

Bu doktora tez çalışmasının amacı, ülkemizde bol miktarda bulunan tavuk çiftliği atıklarını termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz yöntemi ile sabit ve akışkan yatak reaktörde, optimum şartlarda katı ürüne (biyokömür) dönüştürmektir. Piroliz yoluyla sabit ve akışkan yatak reaktörden elde edilen katı ürünün yüzey özellikleri üzerine sıcaklık, ısıtma hızı ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin etkisinin araştırıldığı bu çalışmada, optimum piroliz koşullarını belirlemek amacıyla Merkez Kompozit Tasarımına (MKT) dayalı Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) kullanılmıştır. Tavuk çiftliği atıklarından daha kaliteli yakıt ya da farklı uygulama alanlarında kullanılabilir katı biyokömürler üretilmiştir. Ham tavuk çiftliği atıklarının karakterizasyon işlemleri kısmi analiz (nem, uçucu madde, kül analizi), elementel analiz (C, H, N, S ve O analizi), FTIR analizi, TGA-FTIR analizi, SEM-EDS analizi gibi farklı teknikler kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre tavuk çiftliği atıklarının literatürle bildirilen diğer tavuk çiftliği atıkları ile eşdeğer %C, H, S ve N içeriğine sahip olduğu görülmüştür. EDS analizi sonucu,

tavuk çiftliği atıklarının yüksek miktarlarda Ca, P ve K içerdiğini ortaya koymaktadır. Tavuk çiftliği atıklarının yapısında bulunan bileşiklerin sahip olduğu fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. FTIR sonuçlarına göre yapıda aldehid, asit ve keton gruplu bileşiklerden kaynaklanan C=O asimetric gerilme titreşimleri görülmüştür. Tavuk çiftliği atıklarının pirolizi sırasındaki termal davranışı ve kinetiği, Dağılımlı Aktivasyon Enerjisi Modeli (DAEM) kullanılarak incelenmiştir. Tavuk çiftliği örneklerin piroliz sürecinde kütle kayıp basamaklarının belirlenmesi amacıyla termogravimetrik ve diferansiyel termogravimetrik analiz eğrilerinden yararlanılmıştır. Tavuk çiftliği atıklarının ana bozunma aralığı (5, 10, 15 ve 20 °C/dk) DTG eğrilerinden 200-500 °C aralığı olarak tespit edilmiştir. Tavuk çiftliği atığının bozunma hızı 20 °C/dk ısıtma hızına sahip DTG eğrilerinde keskin pik olarak gözlenmiştir. Aynı zamanda, tavuk çiftliği atıklarının pirolizinin gerçekleştirileceği sıcaklık değerlerinin belirlenmesinde Diferansiyel Termogravimetrik Analiz eğrilerinden (DTG) yararlanılmıştır. Tavuk çiftliği atıklarının ısıl bozunma sırasında yapısındaki uçucu maddelerin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla TGA-FTIR yöntemi kullanılmıştır. Tavuk çiftliği atığının FTIR spektrumu incelendiğinde 2850-3200 cm<sup>-1</sup> deki spektral bölgeler, 321 ve 398 °C’de daha şiddetli olan C-H uzanımlarına karşılık gelir. Ortaya çıkan uçucu ürünler göz önüne alındığında, bu bölgede görülen pikler CH<sub>4</sub>’e aittir. 321 °C sıcaklıkta daha şiddetli görülen, 2250-2400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığındaki bantlar CO<sub>2</sub>’e ait uçucu ürünün varlığını ortaya koymuştur. 1900-1650 cm<sup>-1</sup> civarında görülen esnek C=O titreşim bantları, TÇA pirolizinde oluşan aldehit ve keton bileşiklerinin varlığına işaret etmektedir.

Bu çalışma kapsamında akışkan ve sabit yatak reaktörde elde edilen biyokömür ürünlerinin yakıt potansiyeli olma dışında diğer uygulama alanları da (biyokömürün yanmasından kaynaklanan enerji dönüşümü ve gaz emisyon değeri, biyokömürün suların boyar madde gideriminde etkinliğinin araştırılması, biyokömürün CO<sub>2</sub> tutma uygulamaları) araştırılmış olup, farklı alanlarda kullanım potansiyeli belirlenmiştir. Biyokütle kaynağı olarak kullanılan tavuk çiftliği atıklarının elementel bileşimi, elementel analiz ve ED-XRF analizi (Enerji Ayrımlı X-Işınları Floresans Spektrometresi) ile belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, tavuk çiftliği atığının akışkan ve sabit yataklı reaktörde Design Expert programı ile belirlenen koşullarda (20 adet) pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneysel Merkez Kompozit Tasarımına (MKT) dayalı Yanıt Yüzey Yöntemine (YYY) göre tasarlanmıştır. Akışkan ve sabit yatak reaktörde gerçekleştirilen 20 adet piroliz deneyi sonucu oluşan biyokömür ürünlerinin yüzey alanları ölçülmüştür. Biyokömürlerin yüzey alanı değerlerinin istatistiksel veri analizi (ANOVA testi) yapıldıktan sonra mevcut parametrelerin (sıcaklık, ısıtma hızı ve reaksiyon süresi) ürün üzerine etkisi araştırılmıştır. Akışkan ve sabit yatak reaktörde elde edilen biyokömür yüzey alanının reaksiyon sıcaklığı ve ısıtma hızından etkilendiği görülmüştür. Reaksiyon süresinin ise biyokömürlerin yüzey özellikleri üzerine etkisi yok denecek kadar azdır. Akışkan ve sabit yatak reaktörde piroliz süreçleri için optimum koşullar belirlenmiştir. Sonuçlar en yüksek yüzey alanı eldesi için tespit edilmiş olup akışkan ve sabit yatak için sırasıyla 400 °C, 5 °C/dk ve 110 dk; 440 °C, 6 °C/dk ve 115 dk olarak belirlenmiştir. Piroliz yoluyla akışkan ve sabit yatak reaktörde bu optimum koşullar altında biyokömür üretilmiştir. Biyokömür ürünlerinin karakterizasyonu için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımı Spektroskopisi) ve Brunauer, Emmet ve Teller (BET) gibi analiz yöntemleri kullanılmıştır. Hem akışkan hem de sabit yatak reaktörde elde edilen biyokömür ürünlerinin FTIR sonuçlarına göre yapıda aldehid, asit ve keton gruplu bileşiklerden kaynaklanan C=O asimetrik gerilme titreşimleri ile C-O gerilme titreşimleri mevcuttur. Biyokömürlerin yapısında karbonil gibi oksijence zengin fonksiyonel grupların olması adsorpsiyon çalışmalarında istenilen bir durumdur. Tavuk çiftliği atığının akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında pirolizi sonucu oluşan biyokömür ürününün EDS analiz sonuçları dikkate alındığında; biyokömürün K, C, Ca elementleri açısından zengin olduğu görülmüştür. SEM görüntüleri incelendiğinde, akışkan yatak reaktörde elde edilen biyokömür daha lifli ve az da olsa gözenekli yapıya sahiptir. Sabit yatak reaktörden elde edilen biyokömürün ise lifli bir yapıya sahip olmasının yanı sıra daha oval ve küresel bir yapıyla birlikte neredeyse yapıda hiç gözenek bulunmamaktadır. Akışkan ve sabit yatakta üretilen biyokömürlerin yüzey alanı değerlerinin birbirleriyle benzer olduğunu ve literatürdeki diğer biyokömürlere kıyasla düşük olduğunu söyleyebiliriz.

Bu nedenle karakterize edilen biyokömür ürünlerinin yüzey alanını artırmak için asit (HCl) ve baz (KOH) kullanılarak aktifleştirme yapılmıştır. Elde edilen bu aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin karakterizasyonu SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımı Spektroskopisi) ve BET (Brunauer, Emmet ve Teller) gibi analiz teknikleri kullanılarak yapılmıştır. SEM sonuçları bize aktifleştirilen biyokömürlerin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Numunelerin BET analiz sonuçları incelendiğinde, aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin yüzey alanının ham biyokömüre göre arttığı görülmüştür. Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında elde edilen ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin uygulama alanları araştırılmıştır. 1. uygulama alanı olarak akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullarda elde edilen ham biyokömür ürünlerinin yakıt özellikleri farklı kömür türleri (linyit, kok kömürü vb.) ile kıyaslanmıştır. Sonuçlara göre, ham biyokömürlerin nem oranı diğer kömür türlerine göre düşükken kül oranı fazladır. Ham biyokömürlerin ısıl değerinin en yakın olduğu kömür türü linyit kömürüdür. Çevreye salınan zararlı gazlar, yapıdaki nem ve sabit karbon miktarı açısından değerlendirildiğinde, ham biyokömürlerin linyit kömürü yerine kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

2. uygulama alanı olarak akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında elde edilen ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin termogravimetrik analiz yöntemleri ile CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri ölçülmüştür. Sonuçlara göre akışkan ve sabit yatakta üretilen ham biyokömürün tutma kapasitesi sırasıyla 46,7 mg/g (1,06 mmol/g) ve 27,52 mg/g (0,62 mmol/g) olarak belirlenmiştir. Akışkan yatak reaktörde KOH ve HCl ile aktifleştirilen biyokömürlerin CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri sırasıyla 85,7 mg/g (1,95 mmol/g), 76,8 mg/g (1,75 mmol/g) olarak; sabit yatak reaktörde KOH ve HCl ile aktifleştirilen biyokömürlerin tutma kapasiteleri ise sırasıyla 66,62 mg/g (1,51 mmol/g), 51,26 mg/g (1,17 mmol/g) olarak ölçülmüştür. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, bu çalışmada KOH ile aktifleştirilmiş biyokömür numuneleri en yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine sahiptir.

3. uygulama alanı olarak ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin boyar madde (metilen mavisi) gideriminde etkinliği incelenmiştir. En iyi boyar madde adsorpsiyon

kapasitesine sahip olan ürün akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında üretilen ham biyokömür ürünlerine aittir. Metilen mavisi adsorpsiyonu için biyokömür ürünlerini aktive etmek ekstra bir işlem gerektirmesinin yanı sıra ürünlerin adsorpsiyon kapasitelerini de düşürmüştür.

Literatürde farklı biyokütle türlerinin pirolizi sonucu elde edilen biyokömür ürünlerinin bir çok uygulama alanında kullanıldığı bildirilmiştir. Kantarlı ve ark., (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, 250-500 °C sıcaklıkta tavuk çiftliği atıklarının pirolizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen biyokömür ürününün yakıt özellikleri farklı kömür türleri (antrasit, bitümlü kömür, linyit vb.) ile kıyaslanmıştır. Nguyen ve Lee (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, tavuk çiftliği atıklarının 450 °C'deki piroliziyle oluşturulan biyokömür, HNO<sub>3</sub> ile aktive edildikten sonra 328,6 m<sup>2</sup>/g'lık yüzey alanı elde edilmiştir. Elde edilen bu biyokömür ürünü CO<sub>2</sub> tutma kapasitesi uygulamalarında kullanılmıştır. Pirinç kabuğu, asma yaprağı, hindistan cevizi gibi farklı biyokütle türleri kullanılarak elde edilen biyokömür ürünleri aktive edildikten sonra CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri ölçülmüş ve bu biyokömürler literatüre kazandırılan diğer biyokömür ürünleri olarak belirlenmiştir (Zhang ve ark., 2016; Many ve ark., 2018; Vargas ve ark., 2011). Dai ve ark., (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, çam ağacı, kuş gübresi ve samandan elde edilen biyokömür ürünleri metilen mavisi adsorpsiyonu gideriminde kullanılmış ve bu ürünler literatüre kazandırılmıştır. Lima ve ark., (2010) tarafından yapılan bir çalışmada 500 °C reaksiyon sıcaklığında tavuk çiftliği atığının pirolizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen biyokömür ürünü aktifleştirildikten sonra ağır metal (Cu, Cd, Ni ve Zn) gideriminde kullanıldığı bildirilmiştir. Aynı zamanda ökaliptus, çam kozalağı ve şeker kamışı gibi farklı biyokütle türlerinden elde edilen biyokömür ürünlerinin sırasıyla Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> gibi ağır metallerin gideriminde adsorban olarak kullanıldığı literatürde bildirilmiştir (Wang ve Wang, 2019). Literatürde farklı biyokütle türlerinden elde edilen biyokömür ürünlerinin toprak iyileştirici olarak kullanıldığı bildirilmiştir. Örneğin çay bahçesi toprağına %4 oranında pirinç kabuğundan elde edilen biyokömür ilave edilmesiyle topraktaki asidite kalitesinin önemli ölçüde arttığı bildirilmiştir. Bununla birlikte mevcut Al ve Pb içerikleri azalmıştır (Zhang ve ark., 2019).

Görüldüğü üzere farklı biyokütlelerden elde edilen biyokömür ürünleri, ziraat, çevre ve diğer uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Literatürdeki tüm bu sonuçlar dikkate alındığında bu çalışmanın belirtilen öneriler kapsamında geliştirilmesi ile uygulanabilirlik açısından daha ileri seviyelere ulaştırılabileceği düşünülmektedir. Tavuk çiftliği atıklarından elde edilen biyokömür ürünlerinin içerdiği fonksiyonel gruplarca zengin olması nedeniyle HCl ve KOH dışında diğer asit ve bazlar (örneğin; NaOH, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> vb.) ile aktifleştirilerek adsorpsiyon uygulamalarında etkisi artırılabilir. Farklı reaktör türleri (auger, köpüren akışkan yatak, vakum, vorteks, döner koni) kullanılarak tavuk çiftliği atıklarının pirolizi gerçekleştirilebilir. Farklı proses parametrelerinin (örneğin gaz akış hızı ve basınç) biyokömür üzerindeki etkisi araştırılarak yüzey özellikleri daha da iyileştirilmiş biyokömür üretimi sağlanabilir. Tavuk çiftliği atıklarının pirolizi katalizör kullanılarak gerçekleştirilebilir. Katalizörün biyokömür ürünü üzerine etkisi araştırılıp uygulama alanları belirlenebilir. Tavuk çiftliği atıklarının pirolizi sonucu üretilen biyokömür ürünlerinin bu doktora tez çalışmasında araştırılmayan diğer uygulama alanlarındaki (toprak iyileştirici, ağır metal giderimi vb.) kullanım potansiyelleri araştırılabilir. Tüm bu öneriler dikkate alındığında tavuk çiftliği atıklarının uygulama alanları daha da genişletilebilir. Araştırmalar ile elde edilecek sonuçlar ulusal ve uluslararası literatüre ve mevcut şartlarda sanayiye katkı sağlayabilir. Türkiye'deki mevcut olan bu tavuk çiftliği atıklarının değerlendirilmesi, bir taraftan yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılmasına, öte yandan yüksek miktarda ve tehlikeli atıkların güvenli ve ekonomik bir şekilde bertaraf edilmesine olanak sağlamıştır. Özellikle hayvan gübresi atıklarından elde edilen biyokütleler biyokömür üretimi için kullanılabilecek en makul seçeneklerden birisidir. Çünkü bu türden biyokütlelerin ekonomik değeri yoktur ve diğer gıda mahsulleri ile rekabet halinde değildir. Elde edilen biyokömür ürünlerinin, yakıt potansiyeli olma dışında diğer uygulama alanları da araştırılmış farklı alanlarda kullanım potansiyeli belirlenerek literatüre kazandırılmıştır. Özellikle bu biyokömürlerin tavuk çiftliği atıklarından üretiliyor olması bu türden bir biyokütlenin değerlendirilmesine ve ülkemizde yeni bir ekonomik katkı ortaya çıkmasına sebep olmuştur.

**Çizelge 5.1.** Doktora tez çalışmasında gerçekleştirilen çalışmalar ve literatürdeki özgünlük kıyası

Gerçekleştirilen Çalışmalar	Sonuçlar	Literatürdeki Özgünlük Derecesi
Dağılımlı Aktivasyon Enerjisi Modeli (DAEM) yöntemi kullanılarak piroliz süreçleri için kinetik veriler hesaplanmıştır.	Aktivasyon enerji değeri 135-254 kJ/mol olarak, frekans faktörü $k_0$ ise $10^8$ - $10^{16}$ olarak bulunmuştur.	++++
Akışkan ve sabit yatak reaktörde TÇA için Design Expert yazılım programı kullanılarak optimum koşullar belirlenmiştir Optimum koşulda üretilen biyokömürlerin yüzey alanını artırmak için asit ve baz kullanılarak aktifleştirme yapılmıştır.	Akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar sırasıyla 400 ve 440 °C reaksiyon sıcaklığı, 5 ve 6 °C/dk ısıtma hızı ve 110 ve 115 dk reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.	+++++
1. uygulama alanı olarak akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullarda elde edilen ham biyokömürün yakıt özellikleri farklı kömür türleri (linyit, kok kömürü vb.) ile kıyaslanmıştır.	Çevreye salınan zararlı gazlar, yapıdaki sabit karbon miktarı açısından değerlendirildiğinde, ham biyokömürlerin linyit kömürü yerine kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.	++++
2. uygulama alanı olarak akışkan ve sabit yatak reaktörde optimum koşullar altında elde edilen ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin CO <sub>2</sub> tutma kapasiteleri ölçülmüştür.	AYR-OKBK, AYR-OKBK-HCl, AYR-OKBK-KOH, SYR-OKBK, SYR-OKBK-HCl ve SYR-OKBK-KOH, ürünlerinin tutma kapasiteleri sırasıyla 46,7 mg/g, 6,8 mg/g ve 85,7 mg/g 27,52 mg/g, 51,26 mg/g ve 66,62 mg/g olarak ölçülmüştür.	+++++
3. uygulama alanı olarak ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin boyar madde (metilen mavisi) giderimi incelenmiştir.	AYR-OKBK, AYR-OKBK-HCl, AYR-OKBK-KOH, SYR-OKBK, SYR-OKBK-HCl ve SYR-OKBK-KOH ürünlerinin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 10,11 mg/g, 6,51 mg/g ve 9,02, 10,06 mg/g, 4,98 mg/g ve 9,57 olarak belirlenmiştir.	+++



Bu doktora tez çalışmasında gerçekleştirilen çalışmalar Çizelge 5.1’te sunulmuştur. Bu çalışmalar literatürdeki diğer yapılan çalışmalar ile kıyaslanmış ve yapılan her bir çalışmanın özgünlüğü derecelendirilmiştir. Ülkemizde her yıl büyük miktarlarda tavuk çiftliği atığı oluşmaktadır ve bu atıkların bertarafı çoğu zaman çevresel problemlere yol açmaktadır. Bu türden bir biyokütlenin önerilen bu doktora tezindeki sistemler ile özellikleri iyileştirilmiş biyokömür ürünlerine dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Bu biyokömürlerin yakıt potansiyeli başta olmak üzere farklı uygulama alanlarının (CO<sub>2</sub> tutma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyar madde gideriminin incelenmesi) tespiti üzerine literatürde çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Akışkan yatak reaktör teknolojisiyle tavuk çiftliği atıklarının pirolizi sonucu oluşan ve uygulama potansiyeli olan biyokömür ürününün farklı kömür türleri ile enerji kıyası ile ilgili literatürde hiçbir çalışma yapılmamıştır. Akışkan ve sabit yatak reaktörde elde edilen biyokömürlerin yüzey alanı üzerine piroliz koşullarının (sıcaklık, alıkonma süresi ve ısıtma hızı vb.) Design Expert yazılım programı kullanılarak etkisinin belirlenmesi ve optimum piroliz şartlarının tespit edilmesi üzerine hiçbir çalışma yapılmamıştır. Tavuk çiftliği atıklarının piroliz işlemi sırasındaki termal davranışları ve piroliz kinetiği üzerine literatürde yeteri kadar çalışmaya rastlanmamıştır. Bu açıklamalar dikkate alındığında mevcut literatürdeki eksiklikler bu doktora tez çalışmasının özgün değerini ortaya çıkarmıştır. Özellikle doktora tez çalışmasında Design Expert yazılım programı kullanılarak akışkan ve sabit yatak reaktörde tavuk çiftliği atıklarının pirolizi için optimum koşullar belirlenmiş, optimum koşullar altında üretilen ham ve aktifleştirilmiş biyokömür ürünlerinin CO<sub>2</sub> tutma kapasitesi ölçülmüş ve bu sonuçlar literatüre kazandırılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A., Sahu, J.N., 2011. Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. *Biomass Bioenergy*, 35, 3604–3616.
- Açıklan, K., 2010. Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerin Piroliz ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Akgül, G., 2017. Biyokömür: Üretimi ve Kullanım Alanları. S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg., 5, 4, 485-499.
- Alade, A.O., Amuda, O.S., Afolabi, A.O., Adelowo, F.E., 2012. Adsorption of acenaphthene unto activated carbon produced from agricultural wastes. *Journal of Environmental Science and Technology*, 5(4), 192-209.
- Alkaşı, D., 2013. Mısır Koçanının Piroliz Davranışının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Angın, D., 2013. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresour Technology*, 128, 593–7.
- Anonim, 2019. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), Kümes Hayvancılığı Üretimi, <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=80&locale=tr> (13.12.2019).
- Aygün, A., Yenisoay-Karakaş, S., Duman, I., 2003. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 66, 189-195.
- Bhavanam, A., Sastry, R.C., 2015. Kinetic study of solid waste pyrolysis using distributed activation energy model. *Bioresource Technology*, 178, 126–31.
- Boylu, F., Karaağaçlıoğlu, İ.E., 2018. Kömür bileşenlerinin kalorifik değer üzerindeki etkisi üzerine değerlendirme. *Yerbilimleri*, 39 (3), 221-236.
- Burra, K.G., Hussein, M.S., Amano, R.S., Gupta, A.K., 2016. Syngas evolutionary behavior during chicken manure pyrolysis and air gasification. *Applied Energy*, 181, 408–415.
- Büyüksırt, T., Kuleaşan, H., 2014. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı. *Gıda*, 39(4), 235-241.

- Cavalaglio, G., Coccia, V., Cotana, F., Gelosia, M., Nicolini, A., Petrozzi, A., 2018. Energy from poultry waste: An Aspen Plus-based approach to the thermo-chemical processes. *Waste Management*, 73, 496–503.
- Cely, P., Gascó, G., Paz-Ferreiro, J., Méndez, A., 2015. Agronomic properties of biochars from different manure wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 111, 173–182.
- Ceylan, S., Goldfarb, J. L., 2015. Green tide to green fuels: TG–FTIR analysis and kinetic study of *Ulva prolifera* pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 101, 263–270.
- Ceylan, S., Kazan, D., 2015. Pyrolysis kinetics and thermal characteristics of microalgae *nannochloropsis oculata* and *Tetraselmis* sp. *Bioresource Technology*, 187, 1–5.
- Cha, J.S., Park, S.H., Jung, S.C., Ryu, C., Jeon, J.K., Shin, M.C., Park, Y.K., 2016. Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 1–15.
- Chakraborty, S., Chowdhury, S., Saha, P., 2011. Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1533–1541.
- Chang, M.C.Y., 2007. Harnessing energy from plant biomass. *Current Opinion in Chemical Biology*, 11, 677–684.
- Chen, H., Zhou, D., Luo, G., Zhang, S., Chen, J., 2015. Macroalgae for biofuels production: Progress and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47, 427–437.
- Chen, N., Ren, J., Ye, Z., Xu, Q., Liu, J., Sun, S., 2016. Kinetics of coffee industrial residue pyrolysis using distributed activation energy model and components separation of bio-oil by sequencing temperature-raising pyrolysis. *Bioresource Technology*, 221, 534–540.
- Chen, Z., Niu, B., Zhang, L., Xu, Z., 2018. Vacuum pyrolysis characteristics and parameter optimization of recycling organic materials from waste tantalum capacitors. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 192–200.
- Coromina, H.M., Walsh, D.A., Mokaya, R., 2016. Biomass-derived activated carbon with simultaneously enhanced CO<sub>2</sub> uptake for both pre and post combustion capture applications. *J. Mater. Chem. A*, 4 (1), 280–289.
- Creamer, A.E., Gao, B., Zhang, M., 2014. Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood. *Chem. Eng. J.*, 249, 174.

- Çalışkan, M., Değirmenci, M., Çiner, F., 2002. Kot boyama tekstil atıksuyunda kalıcı KOİ'nin belirlenmesi. DEÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, 4(1), 1-9.
- Çoban, H., 2016. Keçiboynuzu Küspesinin Pirolizi İle Biyoyakıt Eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Dai, Y., Zhang, N., Xing, C., Cui, Q., Sun, Q., 2019. The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. *Chemosphere*, 223, 12-27.
- Dalólio, F.S., Silva, J.N., Oliveira, A.C.C., Tinôco, I.F.F., Barbosa, R.C., Resende, M.O., Albino, L. F.T., Coelho, S.T., 2017. Poultry litter as biomass energy: A review and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 941–949.
- Demiral, İ., Aydın Şamdan, C., 2016. Preparation and characterisation of activated carbon from pumpkin seed shell using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 17(1), 125-138.
- Demirbaş, A., 2004. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *J.Anal.Appl. Pyrolysis*, 72(2), 243–8.
- Demirbaş, A., 2004. Determination of calorific values of bio-char and pyro-oils from Pyrolysis of beech trunk barks. *J Anal Appl Pyrolysis*, 72(2), 215–9.
- Deng, S., Wei, H., Chen, T., Wang, B., Huang, J., Yu, G., 2014. Superior CO<sub>2</sub> adsorption on pine nut shell-derived activated carbons and the effective micropores at different temperatures. *Chem. Eng. J.*, 253, 46–54.
- Dissanayake, P.D., You, S., Igalavithana, A.D., Xia, Y., Bhatnagar, A., Gupta, S., Kua, H.W., Kim, S., Kwon, J.H., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., 2020. Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Emir, Z., 2014. İncir Yaprağının Hızlı Pirolizi Ve Ürün Verimini Etkileyen Faktörler. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Erbilen Üçışık, S., Şahin, G., 2014. Enerji Coğrafyası Kapsamında Türkiye'de Linyit. *Doğu Coğrafya Dergisi*, 33-137.
- Erkan, I., 2013. Türkiye'de Bulunan Biyokütlelerin Piroliz Özelliklerinin Deneysel Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ertaş, M., Alma, M., H., 2010. Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: characterization of bio-oil and bio-char. *J Anal Appl Pyrolysis*, 88(1), 22–9.

- Ersin, M. 2006. Türkiye’de Linyit Kömürlerinin Enerji Kaynağı Olarak Önemi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gaouar-Yadi, M., Tizaoui, K., Gaouar-Benyelles, N., Benguella, B., 2016. Efficient and eco-friendly adsorption using low-cost natural sorbents in waste water treatment. *Indian Journal of Chemical Technology*, 23, 204-209.
- Ghaffar, S.H., Fan, M. 2013. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. *Biomass and bioenergy*, 57, 264-279.
- Gülsün, B., Miç, P., 2018. Rasyon Hazırlamada Temel Yem Miktarlarının Ekonomik Olarak Belirlenmesi İçin Çok Amaçlı Programlama Yaklaşımı. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7 (2), 634-648.
- Günaydın, E., 2015. Mekanik Olarak Üretilen Dokusuz Yüzey (Nonwoven) Kumaşlara Uygulanan Farklı Isıl İşlem Parametrelerinin Kumaş Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Gokul, P.V., Singh, P., Singh, V.P., Sawarkar, A.N., 2019. Thermal behavior and kinetics of pyrolysis of areca nut husk. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 41, 2906-2916.
- Gómez-Siurana, A., Marcilla A., Beltrán M., Berenguer D., Martínez-Castellanos I., Menargues S., 2013. TGA/FTIR study of tobacco and glycerol–tobacco mixtures. *Thermochim. Acta*, 573, 146–57.
- Goldfarb, J.L., Ceylan, S., 2015. Second-generation sustainability: Application of the distributed activation energy model to the pyrolysis of locally sourced biomass–coal blends for use in co-firing scenarios. *Fuel*, 160, 297–308.
- Goswami, R., Shim, J., Deka, S., Kumari, D., Katakı, R., Kumar, M., 2016. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from *Ipomoea fistulosa* at different pyrolytic temperatures *Ecol Eng.*, 97, 444-451.
- Groscurth, H.M., Almeida, A.D., Bauen, A., Costa, F.B., Ericson, S.O., Giegrich, J., 2000. Total Costs and Benefits of Biomass in Selected Regions of the European Union. *Energy*, 25, 1081-1095.
- Hadjittofi, L., Prodromou, M., Pashalidis, I., 2014. Activated biochar derived from cactus fibres preparation, characterization and application on Cu (II) removal from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.*, 159, 460–464.
- Hamzeh, Y., Ashori, A., Mirzaei, B., Abdulkhani, A., Molaei, M., 2011. Current and potential capabilities of biomass for green energy in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 4934– 4938.

- Harun, U., 2019. Tavuk Çiftliği Atıklarının Burgu Reaktör Sisteminde Pirolyzi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Heidari, A., Stahl, R., Younesi, H., Rashidi, A., Troeger, N., Ghoreyshi, AA., 2013. Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of *Eucalyptus grandis* in fluidized bed reactor. *J. Ind. Eng. Chem.*, (October).
- Hossain, M.A., Ganesan, P., Jewaratnam, J., Chinna, K., 2017. Optimization of process parameters for microwave pyrolysis of oil palm fiber (OPF) for hydrogen and biochar production. *Energy Conversion and Management*, 133, 349–362.
- Inyang, M., Dickenson, E., 2015. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. *Chemosphere*, 134, 232-240.
- Intani, K., Latif, S., Kabir, A.K.M.R., Müller, J., 2016. Effect of self-purging pyrolysis on yield of biochar from maize cobs, husks and leaves. *Bioresource Technology*, 218, 541–551.
- Jayaraman, K., Gokalp, I., Petrus, S., Belandria, V., Bostyn, S., 2018. Energy recovery analysis from sugar cane bagasse pyrolysis and gasification using thermogravimetry, mass spectrometry and kinetic models. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 132, 225-236.
- Ji, B., Wang, J., Song, H., Chen, W., 2019. Removal of methylene blue from aqueous solutions using biochar derived from a fallen leaf by slow pyrolysis: Behavior and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103036.
- Joglekar, A.M., May, A.T., 1987. Product excellence through experimental design. *Food Product and Development: From Concept to the Marketplace*, 857–868.
- Jung, J.M., Lee, S.R., Lee, J., Lee, T., Tsang, D.C.W., Kwon, E.E., 2017. Biodiesel synthesis using chicken manure biochar and waste cooking oil. *Bioresource Technology*, 244, 810–815.
- Jin, W., Shen, D., Liu, Q., Xiao, R., 2016. Evaluation of the co-pyrolysis of lignin with plastic polymers by TG-FTIR and Py-GC/MS. *Polym. Degrad. Stab.*, 133, 65–74.
- Kambo, H.S., Dutta, A., 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359–378.
- Kaya, N., Yıldız, Z., Ceylan, S., 2018. Preparation and Characterisation of Biochar from Hazelnut Shell and Its Adsorption Properties for Methylene Blue Dye. *Journal of Polytechnic*, 21 (4), 765-776.

- Kim, S.S., Agblevor, F.A., Lim, J., 2009. Fast pyrolysis of chicken litter and turkey litter in a fluidized bed reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 247–252.
- Kim, S.W., Koo, B.S., Lee, D.H., 2014. A comparative study of bio-oils from pyrolysis of microalgae and oil seed waste in a fluidized bed. *Bioresource Technology*, 162, 96-102.
- Kraan, S., 2013. Pigments and minor compounds in algae. *Functional Ingredients from Algae for Foods and Nutraceuticals*, 205-251.
- Kopuz, D., 2011. Kömür-Biyokütle Karışımlarının Yanma Davranımlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Küçük, M.M., Demirbaş, A., 1997. Biomass conversion processes. *Energy Conversion and Management*, 38(2), 151-165.
- Kwon, G., Cho, D.W., Moon, D.H., Kwon, E.E., Song, H., 2019. Beneficial use of CO<sub>2</sub> in pyrolysis of chicken manure to fabricate a sorptive material for CO<sub>2</sub>. *Applied Thermal Engineering*, 154, 469–475.
- Leblebici, Ö.D.Y., 2015. Broyler Rasyonlarında Mannanoligosakkarit Ve Kitosanoligosakkarit Kullanımının Performans ve Kan Parametreleri Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Lei, S., Dongmei, C., Shungang, W., Zebin, Y., 2015. Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric and acetic acids. *Bioresource Technology*, 198, 300-308.
- Li, Z., Liu, C., Chen, Z., Qian, J., Zhao, W., Zhu, Q., 2009. Analysis of coals and biomass pyrolysis using the distributed activation energy model. *Bioresource Technology*, 100, 948–952.
- Li, D., Ma, T., Zhang, R., Tian, Y., Qiao, Y., 2015. Preparation of porous carbons with high low-pressure CO<sub>2</sub> uptake by KOH activation of rice husk char. *Fuel*, 139, 68–70.
- Li H, Xia S, Ma P., 2016. Thermogravimetric investigation of the co-combustion between the pyrolysis oil distillation residue and lignite. *Bioresource Technology*, 218, 615–22.
- Li, G., Zhu, W., Zhang, C., Zhang, S. Liu, L., Zhu, L., Zhao, W., 2016. Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue onto wheat straw biochar. *Bioresource Technology*, 206, 16-22.

- Lima, I.M., Boateng, A.A., Klasson, K.T., 2010. Physicochemical and adsorptive properties of fast-pyrolysis bio-chars and their steam activated counterparts. *J Chem Technol Biotechnol.*, 85, 1515–1521.
- Liu, P., Liu, W.J., Jiang, H., Chen, J.J., Li, W.W., Yu, H.Q., 2012. Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 121, 235-240.
- Liu, S., Chen, X., Liu, A., Wang, L., Yu, G., 2015. Co-pyrolysis characteristic of biomass and bituminous coal. *Bioresource Technology*, 179, 414–420.
- Liu, Z., Singer, S., Tong, Y., Kimbell, L., Anderson, E., Hughes, M., Zitomer, D., McNamara, P., 2018. Characteristics and applications of biochars derived from wastewater solids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 650–664.
- Ma Z, Chen D, Gu J, Bao B, Zhang Q., 2015. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods. *Energy Conversion Management*, 89, 251–9.
- Mani, T., Murugan, P., Abedi, J., Mahinpey, N., 2010. Pyrolysis of wheat straw in a Thermogravimetric analyzer: effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics. *ChemEngRes.*, 88(8), 952–8.
- Manya, J.J., Gonzalez, B., Azuara, M., Arner, G., 2018. Ultra-microporous adsorbents prepared from vine shoots-derived biochar with high CO<sub>2</sub> uptake and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity. *Chem. Eng. J.*, 345, 631–639.
- Masnadi, M.S., Habibi, R., Kopyscinski, J., Hill, J.M., Bi, X., Lim, C.J., Ellis, N., Grace, J.R., 2014. Fuel characterization and co-pyrolysis kinetics of biomass and fossil fuels. *Fuel*, 117, 1204–1214.
- Mau, V., Gross, A. 2018., Energy conversion and gas emissions from production and combustion of poultry-litter-derived hydrochar and biochar. *Applied Energy*, 213, 510–519.
- Meteoğlu, M., 2006. Çeşitli Biyokütle Numunelerinin Yanma Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Mian, I., Li, X., Jian, Y., Dacres, O. D., Zhong, M., Liu, J., Ma, F., Rahman, N., 2019. Kinetic study of biomass pellet pyrolysis by using distributed activation energy model and Coats Redfern methods and their comparison. *Bioresource Technology*, 294, 122099.
- Mishra, R.K., Mohanty, K., 2018. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 251, 63–74.



- Miura, K., 1998. A simple method for estimating  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the distributed activation energy model. *Energy and Fuels*, 12, 864–869.
- Mohamed, A.R., Hamzah, Z., Daud, MZM., Zakaria, Z., 2013. The effects of holding time and the sweeping nitrogen gas flow rates on the pyrolysis of EFB using a fixed-bed reactor. *Procedia Engineering*, 53, 185–91.
- Ng, W.C., You, S., Ling, R., Gin, K.Y.H., Dai, Y., Wang, C.H., 2017. Co-gasification of woody biomass and chicken manure: Syngas production, biochar reutilization, and cost-benefit analysis. *Energy*, 139, 732-742.
- Niu, Z., Liu, G., Yin, H., Wu, D., Zhou, C., 2016. Investigation of mechanism and kinetics of non-isothermal low temperature pyrolysis of perhydrous bituminous coal by in-situ FTIR. *Fuel*, 172, 1–10.
- Nizami, A.S., Shahzad, K., Rehan, M., Ouda, O.K.M., Khan, M.Z., Ismail, I.M.I., Almeelbi, T., Basahi, J.M., Demirbas, A., 2017. Developing waste biorefinery in Makkah: a way forward to convert urban waste into renewable energy. *App. Energy*, 186, 189-196.
- Odeh, A. O. 2015. Qualitative and quantitative ATR-FTIR analysis and its application to coal char of different ranks. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 43, 129-137.
- Ozay, O., Kockar, O.M., 2003. Slow fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renew Energy*, 28 (15), 2417–33.
- Ozturk, M., Saba, N., Altay, V., Iqbal, R., Hakeem, K.R., Jawaid, M., Ibrahim, F.H., 2017. Biomass and bioenergy: An overview of the development potential in Turkey and Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1285–1302.
- Özay, Y., Ateş, H., Taner, F., 2014. Biyokütle Dönüşüm Süreçleri. *International Symposium On Environment and Morality*, 24-26 October, Adıyaman, Turkey, 1043-1050.
- Pan, J., Ma, Junyi, Liu, X., Zhai, L., Ouyang, X., Liu, H., 2019. Effects of different types of biochar on the anaerobic digestion of chicken manure. *Bioresource Technology*, 275, 258–265.
- Perondi, D., Polettoa, P., Restelatto, D., Manera, C., Silvaa, J.P., Jungesa, J., Collazzob, G.C., Dettmera, A., Godinhua, M., Vilelaca, A.C.F., 2017. Steam gasification of poultry litter biochar for bio-syngas production. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 478–488.

- Plis, A., Lasek, J., Skawinska, A., Zuwała, J., 2015. Thermochemical and kinetic analysis of the pyrolysis process in *Cladophora glomerata* algae. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, 166–174.
- Poon C.S., Huang Q. and Fung P.C., 1999. Degradation kinetics of cuprophenyl yellow RL by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ultrasonication (US) process in aqueous solution. *Chemosphere*, 38:1005-1014.
- Pütün, A.E., Özcan, A., Pütün, E., 1999. Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: yields and structural analysis of bio-oil. *J.Anal. Appl. Pyrol.*, 52, 33–49.
- Quan, C., Gao, N., Song, Q. 2016. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121, 84–92.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70-80.
- Raheem, A., Azlina, W.A.K.G.W., Yap, Y.H.T., Danquah, M.K., Harun, R., 2015. Thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 990–999.
- Ramiro, A., Gonza, J.F., 1997. Catalyzed pyrolysis of grape and olive bagasse. Influence of. 4176–83.
- Saidur, R., Abdelaziz, E.A., Demirbas, A., Hossain, M.S., Mekhilef, S., 2011. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2262–2289.
- Saikia, R., Baruah, B., Kalita, D., Pant, K.K., Gogoi, N., Kataki, R., 2018. Pyrolysis and kinetic analyses of a perennial grass (*Saccharum ravannae* L.) from north-east India: Optimization through response surface methodology and product characterization. *Bioresource Technology*, 253, 304–314.
- Savova, D., Apak, E., Ekinici, E., Yardim, F., Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova, V., 2001. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass and Bioenergy*, 21:133-142.
- Sensöz, S., Angin, D., 2008. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake: part1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields. *Bioresource Technology*, 99(13), 5492–7.
- Serafin, J., Narkiewicz, U., Morawski, A.W., Wrobel, R.J., Michalkiewicz, B., 2017. Highly microporous activated carbons from biomass for CO<sub>2</sub> capture and effective micropores at different conditions. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 18, 73–79.

- Sharma, Abhishek., Pareek, V., Zhang, D., 2015. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1081–1096.
- Sonoyama, N., Hayashi, J-i., 2013. Characterisation of coal and biomass based on kinetic parameter distributions for pyrolysis. *Fuel*, 114, 206–215.
- Soria-Verdugo, A., Goos, E., García-Hernando, N., 2015. Effect of the number of TGA curves employed on the biomass pyrolysis kinetics results obtained using the Distributed Activation Energy Model. *Fuel Processing Technology*, 134, 360–371.
- Sun, L., Wan, S., Luo, W., 2013. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource Technology*, 140, 406–413.
- Sümer, S.K., Kavdır, Y., Çiçek, G., 2016. Türkiye’de tarımsal ve hayvansal atıklardan biyokömür üretim potansiyelinin belirlenmesi. *KSÜ Doğa Bil. Derg.*, 19(4), 379-387.
- Swain, P.K., Dasa, L.M., Naik, S.N., 2011. Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 4917– 4933.
- Tan, X., Liu, S., Liu, Y., Gu, Y., Zeng, G., Hua, X., Wang, X., Liu, S., Jiang, L., 2017. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource Technology*, 227, 359–372.
- Tanczuk, M., Junga, R., Werle, S., Chabiński, M., Ziólkowski, Ł., 2019. Experimental analysis of the fixed bed gasification process of the mixtures of the chicken manure with biomass. *Renewable Energy*, 136, 1055-1063.
- Thang, P.Q., Jitae, K., Giang, B.L., Viet, N.M., Huong, P.T., 2019. Potential application of chicken manure biochar towards toxic phenol and 2,4-dinitrophenol in wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 251, 109556.
- Tripathi, M., Sahu, J.N., Ganesan, P., 2016. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467–481.
- Uskan, B., 2009. Odun Talaşının Hidrotermal Dönüşümünden Elde Edilen Kimyasalların Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Vand, V., 1943. A Theory of the Irreversible Electrical Resistance Changes of Metallic Films Evaporated in Vacuum. *Proc. Phys. Soc.*, 3, 55-222.
- Vargas, D.P., Giraldo, L., Silvestre-Albero, J., Moreno-Piraján, J.C., 2011. CO<sub>2</sub> adsorption on binderless activated carbon monoliths. *Adsorption*, 17, 497–504.
- Vu Ly, H., Kim, S.S., Woo, H.C., Choi, J.H., Suh, D.J., Kim, J., 2015. Fast pyrolysis of macroalga *Saccharina japonica* in a bubbling fluidizedbed reactor for bio-oil production. *Energy*, 93, 1436-1446.
- Vuthaluru, H.B., 2003. Thermal behaviour of coal/biomass blends during co-pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 85, 141– 155.
- Wang, J., Zhang, M., Chen, M., Min, F., Zhang, S., Ren, Z., Yan, Y., 2006. Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass. *Thermo chim Acta*, 444, 110–4.
- Waqas, M., Aburiazaiza, A.S., Miandad, R., Rehan, M., Barakat, M.A., Nizami, A.S., 2018. Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery Technologies. *Journal of Cleaner Production*, 188, 477-488.
- Wang, Z., He, Z., Zhao, Z., Yi, S., Mu, J., 2017. Influence of ultrasound-assisted extraction on the pyrolysis characteristics and kinetic parameters of eucalyptus. *Ultrason. Sonochem.*, 37,47–55.
- Wang, J., Wang, S., 2019. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002-1022.
- Williams, P.T., Nugranad, N., 2000. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy*, 25(6), 493–513.
- Xu, R., Xiao, S.C., Yuana, J.H., Zhao, A.Z., 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. *Bioresource Technology*, 102(22), 10293-10298.
- Xiong, Z., Shihong, Z., Haiping, Y., Tao, S., Yingquan, C., Hanping, C., 2013. Influence of NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> modification on the characteristic of biochar and the CO<sub>2</sub> capture. *Bioenergy Res.*, 6, 1147–53.
- Xu, X., Cao, X., Zhao, L., 2013. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars. *Chemosphere*, 92(8), 955-961.
- Yaashikaa, P.R., Kumara, P.S., Varjani, S.J., Saravanan, A., 2019. Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. *Bioresource Technology*, 292, 122030.

- Yeter, H.O., 2005. Biyokütle Bileşenlerinin Biyokütlenin Termal Davranımına Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yıldırım, A., Eleroğlu, H., 2014. Organik Kanatlı Besleme. <https://arastirma.tarimorman.gov.tr> › tavukculuk › Belgeler.
- Yu, Y., Yu, J., Sun, B., Yan, Z., 2014. Influence of catalyst types on the microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. *J Anal Appl Pyrolysis*, 106, 86–91.
- Zhang, H., Xiao, R., Huang, H., Xiao, G., 2009. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. *Bioresour Technol*, 100(3), 1428–34.
- Zhang, M., Gao, B., 2013. Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 226, 286–292.
- Zhang, Y.J., Xing, Z.J., Duan, Z.K., Li, M., Wang, Y., 2014. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. *Appl. Surf. Sci.*, 315, 279–286.
- Zhang, X., Zhang, S., Yang, H., Shao, J., Chen, Y., Feng, Y., Wang, X., Chen, H., 2015. Effects of hydrofluoric acid pre-deashing of rice husk on physicochemical properties and CO<sub>2</sub> adsorption performance of nitrogen-enriched biochar. *Energy*, 91, 903–910.
- Zhang, Z., He, C., Sun, T., Zhang, Z., Song, K., Wu, Q., 2016. Thermo-physical properties of pretreated agricultural residues for bio-hydrogen production using thermo-gravimetric analysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 5234–42.
- Zhang, X., Wu, J., Yang, H., Shao, J., Wang, X., Chen, Y., Zhang, S., Chen, H., 2016. Preparation of nitrogen-doped microporous modified biochar by high temperature CO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> treatment for CO<sub>2</sub> adsorption: effects of temperature. *RSC Adv.*, 6, 98157–66.
- Zhang, Z., Zhu, Z., Shen, B., Liu, L., 2019. Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. *Energy*, 171, 581–598.
- Zhou, S., Han, L., Huang, G., Yang, Z., Peng, J., 2018. Pyrolysis characteristics and gaseous product release properties of different livestock and poultry manures: comparative study regarding influence of inherent alkali metals. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 134, 343–350.

## ÖZ GEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : Yıldız Uzun, Zeynep  
 Uyruğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 29.03.1987- SAMSUN  
 Medeni hali : Evli  
 Elektronik posta adresi : zeynepyildiz.omu@gmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi (OMÜ) Kimya Bölümü	2007-2011
Lisans	OMÜ Kimya Mühendisliği Bölümü	2012-2015
Yüksek Lisans	OMÜ Kimya Bölümü	2011-2014
Yüksek Lisans	OMÜ Kimya Mühendisliği Bölümü	2015-2018
Doktora	Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2014-2020

### Yayımlar

1. Yıldız, Z., and Uzun, H., 2015. Prediction of Gas Storage Capacities in Metal Organic Frameworks using Artificial Neural Network, Microporous And Mesoporous Materials, 208, 50-54 [Uluslararası]
2. Yıldız, Z., Uzun, H., Selim, C. and Yıldray, T. 2016. Application of Artificial Neural Networks to Co-combustion of Hazelnut Husk-lignite coal Blends. Bioresource Technology, 200, 42-47 [Uluslararası]
3. Uzun, H., Yıldız, Z., Jillian, L. G. and Selim, C. 2017. Improved prediction of higher heating value of biomass using an artificial neural network model based on proximate analysis. Bioresource Technology, 234, 122-130 [Uluslararası]
4. Yıldız, Z., and Ceylan, S., 2018. Pyrolysis of walnut shell biomass in fluidized bed

- reactor: Determination of optimum conditions for bio-char production, *Environmental Research Technology*, 1-4, 47-51 [Ulusal]
5. Kaya, N., Yıldız, Z. and Ceylan, S., 2018. Preparation and Characterisation of Biochar from Hazelnut Shell and Its Adsorption Properties for Methylene Blue Dye, *Journal of Polytechnic*, 21(4), 765-776. [Ulusal]
  6. Uzun, H., Yıldız, Z., Ceylan, S., 2019. Fast pyrolysis of biomass mixtures in a fixed bed reactor: Characterization of bio-oil product, *Environmental Research Technology*, 2, 1, 1-5. [Ulusal]
  7. Yıldız, Z., Kaya, N., Topcu, Y., Uzun, H., 2019. Pyrolysis and Optimization of Chicken Manure Wastes in Fluidized Bed Reactor: CO<sub>2</sub> Capture in Activated Bio-chars, *Process Safety and Environmental Protection*, 130, 297-305. [Uluslararası]
  8. Yıldız, Z., and Ceylan, S., 2019. Pyrolysis of tobacco factory waste biomass: TG-FTIR analysis, kinetic study and bio-oil characterization, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 136, 2, 783–794. [Uluslararası]

#### **Yurt İçi ve Yurt Dışı Bildiriler**

1. Yıldız, Z., Uzun, H., Ceylan, S., Topcu, Y., Artificial Neural Network for Modelling Co-Pyrolysis of Biomass-Coal Blends, 10/2014 Turkish-German Conference on Energy Technologies Ankara, Turkey [Uluslararası]
2. Yıldız, Z., Hydrogen As An Energy Carrier: Artificial Neural Network System Proposal For The Storage Of Hydrogen In Metal Organic Frameworks, 10/2015, International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion Ankara, Turkey [Uluslararası]
3. Yıldız, Z., Ceylan, S., Kinetic Studies of Eriobotrya Japonica Pyrolysis using Thermogravimetric Analysis, 5/2016, EURASIA 2016 Waste Management Symposium, İstanbul, Turkey [Uluslararası]
4. Uzun, H., Yıldız, Z., Ceylan, S., Co-Pyrolysis of C.Barbata Macroalgae-Coal: Artificial Neural Networks Models in Thermogravimetric Analysis (TGA) of Blends, 5/2016, EURASIA 2016 Waste Management Symposium, İstanbul, Turkey [Uluslararası]
5. Yıldız, Z., Ceylan, S., Co-pyrolysis of Ulva Prolifera Macroalgae-Coal Blends and Characterization of the Products Obtained, (ICES-2016) Second International Conference on Energy Systems, İstanbul, Turkey [Uluslararası]

6. Yıldız, Z., Uzun, H., Ceylan, S., Catalytic Co-Pyrolysis of Ulva Lettuca Macroalgae-Coal Blends: Thermal Behavior and Bio-char Production, (ICES-2016) Second International Conference on Energy Systems, İstanbul, Turkey [Uluslararası]
7. Müsellim, E., Palantöken, C., Yıldız, Z., Ceylan, S., Geyikçi, F., Biodiesel Production From Waste Cooking Oil Using Low Cost Heterogeneous Catalysts, (ICES-2016) Second International Conference on Energy Systems, İstanbul, Turkey [Uluslararası]
8. Yıldız, Z., Yiğit, H., Topcu, Y., Pridin-2,6-dikarboksilik Asit Kullanılarak Sentezlenen Metal Organik Kafes Yapılı Bileşiğin Karakterizasyonu, 9/2014, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-11) Eskişehir, Türkiye [Ulusal]
9. Yıldız, Z., Andaç, Ö., Ftalik Asit ve Vinilimidazol Ligantlı Cd(II) Metal Organik Kafes Yapılarının Sentezi ve Karakterizasyonu, 10/2012, Ulusal Kimya Kongresi Muğla, Türkiye [Ulusal]
10. Yıldız, Z., Uzun, H., Ceylan, S., Adsorbent Olarak Kullanılan Metal Organik Kafes Yapılı Bileşikler ve Yapay Sinir Ağları Uygulamaları, 9/2014, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-11) Eskişehir, Türkiye [Ulusal]
11. Yıldız, Z., Ceylan, S., Fast Pyrolysis of Marine Macroalgae-Coal Blends in Fluidized Bed Reactor And Characterization of Products, International Conference on Technology, Engineering and Science (ICONTEs), 10/2017, Antalya, Turkey [Uluslararası]
12. Uzun, H., Yıldız, Z., Ceylan, S., Kinetic study of chicken manure pyrolysis using distributed activation energy model, International Conference on Computational and Statistical Methods in Applied Sciences, 11/2017, (COSTAS-2017), Samsun, Turkey [Uluslararası]
13. Yıldız, Z., Uzun, H., Ceylan, S., Prediction of Higher Heating Value of Microalgae using Artificial Neural Network, International Conference on Computational and Statistical Methods in Applied Sciences, 11/2017, (COSTAS-2017), Samsun, Turkey [Uluslararası]
14. Uzun, H., Yıldız, Z., Ceylan, S., Fast Pyrolysis of Biomass Mixtures in a Fixed Bed Reactor: Characterization of Bio-oil Product, Eurasia Waste Management Symposium, 05/2018, (EWMS-2018), İstanbul, Turkey [Uluslararası]
15. Yıldız, Z., Ceylan, S., Biyokütle-Kömür Karışımlarının Co Pirolyzi ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu, 9/2016, Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu Samsun,



Türkiye [Ulusal]

16. Yıldız, Z., Ceylan, S., Investigation Of Possible Synergetic Effect During Co-Pyrolysis Of Makroalgae-Coal Blends by TG-DSC-FTIR, International Conference on Research in Education and Science (ICRES-2017), 5/2017, Kuşadası, Turkey [Uluslararası]
17. Yıldız, Z., Ceylan, S., A TG/DSC-FTIR study on catalytic co-pyrolysis of lignite coal-macroalgae blends, International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN-2017), 10/2017, Antalya, Turkey [Uluslararası]
18. Kaya, N., Yıldız, Z., Ceylan, S., Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Activated Carbon Produced from Hazelnut Shell, II. International Conference on Material Science and Technology (IMSTEC-2017), 10/2017, Nevşehir, Turkey [Uluslararası]
19. Yıldız, Z., Ceylan, S., Topcu, Y., Catalytic Co-Pyrolysis Of Coal-Macroalgae Blends Using Low Cost Catalysts In Fluidized Bed Reactor, The Internatinonal Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology in Çeşme/İzmir 10-12 2018 (IMSMATEC'18), Turkey [Uluslararası]
20. Yıldız, Z., Ceylan, S., Pyrolysis of Walnut Shell Biomass in Fluidized Bed Reactor: Determination of optimum conditions for bio-char production, (EWMS-2018), 05/2018, İstanbul, Turkey [Uluslararası]