T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRO VE MAKROALGLERİN BİYOCHAR ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

BURAK MUTLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. DİDEM ÖZÇİMEN

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRO VE MAKROALGLERİN BİYOCHAR ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Burak MUTLU tarafından hazırlanan tez çalışması 12.04.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Hanzade AÇMA

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, farklı karbonizasyon koşullarının katı ürün verimi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla yeni nesil biyokütle kaynağı olan farklı türdeki mikro ve makroalglerin karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon deneyleri ısı ve kütle transfer etkilerinin farklılıklarının gözlemlenmesi için iki farklı sistemde gerçekleştirilmiştir. Split tipi boru fırın reaktör ve termogravimetrik analiz sistemi gibi iki farklı ortamda gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinde sıcaklık, ısıtma hızı, azot gazı debisi, final sıcaklığında alıkonma süresi parametrelerinin kabonizasyon katı ürünü yani biyochar verimi üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

Lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşıp yol gösteren, ilgi ve zamanını hiç esirgemeyen, bana olan güvenini her zaman hissettiğim, sadece akademik anlamda değil, her konuda bana destek veren, çalışmaktan onur duyduğum çok kıymetli hocam Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyiminden faydalandığım, tezimin tamamlanmasında çalışmalarıma yardımcı olan Biyomühendis Anıl Tevfik KOÇER'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sürecinde tezime yaptığı katkılardan dolayı Doktora Öğrencisi Benan İNAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca; sadece yüksek lisansta değil tüm yaşamım boyunca her türlü desteklerini veren, her zaman yanımda olan babam Hüseyin MUTLU'ya, annem Yasemin MUTLU'ya ve kardeşim Samet MUTLU'ya teşekkür ederim.

Nisan, 2016

BURAK MUTLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....vii

KISALTMA LİSTESİ.....viii

ŞEKİL LİSTESİ.....ix

ÇİZELGE LİSTESİ x

ÖZET xi

ABSTRACT.....xiii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 2

1.3 Orijinal Katkı 2

BÖLÜM 2

BİYOKÜTLE 4

2.1 Biyokütle 4

2.2 Biyokütle Bileşenleri 4

2.3 Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Süreçleri 5

2.3.1 Fiziksel Süreçler 6

2.3.1.1 Kurutma 6

2.3.1.2 Parçacık Boyutunun Küçültülmesi 7

2.3.1.3 Özütleme 7

2.3.1.4 Pelletleme ve Briketleme 7

2.3.2 Biyolojik ve Biyokimyasal Süreçler 7

2.3.3 Termokimyasal Süreçler 8
2.3.3.1 Yanma 8
2.3.3.2 Sıvılaştırma 9
2.3.3.3 Gazlaştırma 9
2.3.3.4 Piroliz 10
2.4 Biyokütle Karbonizasyonu 12
2.4.1 Biyokütle Nedir 12
2.4.2 Biyochar Hammaddeleri 15
2.4.3 Karbonizasyon Reaksiyon Aşamaları 16
BÖLÜM 3
KARBONİZASYON KATI ÜRÜNÜ (BİYOCHAR) 19
3.1 Karbonizasyon Katı Ürününün Tarihçesi 19
3.2 Karbonizasyon Üzerine Literatür Çalışmaları 20
BÖLÜM 4
ALGLER 26
4.1 Makroalgler 27
4.2 Mikroalgler 28
BÖLÜM 5
DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR 31
5.1 Biyokütle Numuneleri 31
5.1.1 Adsorpsiyon deneyleri 32
5.1.2 Hammadeye Uygulanan Analizler 33
5.1.2.1 Boyut Küçültme ve Elek Analizi 33
5.1.2.2 Biyokütle Numunelerinin Kısa Analiz Sonuçları 34
5.2 Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyonu 35
5.2.1 Split Tipi Boru Fırın Sisteminin Tanıtılması 35
5.2.2 Kullanılan Termogravimetrik Analiz (TGA) Sisteminin Tanıtılması 36
5.2.3 Reaktörde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deneyleri 37
5.2.4 Karbonizasyon Deney Sonuçlarının değerlendirilmesi 37
5.2.4.1 Karbonizasyon Sıcaklığının Katı Ürün Verimine Etkisi 39
5.2.4.2 Isıtma Hızının Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi 42
5.2.4.3 Reaktörde Kalma Süresinin Katı Ürün Verimine Etkisi 43

5.2.4.4 Azot Debisinin Katı Ürün Verimine Etkisi 44
5.2.4.5 Karbonizasyon sonuçlarının istatiksel değerlendirilmesi 44
5.3 Karbonizasyon Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu 48
5.3.1 TGA Sonuçları 48
5.3.1.1 *Ulva lactuca* Makroalginin TG ve DTG eğrilerinin değerlendirilmesi 49
5.3.1.2 *Chlorella vulgaris* Mikroalginin TG ve DTG eğrilerinin değerlendirilmesi 52
5.3.1.3 *Codium fragile* Makroalginin TG ve DTG eğrilerinin değerlendirilmesi 54
5.3.2 FTIR Sonuçları 56
5.3.3 Adsorpsiyon Sonuçları 60
5.3.3.1 Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması 60
5.3.3.2 Birinci Dereceden Yalancı Model (Pseudo-First Order) 61
5.3.3.3 İkinci Dereceden Yalancı Model (Pseudo-Second Order) 61
BÖLÜM 6
SONUÇLAR VE ÖNERİLER 63
KAYNAKLAR 69
ÖZGEÇMİŞ 79

SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
g	Gram
I	Isıtma hızı
K	Kelvin
mg	Miligram
N	Azot gaz debisi
T	Karbonizasyon sıcaklığı

KISALTMA LİSTESİ

FTIR	Flouresence Transform Infrared
TGA	Termogravimetrik Analiz

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Biyokütleden fiziksel süreçler ile biyoyakıtlara geçiş 6
Şekil 2. 2 Ortak ham madde, tipik ürünler ve bu ürünlerin uygulama ve kullanımları ile ilgili olarak piroliz işlemleri [23] 13
Şekil 2. 3 Biyokütle kaynaklarının sınıflandırılması [5] 16
Şekil 2. 4 Biyokütlenin inert bir ortam altında termal bozunması: kurutma, karbonizasyon (piroliz) ve sekonder karbonizasyon 17
Şekil 5. 1 *Ulva lactuca*'nın yaş hali ve kurutulup, öğütülmüş hali 32
Şekil 5. 2 *Chrorella vulgaris*'in üretilmiş hali ve kurutulmuş hali 32
Şekil 5. 3 *Codium fragile*'nin yaş hali ve kurutulmuş hali 32
Şekil 5. 4 Split tipi boru fırın reaktör 35
Şekil 5. 5 Deney düzeneğinin şematik gösterimi 36
Şekil 5. 6 TG sistemi 36
Şekil 5. 7 Karbonizasyon öncesi yüksek sıcaklığa dayanıklı porselen krozelerde tartılmış ve reaktör ortamına alınmış numuneler 37
Şekil 5. 8 300 C' deki alg verimlerinin karşılaştırılması 41
Şekil 5. 9 500 C'deki alg verimlerinin karşılaştırılması 41
Şekil 5. 10 *Ulva lactuca*'nın 5°C/dk TG ve DTG eğrileri 49
Şekil 5. 11 *Ulva lactuca*'nın 20°C/dk TG ve DTG eğrileri 50
Şekil 5. 12 *Ulva lactuca*'nın 5°-20°C/dk DTG eğrilerinin karşılaştırılması 51
Şekil 5. 13 *Chlorella vulgaris*'in 5°C/dk TG ve DTG eğrileri 52
Şekil 5. 14 *Chlorella vulgaris*'in 20°C/dk TG ve DTG eğrileri 53
Şekil 5. 15 *Chlorella vulgaris*'in 5°-20°C/dk DTG eğrilerinin karşılaştırılması 54
Şekil 5. 16 *Codium fragile*'nin 5°C/dk TG ve DTG eğrileri 54
Şekil 5. 17 *Codium fragile*'nin 20°C/dk TG ve DTG eğrileri 55
Şekil 5. 18 *Codium fragile*'nin 5°-20°C/dk DTG eğrilerinin karşılaştırılması 56
Şekil 5. 19 *Ulva lactuca*'nın normal ve char halinin FTIR spektrumu 58
Şekil 5. 20 *Chlorella vulgaris*'in normal ve char halinin FTIR spektrumu 59
Şekil 5. 21 *Codium fragile*'in normal ve char halinin FTIR spektrumu 59

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Biyochar için SWOT analizi……15
Çizelge 5. 1 *Ulva lactuca*' nın ortalama tanecik boyu hesabı……33
Çizelge 5. 2 *Chlorella* vulgaris'in ortalama tanecik boyu hesabı……34
Çizelge 5. 3 *Codium fragile*'nin ortalama tanecik boyu hesabı……34
Çizelge 5. 4 Alglerin kısa analiz sonuçları……34
Çizelge 5. 5 Charların kısa analiz sonuçları…… 34
Çizelge 5. 6 *Ulva lactuca*'nın karbonizasyon deney sonuçları…….. 38
Çizelge 5. 7 *Chlorella vulgaris*'in karbonizasyon deney sonuçları…….. 38
Çizelge 5. 8 *Codium fragile'*nin karbonizasyon deney sonuçları…… 39
Çizelge 5. 9 Alg türlerinin verimlerinin karşılaştırılması…… 40
Çizelge 5. 10 *Ulva lactuca* türünün farklı karbonizasyon parametreleri sonucu elde edilen katı ürün verimleri için tasarım matrisi…….. 45
Çizelge 5. 11 *Chlorella vulgaris* türünün farklı karbonizasyon parametreleri sonucu elde edilen katı ürün verimleri için tasarım matrisi…….. 46
Çizelge 5. 12 *Codium fragile* türünün farklı karbonizasyon parametreleri sonucu elde edilen katı ürün verimleri için tasarım matrisi…….. 47
Çizelge 5. 13 Orijinal biyokütle numunelerinin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar……57
Çizelge 5. 14 Karbonizasyon katı ürünlerinin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar……58
Çizelge 5. 15 Birinci dereceden yalancı kinetik model sonuçları……61
Çizelge 5. 16 İkinci dereceden yalancı kinetik model sonuçları……62

ÖZET

MİKRO VE MAKROALGLERİN BİYOCHAR ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Burak MUTLU

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Dünya enerji tüketiminin hızlı bir şekilde artmaya devam etmesi ve fosil enerji kaynaklarının büyük miktarlarda tüketilmesi, atmosferdeki karbondioksit emisyonlarının yüksek konsantrasyonlara ulaşmasına neden olmakta, bu da sera etkisi ve global ısınma gibi önemli çevresel ve iklimsel sorunlara yol açmaktadır. Ayrıca fosil enerji kaynakları sadece yakıt olarak değil aynı zamanda kimya sektöründe de pek çok değerli ürünün üretiminde kullanılmaktadır. Bu bağlamda düşünüldüğünde de fosil enerji kaynaklarının yakıt olarak değil, çeşitli kimyasal maddelerin elde edildiği bir hammadde olarak değerlendirilmesinin daha mantıklı olacağı öngörülmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı; temiz, kolay bulunabilir ve yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının kullanımı önemini giderek artırmaktadır. Atmosferdeki net karbondioksit emisyon artışında katkısı olmayan, hemen her iklim ve coğrafyada bol miktarda bulunabilen, yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyokütle enerjisi yeterince değerlendirilebildiği takdirde, dünyadaki enerji gereksiniminin büyük çoğunluğunu temin edebilecek bir potansiyele sahiptir. Biyokütlenin avantajlarının yanısıra; düşük ısıl değer, yüksek nem ve uçucu madde içeriği, düşük yoğunluk ve yüksek oksijen/karbon oranı nedeniyle kömür gibi fosil yakıtlara göre dezavantajları da söz konusudur. Bu olumsuzlukları en aza indirmek amacıyla biyokütleye bir takım işlemler uygulanarak daha kaliteli yakıtların elde edilmesine çalışılmaktadır. Organik maddelerin, oksijensiz ortamda pirolizi/karbonizasyonu veya az miktarda oksijen varlığında gazlaştırma işlemi sonucunda elde edilen yüksek karbon ve mineral içerikli ürüne “Biyochar” denilmektedir. “Biyochar” karbonizasyon katı ürünü, biyoyakıt, metal

indirgeyici, toprak iyileştirici ve aktif karbon gibi pek çok uygulama alanına sahip bir materyaldir.

Son yıllarda yeni nesil biyokütle kaynağı olarak algler ön plana çıkmıştır. Algler fotosentetik pigmentlere sahip, karmaşık üreme sistemleri olmayan prokaryotik veya ökaryotik ilkel bitkisel organizmalar olarak tanımlanmakta olup, mikro ve makroalgler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Algler biyoyakıt üretimi başya olmak üzere, gıda, ilaç, kozmetik gibi birçok alandada kullanılmaktadır. Bu çalışmada Marmara ve Karadeniz sahillerinde atık olarak toplanan *Ulva lactuca* ve *Codium Fragile* makroalgleri ile laboratuvar ortamında yetiştirilmiş *Chlorella vulgaris* türü mikroalgden split tipi boru reaktör ve termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak farklı deney koşullarında biyochar üretimi gerçekleştirilmiş ve sıcaklık, azot gazı debisi, alıkonma süresi ve ısıtma hızının karbonizasyon katı ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir. En yüksek katı ürün (biyochar) verimi değerleri *Ulva lactuca* türüne ait olup 300°C karbonizasyon sıcaklığı, 20 °C/dak ısıtma hızı, 10 dk alıkonma süresi ve 300 ml/dak sürükleyici azot gazı debisi koşullarında elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen biyochar ürünler tekstil sanayinde önemli bir kirlilik oluşturan Remazol Brillant Blue R boyasının adsorpsiyonunda değerlendirilmiştir. Sonuç olarak çalışmada üç farklı tür algden elde edilen biyochar ürünün biyoyakıt ve farklı bir kullanım alanı olarak adsorbent şeklinde kullanımları önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Biyochar, Makroalg, Mikroalg, Karbonizasyon, Remazol Blue R, Adsorpsiyon

ABSTRACT

UTILIZATION OF MICRO AND MACROALGAE FOR BIOCHAR PRODUCTION

Burak MUTLU

Department of Bioengineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Increase in world energy consumption and large amount of consumption in fossil energy resources cause to reach higher concentrations of carbon dioxide emissions in the atmosphere. This also leads to significant environmental and climate problems such as the greenhouse effect and global warming in particular. Furthermore, Fossil energy resources are not only used as a fuel but also used in production of many valuable products in chemical sector. In this context, it is more logical that fossil energy resources has to be evaluated as the raw material for producing various chemical materials rather than using as a fuel,. Because of all these reasons; importance of clean, readily available and renewable alternative energy sources' usage is increasingly important.

If biomass energy which has no contribution to increase in net emissions of carbondioxide, can be found in all region and climate, is a renewable energy resources that can be evaluated adequately in the world, this can have potential to provide majority of energy needs of the world. Besides the advantages of the biomass; low thermal value, high moisture and volatile content, low density and high oxygen/carbon ratio is in question because of disadvantages compared to fossil fuels such as coal. In order to minimize the disadvantages, it is possible to apply a number of treatment to biomass for producing higher quality fuels. Carbonzation /pyrolysis in anaerobic conditions or gasification process of organic substances resulted with high carbon and mineral content products which are called "Biochar". Biochar has many treatment

areas such as carbonization of solid products, biofuels, reducing the metal, regenerating soil and activated carbon.

In recent years, Algae came to the fore as a new generation biomass resource. The algae which have photosynthetic pigments and do not have complex reproductive systems are defined as prokaryotic or eukaryotic primitive plant organisms and divided as micro and macro algae. Algae are used in many areas such as biofuel production, food, medicine and cosmetics. In this study, Biochar was produced from *Ulva lactuca* and *Codium Fragile* macroalgae which were gathered from beach of Marmara and Black Sea as waste and *Chlorella vulgaris* type of microalgae which are grown in labratory environment by using split type tube reactor and thermogravimetric analyzer in different experiment conditions and it was analized that temperature, nitrogen gas flow, retention time and heating rates' effects on carbonization solid product yield. The highest solid product (Biochar) yield was belongs to *Ulva lactuca* species with the conditions of 300°C carbonization temperature, 20 °C/min heating rate, 10 minutes retention time and 300ml/min absorbing nitrogen gas flow. Moreover, acquired biochar products were utilized for adsorption of Remazol Brillant Blue R paint which causes significant pollution in textile industry. As a result, it is recommended that acquired biochar product which is produced from three different algae species has to used as biofuel and adsorbent as a different usage area.

Keywords: Biomass, Biochar, Macroalgae, Microalgae, Carbonization, Remazol Blue R, Adsorption.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Enerji, üzerinde yaşadığımız dünyanın vazgeçilmez unsurlarından biridir ve iyi bir yaşam için hemen hemen tüm ihtiyaçlar enerji sayesinde giderilebilmektedir. Dünya'da artan nüfus ve gelişmekte olan teknolojiye bağlı olarak enerji gereksinimi sürekli olarak artmaktadır. Günümüzde enerji hammadde kaynaklarının % 80'i petrol, doğal gaz, kömür gibi birincil enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Bu enerji kaynaklarının rezervlerinin sınırlı ve yakın gelecekte tükenecek olması, sürdürülebilir gelişmenin sağlanmasını güçleştirmektedir. Ayrıca kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtların kullanımıyla açığa çıkan emisyonlar, çevresel sorunlara neden olduğundan fosil enerji kaynaklarına alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının önemi giderek artmaktadır [1]. Bu nedenle enerji üretiminde çevreye en az zarar veren, uzun vadede enerji açığını kapatan, ülkeleri enerji açısından dışa bağımlılıktan kurtaran, etkin ve düşük maliyette olan yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynakları üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır.

Fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında, gelişmekte olan ülkeler için yenilenebilir enerji kaynaklarından uygulama alanı en geniş olanların başında biyokütle gelmektedir. Yukarıda bahsedilen özelliklerin hepsini taşıması biyokütlenin stratejik bir enerji kaynağı olduğunu göstermektedir. Biyokütle dünya enerji tüketiminin yaklaşık %15'ini karşılamaktadır. Biyokütle elektrik enerjisi ve ısı enerjisi elde etmek için kullanılabileceği gibi, taşıtlar için yeni bir yakıt kaynağı olarak da kullanılabilir [2].

Biyokütle ve biyokütle atık maddeler, çeşitli prosesler sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşerek orijinal hallerine kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip ve taşınabilmesi kolay yakıtlara dönüştürülebilirler. Bu amaçla uygulanan termokimyasal prosesler arasında, en fazla çalışılan yöntemler karbonizasyon ve/veya pirolizdir. Termal bozunma sonrasında elde edilen katı ürün (biyochar) yakıt olarak, doğrudan briket olarak ya da aktif karbon hazırlamak için hammadde olarak ta kullanılabilir [3].

Biyokütlenin yaklaşık % 90'ı selüloz, hemiselüloz ve lignin ana organik bileşenlerinden, %10'u da düşük molekül ağırlıklı inorganik ve organik ekstraktiflerden oluşmaktadır. Biyokütlenin termal bozunum özellikleri genellikle bu üç ana bileşen temelinde incelenmektedir. Yapılan çalışmalar ana bileşenlerin bozunmasının farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleştiğini ve prosesin sonucunda farklı ürünlerin oluştuğunu göstermektedir [4].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, farklı türdeki mikroalg ve makroalglerle (Chlorella vulgaris, *Ulva lactuca* ve *Codium Fragile*) split tipi boru reaktör ve termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak farklı deney koşullarında biyochar üretimi gerkçekleştirilmiş ve sıcaklık, azot gazı debisi, alıkonma süresi ve ısıtma hızı parametrelerinin karbonizasyon katı ürün verimi üzerine etkisi incelenmiş ve deneysel sonuçlar faktöriyel tasarım kullanılarak yorumlanmıştır. Ayrıca elde edilen biyocharlar Remozal Blue boyasının adsorpsiyonunda değerlendirilmiştir.

1.3 Orijinal Katkı

Bu çalışmada, çoğu zaman çevre kirliliği olarak düşünülen, toplandığında ise imha edilen farklı türdeki makroalglerle (*Ulva lactuca* ve *Codium Fragile*) ve laboratuvar ortamında ürettiğimiz bir mikroalg türüyle (*Chlorella vulgaris*) split tipi boru reaktör ve termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak farklı deney koşullarında biyochar üretimi gerçekleştirilmiş ve sıcaklık, azot gazı debisi, alıkonma süresi ve ısıtma hızının karbonizasyon katı ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Dünya nüfusundaki hızlı artış ve hızlı endüstrileşme sonucu rezervlerinin azalması ve kullanılmalarıyla oluşan çevresel sorunlar, alternatif enerji kaynaklarının bulunmasını zorunlu kılmıştır.

Yenilenebilir enerji kaynakları olan algler de, bolca bulunabilme ve hızlı büyümelerinin yanı sıra sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülebilme gibi önemli özellikleri dolayısıyla da alternatif enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahip olacağından bundan sonra yapılacak çalışmalara referans olacaktır. Özellikle ülkemizde alglerden biyochar eldesi üzerine yok denecek kadar az çalışma olduğundan, yapılan bu tez çalışmasıyla literatüre orijinal katkı sağlanacaktır. Ayrıca, literatürde hem farklı türdeki alglerin hemde farklı sistemlerdeki, farklı deney koşullarının farklılıklarının aynı anda karşılaştırıldığı biyochar üretimi üzerine olan bir çalışmayla karşılaşılmamış olup, bu çalışmayla literatüre orjinal katkı sunulacaktır.

BÖLÜM 2

BİYOKÜTLE

2.1 Biyokütle

Biyokütle, ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan, bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddelerdir. Biyokütlenin havasız veya inert ortamda ısıl bozunmaya uğratılması sonucu enerji içeriği yüksek fosil yakıtlara alternatif katı, sıvı ve gaz yakıtlar üretilebileceği gibi farklı kullanım amaçlarına sahip karbonca zengin değerli malzemelerin de eldesi gerçekleştirilebilir. Karbonizasyon işleminde, biyokütle havasız veya inert ortamda termal dekomposizyon işlemine uğratılarak karbonca zengin ürünler elde edilir. Karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen katı ürün char, karbon içeriği yüksek katıdır. Karbonizasyon katı ürünü adsorbent olarak, yakıt olarak, metalürjik amaçlarla ve çeşitli kimya endüstrilerinde kullanılabilir.

Hammadde olarak kullanılacak biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, ısıtma hızı, azot gazı debisi ve sıcaklık gibi farklı proses parametreleri karbonizasyon işlemi ile elde edilecek katı ürün verimini etkiler [5]. Enerji kaynağı olarak kullanımlarının yanı sıra, biyocharlar son yıllarda tarım amaçlı olarak da kullanılmaktadır [6].

2.2 Biyokütle Bileşenleri

Biyoyakıt ve kimyasal maddeler üretmek için kullanılan biyokütlenin büyük organik bileşenleri büyük bir avantaj kazandırmaktadır. Biyokütlenin üç temel bileşeni vardır. Bunlar selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Biyokütle %40-%50 oranında selüloz, %15-%25 oranında hemiselüloz ve %20-%30 oranında da lignin bulundurmaktadır. Bu üç bileşen

biyokütlenin %90-%95'ini oluşturmaktadır. Geriye kalan %5-%10'luk kısım da minareller ve başka organik bileşenlerden oluşmaktadır [7].

Selülozun ortalama molekül ağırlığı 300 000-500 000 arasında bir değerdir ve $(C_6H_{10}O_5)_n$ genel formülüyle ifade edilir. Selüloz birçok karasal biyokütlenin ana bileşenidir. Suda çözünmez ve termal bozulması 350 °C civarında başlar.

Hemiselüloz $(C_5H_8O_4)_n$ genel formülüne sahip olup 500-200 monomerik birimi ve birkaç şeker atık birimi taşır. Selülozun aksine hemiselüloz seyreltik alkol çözeltilerinde ve suda çözünebilir. Termal bozulması 270 °C civarında başlar[4].

Lignin bazı bitkilerin hücre duvarlarında bulunan çok dallı ve monomoleküler aromatik polimerlerdir. Lignin odun biyokütlesinin %20-%40'ını, bitki biyokütlesinin ise %10-40'ını oluşturmaktadır [8]. Ligninin termal bozulma sıcaklığı 390 °C civarındadır. Lignin içerdiği üç farklı gruba göre sınıflandırılabilir. Bunlar Lig-C, Lig-O ve Lig-H olarak adlandırılmıştır [7].

Biyokütlenin fiziksel özellikleri bir üründen diğerine farklılık göstermektedir. Biyokütle yakıtları atmosferdeki CO_2 derişimini etkileyen, temiz yanabilen maddeler olup, kükürt ve azot derişimleri düşüktür ve H/C oranları genellikle yüksektir. Biyokütlede kükürt oranının düşük olması bir avantaj oluşturmaktadır. Bunun yanında düşük kül oranı ve yüksek ısıl değere sahip olan biyokütle linyit kömürüne göre daha avantajlıdır [9].

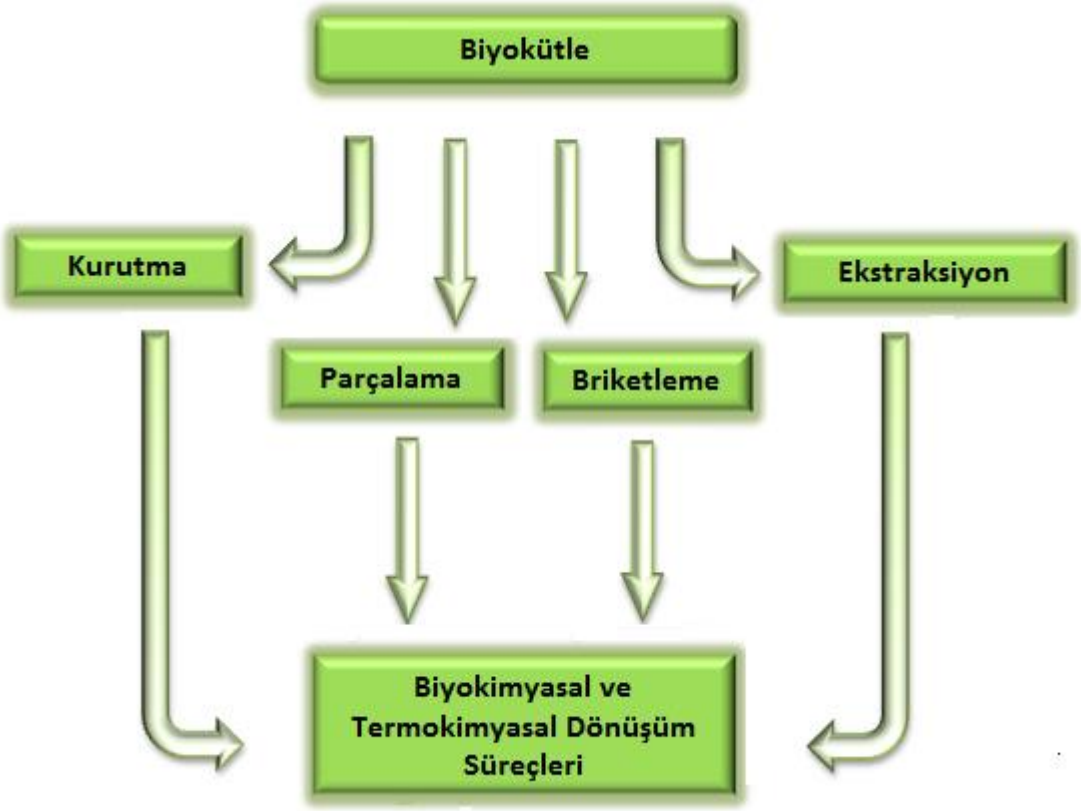
2.3 Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Fosil yakıtların çevreye verdiği zararlar düşünüldüğünde biyokütlenin önemi daha fazla anlaşılmaktadır. Biyokütle kaynakları fosil kaynaklardan bazı farklı özelliklere sahiptir. Biyokütle kaynakları genellikle homojen olmayan bir yapıda, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunluklu ve düşük ısıl değerlidir. Bu özellikler doğal olarak elde edilen yakıtların kalitesini olumsuz etkilemektedir. Biyokütlenin bu olumsuz özellikleri fiziksel süreçler ve dönüşüm prosesleri ile ortadan kaldırılabilmektedir. Biyokütleye uygulanan dönüşüm prosesleriyle katı, sıvı ve gaz yakıtlar veya kimya endüstrisi için değerli ürünler elde edilebilir.

Biyokütleden elde edilen yakıtların çeşitliliği, uygulanan dönüşüm prosesleri ve kullanılan biyokütle türüne bağlı olarak değişir [10].

2.3.1 Fiziksel Süreçler

Biyokütleyi dönüşüm süreçlerine hazır hale getirmek için birtakım fiziksel süreçlerden geçirmek gerekmektedir. Bu süreçler kurutma, boyut küçültme, özütleme ve pelletleme-briketleme olarak sıralanabilir. Şekil 2.1'de biyokütleden fiziksel süreçler ile biyoyakıtlara geçiş özetlenmiştir [11].



Şekil 2. 1 Biyokütleden fiziksel süreçler ile biyoyakıtlara geçiş

2.3.1.1 Kurutma

Kurutma basitçe suyun biyokütleden uzaklaştırılması olarak tanımlanabilir. Bu işlemin en ucuz ve en kolay olanı açık havada yapılan kurutmadır. Bu yöntem ucuz olabilir ancak işlem süresi havanın o günkü şartlarına göre değişebilmektedir. Eğer bu yöntem istenilen seviyede suyun uzaklaştırılmasını sağlamazsa sıcak hava akımlı veya püskürtmeli kurutucular kullanılabilir [11].

2.3.1.2 Parçacık Boyutunun Küçültülmesi

Kurutulmuş biyokütlenin parçacık büyüklüğünün, kullanıldığı proses öncesi miller, bıçaklar, bilyeler gibi çeşitli öğütme teknikleri kullanılarak istenilen büyüklüğe ayarlanması işlemine denir. Parçacık boyutunun küçültülmesi, biyokütlenin doğrudan yakıt olarak kullanımı, fabrikasyon olarak biriketlenmesi, dönüşüm süreçleri, depolama ve yükleme için önemlidir [12].

2.3.1.3 Özütleme

Biyokütle ayırma süreçlerine özütlemeye, damıtma ve kristalizasyon işlemleri örnek olarak verilebilir. Bitkilere uygulanacak özütleme işleminde polar olmayan çözücüler, reçineler, kimyasal maddeler ve sıvı yakıtlar elde edilirken, polar çözücüler ve fenolik maddeler kazanılabilir. Özütleme işlemi atığı, bitki küspesinden doğrudan yakmayla enerji elde edilebilmesinin yanı sıra biyolojik ve ısıl dönüşümle alkol, kimyasal maddeler, hayvan yemi, yapay gaz ve benzerleri elde edilebilir [13].

2.3.1.4 Pelletleme ve Briketleme

Pellet, odun artıklarının kurutulup, öğütülerek talaş haline getirildikten sonra yüksek basınçla sıkıştırılmasıyla çapı 6-10 mm boyutlarında oluşturulan maddedir. Briket ise 5-20 cm arasında değişen boyutlarda üretilir. Odun pelletleri genellikle kimyasal bağlayıcı maddeler eklenmeden yüksek basınçla oluşturulurlar. Biyokütlenin içerisindeki doğal moleküller bağlayıcı görevi de görmektedir [12]. Bu teknolojiler ile elde edilen biyobiriket ya da biyopelletler, taşıma ve depolamadaki kullanım kolaylığı ile yakıt olarak kullanımında büyük avantajlar sağlamaktadır.

2.3.2 Biyolojik ve Biyokimyasal Süreçler

Biyokütleye uygulanan biyolojik ve biyokimyasal süreçler havasız ortamda bozundurma, biyofotoliz ve fermantasyon olarak sınıflandırılabilir. Bu süreçlerde önemli kimyasallar ve yapay yakıtlar üretilmektedir [11].

Fermantasyon organik maddelerin mikroorganizmalar yoluyla başka maddelere dönüştürme işlemi olarak tanımlanabilir. Bu yöntem bazı ülkelerde şekerli ve nişastalı bitkilerden etanol elde etmek için kullanılmaktadır.

Havasız ortamda yani anaerobik bozundurma da biyokütlenin bakteriler kullanılarak metan, su ve karbondioksite bozundurulması olarak tanımlanmaktadır. Ürün olarak biyogaz elde edilir. Elde edilen bu biyogaz metanca zengin olup, biyokütle içindeki sülfürlü bileşikler hidrojen sülfide; azotlu bileşikler ise amonyağa mikrobiyolojik olarak dönüşmektedir [14].

Biyofotoliz, bazı mikroskopik algerin güneş enerjisi yardımıyla hidrojen ve oksijen elde etmesi işlemidir. Deniz suyu içindeki bu algler bir tür güneş pili gibi çalışarak deniz suyunu fotosentetik olarak ayrıştırmaktadır [15].

2.3.3 Termokimyasal Süreçler

Termokimyasal süreçler biyokütlenin katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülme prosesleridir. Bu sürecin amacı ham biyokütleyi daha kullanışlı ve daha değerli ürünlere dönüştürmektir. Bu termokimyasal süreçler 4 ana başlık altında incelenebilir. Bunlar yanma, sıvılaştırma, gazlaştırma ve pirolizdir. Piroliz de yavaş ve hızlı piroliz olarak iki başlıkta incelenebilir [16].

Termokimyasal dönüşüm süreçlerinde elde edilen ürünlerin kalitesini, bileşimlerini ve verimlerini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar reaksiyonlarda katalizör kullanılıp kullanılmaması, kullanılan reaktörün türü, besleme şekli, reaksiyon süresi, hammadde, partikül boyutu, ısıtma hızı ve sıcaklık olarak sıralanabilir [16].

2.3.3.1 Yanma

Yanma kısaca biyokütlenin oksijen ya da hava varlığında 800-1000 °C aralığında ısıl olarak bozunması işlemidir [17]. Biyokütleyi doğrudan yakma biyokütleden enerji üretiminin geleneksel şeklidir ve dünya nüfusunun yarısından fazlası temel enerji kaynağıdır. Yanma süreci ısıtmanın yanında elektrik üretiminde de kullanılabilir.

Doğrudan yanma için biyokütlenin kurutulmuş olması gerekir. Kurutulmayan hammaddeler de yanabilir ancak enerjinin bir kısmı suyun buharlaştırılması için

kullanılacağından yanma olayı tam olarak tamamlanamayacaktır ve yanma verimi düşecektir [17].

Biyokütle hammaddeleri karbonlu maddeler olduğu için yanma sonucunda CO_2 ve H_2O açığa çıkar. Bu iki maddenin yanı sıra biyokütlenin içerdiği başka elementlerden dolayı bazı oksit maddeler de açığa çıkabilir [1].

2.3.3.2 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, biyokütlenin düşük sıcaklıklarda/yüksek basınçta veya orta sıcaklıklarda/yüksek basınçta H_2 ilavesiyle, uygun katalizör ortamında, sıvı ürünlere dönüştürülmesidir. Sıvılaştırmada kullanılan reaktörler ve besleme sistemleri pirolize göre daha kompleks ve pahalı olduğundan bu dönüşüm sürecine ilgi daha azdır [17].

Sıvılaştırmada ana ürün 35-40 MJ/kg ısıl değerli, düşük oksijen içeren ve kararlı bir yapıya sahip olan bir sıvıdır. Yan ürün olarak elde edilen gaz, hidrojen üretmek için ya da düşük ısıl değerli yakıt gazı olarak kullanılır [16].

Sıvılaştırmada biyokütle hammaddesinin kurutulmasına gerek yoktur. Ayrıca sıvılaştırma ile elde edilen ürün fiziksel ve kimyasal olarak piroliz sıvı ürününden daha kararlıdır. Ayrıca hidrokarbonların saflaştırılmasına da gerek yoktur. Sıvılaştırmada asıl amaç maksimum verim ve sıvı ürünün minimum oksijen içermesidir. Bu nedenle sıvılaştırma sürecinde gerçekleşen reaksiyonların mekanizma ve hız kontrolü oldukça önemlidir [16].

2.3.3.3 Gazlaştırma

Gazlaştırma biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda hava, oksijen ya da buhar varlığında gaz ürünlerine dönüştürülmesi işlemidir. Gazlaştırma işlemi, düşük enerji gazları veren hava gazlaştırması, sentetik gaz üreten oksijen ve sentetik doğal gaz üretimi için kullanılan hidrojen gazlaştırması olmak üzere üç grupta toplanabilen termal dönüşüm süreçlerini içerir. Gazlaştırma için kullanılan hammadde genellikle odundur. Doğrudan yanmada olduğu gibi hammaddenin, daha yaş hammaddeler üzerinde yapılan çalışmalar geliştirilmesine rağmen, genellikle kuru olması gerekmektedir [4].

Gazlaştırma gaz ürün veriminin önemli olduğu ısıl dönüşüm sürecidir. Gazlaştırma dört başlık altında incelenebilir. Bunlar hava ile gazlaştırma, oksijen ile gazlaştırma, buhar ile gazlaştırma ve hidrojen ile gazlaştırmadır. Hava ile gazlaştırmada düşük ısıl değere (5 MJ/m^3) sahip gazlar açığa çıkar. Hava ile gazlaştırma işleminde ürünler CO, CO_2, H_2, CH_4, N_2 ve katrandır. Bu işlemden elde edilen bu gazlar genellikle ısı ve elektrik üretimi için kullanılmaktadır. Oksijen ile gazlaştırmada orta ısıl değerli gazlar (10-12 MJ/m^3) açığa çıkar. Bu işlemde oluşan ürünler CO, CO_2, H_2, CH_4 ve katrandır. Bu proses yüksek basınçlara ihtiyaç duyar ve metanol üretimi için kullanılır. Buhar ile gazlaştırma işleminde de oksijen ile gazlaştırmada olduğu gibi orta ısıl değerli gazlar (10-12 MJ/m^3) açığa çıkar. Bu işlemde oluşan ürünler yine CO, CO_2, H_2, CH_4 ve katrandır. Gazlaştırma sonucunda elde edilecek en değerli gaz yüksek ısıl değere sahip, doğal gaz yerine geçebilecek gazdır. Bu gaz hidrojen ile gazlaştırma adı verilen bir gazlaştırma yöntemiyle elde edilir. Ayrıca orta ısıl değerli CO ve H_2 karışımı olan sentez gazı da önemli bir üründür. Bu sentez gazı kimyasal süreçler, H_2 üretimi ve piroliz sıvılarının iyileştirilmesi için kullanılmaktadır. Düşük ısıl değerli gazlar ise yukarıda belirtildiği gibi ısı ve elektrik üretiminde kullanılır [9].

2.3.3.4 Piroliz

Piroliz (Pyrolysis) kelimesi yunanca bir kelime olup pyr = Ateş; olysis = ortaya çıkmak anlamına gelmektedir. Piroliz, biyokütleden oksijensiz ortamda organik moleküllerin parçalanmasıyla katı, sıvı ve gaz elde etme işlemidir [12]. Daha kapsamlı bir tanım yapmak gerekirse piroliz çeşitli biyokütlelerden gaz, yağ ve kömür (char) elde etmek için kullanılan ve oksijen yokluğunda gerçekleşen bir termokimyasal dönüşüm sürecidir. Bu teknik büyük hidrokarbonların ve diğer moleküllerin, daha küçük ve istenilen seviyede hidrokarbonlar elde etmek için oksijen yokluğunda ve bir boyut seçici katalizör kullanarak yıkımını gerçekleştirir [18].

Piroliz işleminden yukarıda bahsedildiği gibi katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilir. Bu ürünlerden her birinin özellikleri, reaksiyonun meydana geldiği reaktör sıcaklığı, ısıtma hızı, içerde kalış süresi gibi parametrelere bağlıdır. Örneğin düşük sıcaklıkta ve uzun alıkonma süresinde biyochar elde edilirken; yüksek sıcaklık ve uzun alıkonma süresinde

biyokütlenin gaz ürününe dönüşümü gerçekleşir. Orta sıcaklık ve kısa alıkonma süresinde ise maksimum sıvı üretimi gerçekleşir [16].

Sıcaklık ve işlem koşullarına bağlı olarak piroliz prosesleri; geleneksel piroliz, yavaş piroliz, hızlı ve flash piroliz olmak üzere dört alt sınıfa ayrılır. Ayrıca vakum, ultra ve hidropiroliz gibi ileri piroliz teknolojileri de mevcuttur [16].

Geleneksel piroliz ürünleri katı, sıvı ve gazdır, ancak bu yöntem yüksek katı verimi isteniyorsa tercih edilmektedir. Gaz ürün elde etmek isteniyorsa 600 °C'nin üzerinde bir sıcaklık kullanılır. Sıvı ve katı ürün için bu sıcaklık daha düşük tercih edilebilir [16].

Yavaş piroliz, geleneksel pirolizle çok benzerdir. Aynı geleneksel pirolizde olduğu gibi yüksek katı verimi için en uygun piroliz yöntemidir. Düşük ısıtma hızı, orta seviyede sıcaklık ve uzun alıkonma sürelerinde gerçekleşir [16].

Flash piroliz adından da belli olduğu gibi çok hızlı gerçekleştirilen pirolizdir. Bunun için genellikle 500 °C sıcaklık tercih edilirken, yüksek ısıtma hızı ve çok kısa alıkonma süresinde piroliz işlemi gerçekleştirilir. Bu yöntemle elde edilen sıvı ürün genellikle katran ya da biyoyakıt olarak adlandırılır ve bu ürünler kazanlarda ve motorlarda yakıt olarak kullanılabilir [16].

Hızlı piroliz de flash pirolizdeki gibi yüksek ısıtma hızı ve çok kısa alıkonma süresinde gerçekleşir ve sıvı ürün için günümüzde oldukça fazla tercih edilen bir teknolojidir. Katı ürün verimi minimumdur. Gaz ürün ise orta ısıl değerlidir. Bu nedenle katı ve gaz ürün üretimi için bu yöntem kullanılmaz. Hızlı piroliz piroliz sıcaklığına bağlı olarak yukarıda bahsedilen flash piroliz ya da ultra piroliz olarak adlandırılır [16].

Piroliz işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil olmak üzere sınıflandırılabilir. Birincil ürünler doğruda doğruya yakıt olarak kullanılabileceği gibi saflaştırılarak ikincil ürünler şeklinde de kullanılabilir [4].

Piroliz sürecini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar ısıtma hızı, sıcaklık, hammaddenin partikül boyutu, basınç, piroliz ortamı, reaktör tipi ve katalizör kullanılıp kullanılmamasıdır [19].

Sıcaklık piroliz sürecini etkileyen en önemli faktördür. Elde etmek istenilen ürünün verimini etkilediği gibi bunların kimyasal yapılarında da farklılıklar oluşmasına neden

olabilir. Daha önce yapılan çalışmalarda sıcaklığın artmasının ürünlerdeki H/C ve O/C oranlarının azalmasına neden olduğu belirlenmiştir [19].

Isıtma hızı da ürünlerin dağılımını ve kimyasal bileşimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Ancak bu özelliklerin belirlenmesinde tek başına çok etkili değildir. Bu nedenle değerlendirme yapılırken alıkonma süresi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ele alınmalıdır [19].

Parçacık boyutundaki artış parçacık içinde sıcaklık değişimine sebep olur, bu yüzden çalışılan sıcaklıkta iç sıcaklık yüzeylerinin sıcaklığı düşüktür bu da katı ürün veriminde artış, sıvı ve gaz ürün veriminde azalmaya neden olur [19].

Piroliz ortamı, pirolizi etkileyen maddelerin ortamda bulunup bulunmamasıyla ilgili bir ifadedir. Piroliz normal (statik), sürükleyici gaz (N2, He, Ar, gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı ortamlarında gerçekleşebilir. Her bir ortamda elde edilen ürünün miktarı ve kalitesi farklı olmaktadır [4].

Katalizör, reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon hızını artıran maddelere verilen addır. Bu maddeler reaksiyondan hiçbir değişikliğe uğramadan çıkar. Ayrıca kimyasal olarak reaksiyon mekanizmasını değiştirir. Bu maddelerin kullanımı ürün verimi ve seçiciliği açısından önem taşır. Katalizörler bazı ürünlerin oluşumunu hızlandırırken bazılarınınkini de yavaşlatır [4].

2.4 Biyokütle Karbonizasyonu

2.4.1 Biyokütle Nedir

Biyokütle dönüşümünün termal ve kimyasal prosesleri, ısı ve elektrik üretmek için direkt yakma, daha sonra işlem görecek olan sıvı ve gaz yakıtları üretmek için ise karbonizasyon ve gazlaştırmadan oluşur [20].

Karbonizasyon işlemi, biyokütlenin havasız veya inert ortamda termal bozundurulmaya uğratılması sonucu karbonca zengin ürün eldesi işlemidir [5].

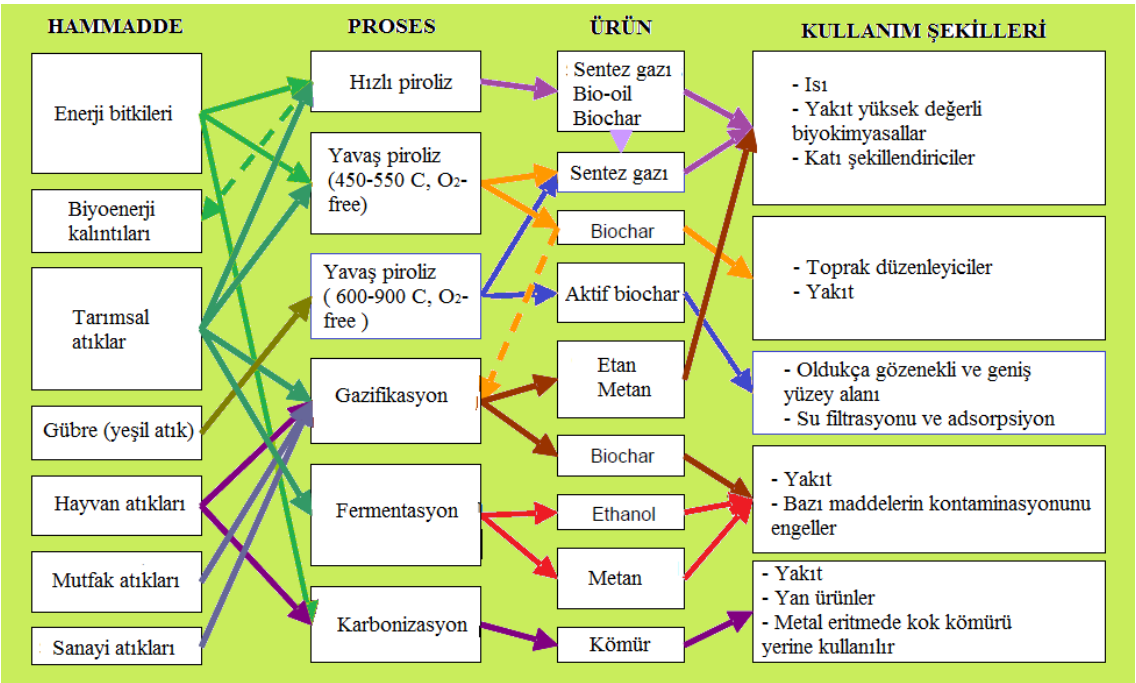
Karbonizasyon sonucu oluşan reaksiyon ürünleri 3 gruba ayrılabilir [21]:

- Kalıcı gazlar (CO_2, CO, CH_4, H_2 ve C_2 hidrokarbonları)

• Pirolitik sıvı (bio-oil/tar)

• Char

Karbonizasyon işleminin ana ürünü, karbonca zengin katı ürün ‘‘char‘‘ olarak adlandırılır [5]. Karbonizasyon katı ürünü, yenilenebilir yakıt ya da metal indirgeyici, toprak iyileştirici, aktif karbon ve biokarbon elektrotları gibi diğer uygulamalarda kullanılır [22]. Daha detaylı incelenecek olursa, karbonizasyon katı ürünü, char, çeşitli kullanım alanlarına sahiptir: Yakıt olarak kullanıldığında, doğrudan (pişirme, ısınma, tütün kurutma), karışım olarak (katı-su karışımları, katı-fuel karışımları, katı-bitkisel yağ karışımları) ve briketleme ile yakıt olarak kullanılır. Metalurjik amaçlı kullanım alanları; bakır, dökme demir, pirinç, nikel, çelik, zırhlı plaka, dökme plaka ve alüminyum üretimi olarak sıralanabilir. Biyocharın kimya endüstrisinde de geniş bir kullanım alanı vardır. Bunlar aktif karbon, karbon siyahı, karbondisülfür, silisyum karbür, kalsiyum karbür, karbonmonoksit, potasyum siyanür, pastel boya, ilaç, ısıl işlem ve toprak ıslahı olarak adlandırılır [5]. Karbonizasyon işlemi sonrası biyokütle ürünlerinin kullanım alanları aşağıda Şekil 2.2‘de gösterilmiştir.



Şekil 2. 2 Ortak ham madde, tipik ürünler ve bu ürünlerin uygulama ve kullanımları ile ilgili olarak piroliz işlemleri [23]

Biyochar, içine katıldığı toprağın hava almasını ve köklerin toprak içinde daha kolay ilerlemesini sağlayarak toprak kalitesini arttıran doğa dostu bir üründür. Bunun yanı sıra, içerdiği karbonu toprağa gömerek atmosfere geri dönmesini önleyeceğinden, üreten ülkelere Kyoto Protokolü kapsamında, karbon puanı sağlar [24].

Biyochar esasen amorf ve grafin karbondan oluşan bir yapıdadır. Piroliz sıcaklığı arttırıldığında karbon yapısı amorfdan aromatik ve grafin kağıt formuna dönüşür ve bu iki yapı kaynaşır [25].

Gözeneklilik ve yüzey alanı biyocharın önemli özelliklerindendir. Geniş gözenekler orijinal biyokütlenin damarlı yapısının bir sonucudur. Bu geniş porların yanında biyochar yüzeyinde nanoporlar da bulunmaktadır. Bu mikroporların sebebi de piroliz sırasındaki yüksek sıcaklıktır. Biyochar hammadde ve proses parametrelerinin bir sonucu olarak geniş yüzey alanına sahiptir. Yüksek piroliz sıcaklığı alifatik karbon yapısını aromatik karbon yapısına dönüştürmektedir. Bunun sonucunda da biyochar fazla mikropor sayısına ve geniş yüzey alanına sahip olmaktadır [25].

Biyocharın birçok avantajı vardır. Ancak bu avantajlarının yanında bazı dezavantajları da vardır. Çizelge 2.3'te biyocharın SWOT analizi verilmiştir [26].

Çizelge 2. 1 Biyochar için SWOT analizi

Yakıtlar	Biyochar
Güçlü Yanlar	Biyocharın toprağa, ekosisteme ve iklime birçok yararı vardır.
	Biyochar üretimi biyokütle ısıtma sistemleri ile birlikte entegre olabilir.
	Biyochar üretiminden yan ürün olarak sıvı biyoyakıtlar elde edilebilir
	Fosil yakıtlar ve motorin ile karşılaştırıldığı zaman biyocharın yanması esnasında egzoz emisyonu (NOX, CO, HC, partikül) çok daha düşüktür.
	Biyochar günümüzün en önemli çevre sorunlarından olan iklim değişikliğine umut vaat eden bir çözümdür.
	Biyochar gıda güvenliği, enerji güvenliği, iklim gibi politik endişelere karşı sinerjik çözümler sağlar.
	Biyochar taşınabilir ekipmanlar ile orman arazilerinden ekonomik olarak faydalanmayı sağlar. Böylece biyokütlenin taşınması ve korunması için oluşacak maliyetler ortadan kalkar.
Zayıf Yanlar	Topraktaki biyochar mekanizmaları hakkında bilimsel bilgi eksikliği vardır.
	Biyocharın toprağa zarar verecek toksik maddeler üretme potansiyeli vardır.
	Biyocharın yeterli seviyede ekonomik ve etkili üretim teknolojisi yoktur. Enerji eldesi zor ve ekstra maliyet gerektirmektedir
	Biyocharın uygulama alanları ve biyochar-toprak inhibe sistemlerinin geliştirilmesi hakkında yeterli bilgi mevcut değildir.
	Mevcut teknolojilerle tutarlı biyochar üretimi zordur. Kalite kontrol testleri çok maliyetlidir ve kalite güvence methodları yetersizdir.
	Biyochar pazarlama amacı ve kamu desteğinin oluşturulması gibi açıklanması zor karmaşık bir konudur.
Fırsatlar	Biyokütle kaynakları düşünüldüğünde Türkiye'nin güçlü bir biyochar potansiyeli vardır.
	Türkiye'deki erozyon sorunu düşünüldüğünde biyocharın tarım topraklarının iyileştirilmesinde kullanımı potansiyeli vardır.
	Biyochar kullanımı için mevcut birçok pazar vardır.
Tehditler	Biyochar zayıflıkları regülasyonda aksaklıklara neden olabilir ve ticarileştirmeye engel teşkil edebilir.
	Tüketiciler henüz bu tip bir yakıtı kullanmaya alışık değillerdir.
	Biyochar ekosisteme zarar verebilir gibi genel ve yanlış algılara dayanarak muhalefet kesimi oluşabilir.

2.4.2 Biyochar Hammaddeleri

Yapılan son çalışmalar toprak ıslah edici biyocharın pirolizinde kullanılan hammaddenin önemli olduğunu gösterse de enerji üretmede kullanılacak biyocharın hammaddesi

konusunda çok fazla görüş birliği yoktur. Bunun başlıca sebebi mevcut ticari bitkilerin sayısının az olması ve bu bitkiler için yeterli teşviklerin verilmemesidir. Buna rağmen bazı araştırma ölçekli piroliz bitkileri kullanılarak geniş bir yelpazede deneyler yapılmıştır [27]. Son zamanlarda ticari ölçekli üretimlerde ve araştırmalarda hammadde olarak odun kaynaklı malzemeler, tahıl atıkları, bazı endüstriyel alanların organik atıkları, evsel ve şehirsel atıklar kullanılmaktadır [28].



Şekil 2. 3 Biyokütle kaynaklarının sınıflandırılması [5]

Hammaddenin karbon, hidrojen, oksijen oranları ticari kullanımda ve yakıt kalitesinde anahtar parametrelerin başında gelmektedir. Ayrıca hammaddedeki hemiseluloz, seluloz ve lignin oranları da üretilecek maddenin verimini doğrudan etkilemektedir. Yüksek verimli biyochar üretilmek isteniyorsa pirolizde lignin oranı yüksek hammaddeler kullanılmalıdır [29].

2.4.3 Karbonizasyon Reaksiyon Aşamaları

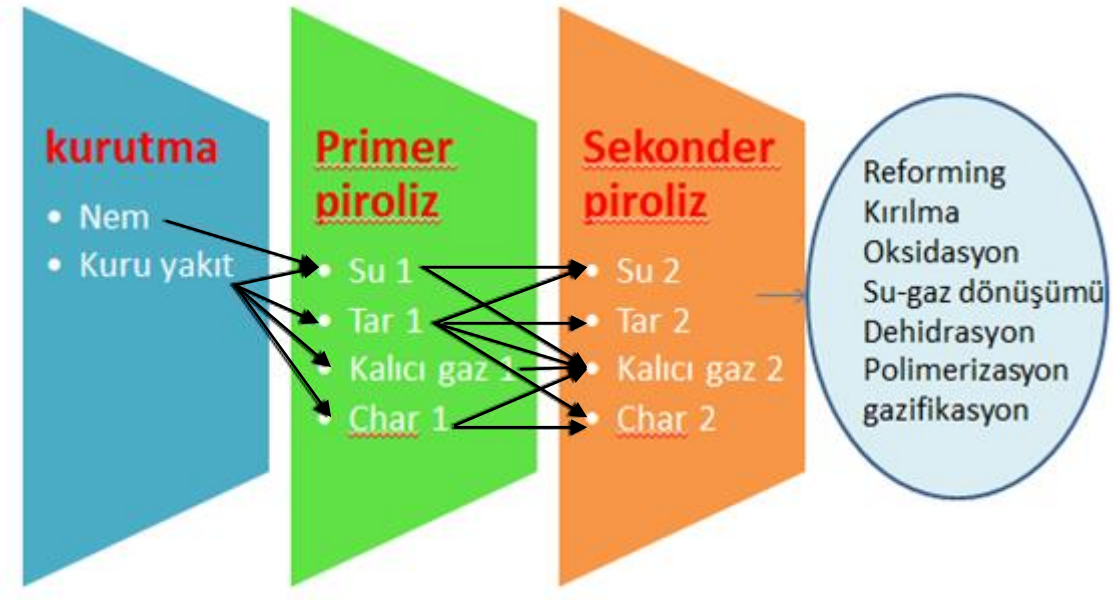
Karbonizasyon 3 aşamadan oluşur:

1.adım: Biyokütle→Su + Reaksiyona girmemiş kalıntı

2.adım: Reaksiyona girmemiş kalıntı→$(Uçucu+Gaz)_1+(Char)_1$

3.adım: $(Char)_1 \rightarrow (Uçucu+Gaz)_2+(Char)_2$

Aşağıda Şekil 2.4'te karbonizasyon aşamaları adım adım şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 2. 4 Biyokütlenin inert bir ortam altında termal bozunması: kurutma, karbonizasyon (piroliz) ve sekonder karbonizasyon

Yukarıdaki mekanizmalara göre, 3 reaksiyon aşaması sonucu oluşur. İkinci adımda oluşan primer biyochar, biyocharın kimyasal düzenlenmesi ile karbonca zengin katı ürüne dönüşür [31]. Önce ilk aşama (karbonizasyona hazırlık) 120-200°C arasında gerçekleşir ve hafif bir kütle kaybı meydana gelir. Karbondioksit, karbonmonoksit ve suyun açığa çıkması ile birlikte karbonil grupları, serbest radikallerin oluşumu ile birlikte bağ kırılması gerçekleşir. Primer karbonizasyon, katı ürün dekompozisyonunun oluştuğu asıl karbonizasyon reaksiyonudur. Büyük derecede kütle kaybı söz konusudur [32]. Primer uçucular, biyokütlenin bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktiflerin kimyasal bağlarının termal kırılması sonucu oluşur. Primer uçucular, gaz ürünler (CO_2 , CO, CH_4) ve yoğunlaşabilir ürünlerdir (organik bileşenler ve su). Primer karbonizasyon aşaması 500 °C den düşük sıcaklıklarda, uçucu olmayan karbonca zengin katı ürün (char) oluşumu ile sonlanır [33].

Sekonder karbonizasyon, C-H ve C -O bağlarının devamlı kırılması ile katı ürün oluşum sürecinin devam ettiği bir aşamadır [34]. Daha yüksek sıcaklıklarda, katı ürün içerisinde açığa çıkmış primer uçucular sekonder reaksiyonlara maruz kalır. Kırılma, reforming, dehidrasyon, kondenzasyon, polimerizasyon, oksidasyon ve gazifikasyon reaksiyonları gibi homojen veya hetorojen olarak meydana gelen seri ve paralel reaksiyonlar meydana gelir. Primer reaksiyon sonucu oluşan katı ürün, char, organik uçucuların

daha hafif gazlara dönüşmesi (kırılma) ve sekonder char ouşumu (polimerizasyon) açısından sekonder reaksiyon süresince aktif olabilir. Ayrıca üniform partiküllerde, ısıtma hızı, kuruma ve primer piroliz işlemini sağlarken, üniform yapı partiküller içerisinde sekonder reaksiyon oluşumunu limitler. Ancak uniform olmayan partiküllerde, sekonder reaksiyon partikül içerisinde oluşur ve char verimini arttırır. Partikül kalınlığının artması ile, partikül içerisinde primer piroliz ile oluşan ürünlerin taşınım zamanı artar ve char tabakasından geçiş daha da zorlaşır. Bu durum char verimini arttırıcı yönde etki eder [34].

BÖLÜM 3

KARBONİZASYON KATI ÜRÜNÜ (BİYOCHAR)

3.1 Karbonizasyon Katı Ürününün Tarihçesi

Siyah karbon, bitkilerin ve fosil yakıtların tamamlanmayan yanması sonucu oluşur. Aromatik yapısı ile siyah karbon oldukça dayanıklıdır [35]. Siyah karbon, kimyasal ve biyolojik açıdan oldukça dayanıklı C havuzu olarak tanımlanır ve toprakta uzun süre kalabilir. Biyokütlenin siyah karbon formuna dönüştürülmesi karbonun, hızlı biyolojik karbon çevriminden, yavaş jeolojik karbon çevrimine dönüşümüne sağlayıcı bir yol olarak görülmektedir [36].

Siyah karbon kimyasal bakımdan oldukça inerttir. Denoviyen döneminde tortul kayıtlarında, binlerce, milyonlarca yıl önce karasal bölgelerde, dördüncü çağların sonlarında buzul ve göl tortullarında bulunması, bozunmaya karşı dayanıklı olduğunun bir kanıtıdır [35].

Terra Preta antropojenik bir topraktır. Yaklaşık 7000 yıl önce, yerli Amerikan halkı, bu verimli toprakların oluşmasını sağlayan ilk kişilerdir [37]. Amazon antropojenik topraklarının oluşumu ile ilgili pek çok hipotez olsa da, Kolomb öncesi kökenli olduğu kabul edilmiştir. Bu verimli toprakların, istemli toprak iyileştirme prosesleri ya da yerli halkın tarımsal ve evsel faaliyetlerinin yan ürünleri olarak ortaya çıktığı henüz açıklığa kavuşmamıştır [38]. Amazon antropojenik toprakları (Terra Preta de Indio) siyah karbon içerir. Bitki ve hayvan kalıntıları, yerli halkın ateş ve kül kalıntıları ile birlikte Ca, P, Cu, Mg, Zn, Sr ve Ba gibi çeşitli kimyasal elementlerin varlığı bu verimli toprakların oluşmasına katkıda bulunmuştur [39]. Komşu topraklar ile

karşılaştırıldığında, antrosol toprakları, her bir toprak birimi başına 1.9 kat daha fazla siyah karbon içeriği ile katyon değiştirme kapasitesine sahiptir [40]. Terra preta toprakları, biyochar içermeyen komşu topraklar ile kıyaslandığında (pH 3.9-4.6), oldukça iyi seviyede pH göstermiştir (pH 5.0-6.4) [41].

Siyah karbon, toprak organik karbonunun önemli bir bölümünü oluşturur; Avustralya, Brezilya, Alman çernozem topraklarında toprak organik karbonunun %30-%45 aralığındadır [42]. 2000 yılı aşkın bu antropojenik topraklara Brezilya Amazon havzasında, Ekvator ve Peru gibi Güney Amerika'nın belirli bölgelerinde, Benin ve Liberya olmak üzere Batı Afrika'da ve Güney Afrika'nın geniş çayırlarında rastlanır [43].

Pirojenik karbon termal, kimyasal ve fotooksidayona karşı yüksek derecede dayanıklıdır. Pirojenik karbon her ne kadar toprakta bozunmaya uğrasada, bozunmaya karşı oldukça dayanıklı ve toprağa uygulanması karbonu toprağa gömme açısından oldukça önemli bir mekanizmadır. Kısımsal oksidasyona uğramasından dolayı, aromatik birimler asidik bileşenlere (karboksilik) de sahiptir, bu durum yüksek katyon değiştirme kapasitesi özelliğini ortaya çıkarmaktadır [43].

Amazon antropojenik topraklarından alınmış humik asit aril ve iyonize oksijenlenmiş fonksiyonel gruplardan oluştuğu bulunmuştur. Bu yapısal ve fonksiyonel grupların varlığı bu toprakların yüksek verimliliğini tamamlar [44]. Biyocharın iklim değişikliğini azaltmak amaçlı kullanılmasının altında yatan iki neden; bozunmaya karşı stabil yapısı ve organik karbonun atmosfere CO_2 olarak yavaş dönüşümüdür [45].

3.2 Karbonizasyon Üzerine Literatür Çalışmaları

Choi vd. [46], *Saccharina japonica* türü kahverengi algi kullanarak sabit yataklı reaktörde 450 °C sıcaklıkta biyo-oil ve biyochar üretmişlerdir. Biyo-oil ve biyochar verimi sırasıyla %47 ve %33 çıkmıştır. Etanol ve asit ile ön muamelede bulunulan alglerin biyo-oil veriminde azalma görülmüştür. Biyochar veriminde de fark edilebilir bir değişiklik göze çarpmamıştır. Bu ön uygulamalar biyochardaki kül içeriğinin azalmasına yol açmıştır. Bu tür biyocharların katı yakıt olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Chaiwong vd. [47], Spirulina türü mikroalg, *Spirogyra ve Cladophora* türü makroalglerden yavaş piroliz ile biyochar ve biyo-oil üretmişlerdir. Deney sonucunda alglerin piroliz reaksiyonlarının daha kolay ve daha düşük enerji gerektirdiği görülmüştür. Biyo-oil verimi en yüksek *Spirulina*, en düşük de *Cladophora'*da çıkmıştır. Biyochar verimi de üç alg türü için oldukça benzer çıkmıştır (%28-31); ancak yakıt olarak kullanmak için en yüksek potansiyelli biyocharların *Spirulina* ve *Spirogyra* biyocharları olduğu görülmüştür.

Ronsse vd. [48], yaptıkları çalışmada farklı biyokütle örneklerinden yavaş piroliz ile biyochar üretip bunların karşılaştırmasını yapmışlardır. Deneyde hammadde olarak çam ağacı, yeşil belediye atığı, saman ve kuru alg kullanmışlardır. Deney sonucunda en düşük verimin kuru algden üretilen biyochar verimi olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin kül içeriğinin fazla olmasından kaynaklandığı saptanmıştır (algde % 38.4 kül içeriği). En yüksek potansiyelli biyocharın çam ağacı ürünü olduğu saptanmıştır.

Bird vd. [49], *Cladophora coelothrix* Kützing, *Cladophora patentiramea* Kützing, *Chaetomorpha indica* Kützing, *Chaetomorpha linum* Kützing, *Cladophoropsis sp., Ulva flexuosa* Wulfen, *Cladophora Vagabunda* Hoek ve *Caulerpa taxifolia* C. Agardh makroalg türlerinden 307 ± 5, 414 ± 5, 450 ± 5 ve 512 ± 5 °C sıcaklıklarda biyochar üretmişler ve bu biyocharların karakterizasyonlarını incelemişlerdir. Bu çalışmada piroliz sıcaklığının etkisinin en çok kütle kaybı şeklinde olduğu keşfedilmiştir. Bütün biyocharlarda düşük karbon içeriği, yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesi; fakat yüksek pH, nitrojen ve ekstrakte edilebilir besin içeriği olduğu görülmüştür. Tuzlu su alglerinin tatlı su alglerine oranla daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca farklı tür alglerin biyocharlarında %16 dan %73.4' e kadar kül içeriği görülmüştür. Deney sonucunda maksimum biyochar veriminin 300-500 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştiği saptanmıştır.

Grierson vd. [50], altı farklı tür mikroalgin yavaş pirolizinden oluşan biyoyakıtları incelemişlerdir. Elde edilen verilere göre 500 °C deki biyochar veriminin en yüksek olduğu mikroalg türleri *D. Tertiolecta ve C. Muelleri* olmuştur (%63 ve%53). Yani mikroalglerin yarısından fazlası biyochara dönüşmüştür. En yüksek sıvı ürün verimi *T. Chui* (%43), en yüksek gaz ürün verimi de *C. vulgaris* (%25) olmuştur.

Miao vd. [51], *Chllorella protothecoides ve Microcystis aeruginosa* türü mikroalgleri kullanarak hızlı pirolizle yenilenebilir yakıtlar üretmeyi hedeflemişlerdir. Deney 500 °C sıcaklık, 600 °C/sn ısıtma hızı, 0.4 m^3/h debiyle N_2 süpürücü gazı ve 2-3 saniye buhar kalma süresi koşullarında gerçekleşmiştir. *C. Protothecoides*'nın biyochar verimi yaklaşık %56, biyo-oil verimi yaklaşık %17 ve biyogaz verimi yaklaşık %23 olarak hesaplanmıştır. *M. Aeruginosa*'nın biyochar verimi yaklaşık %21, biyo-oil verimi yaklaşık %24 ve biyogaz verimi de yaklaşık %55 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma sonucunda büyük ölçekli sıvı yakıt üretimi için mikroalglerin yüksek bir ticari potansiyeli olduğu anlaşılmıştır.

Özçimen ve Meriçboyu [52], sıcaklık, nitrojen gaz debisi ve ısıtma hızının üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu biyokütlelerinin katı ürün verimlerine etkisini incelemişlerdir. Karbonizasyon, değişik sıcaklık (723 K ve 823 K), nitrojen gaz debisi (0 ve 1000 cm3/dak.) ve ısıtma hızı (5 ve 20 K/dak.) koşullarında gerçekleştirilmiştir. Isıtıma hızı ve nitrojen gaz debisi ile karşılaştırıldığında, sıcaklık en etkili parametre olarak görülmüştür. Katı ürün verimlerinin artan sıcaklık, nitrojen gaz debisi ve ısıtma hızı ile azaldığı sonucuna varılmıştır.

Kim vd. [53], karbonizasyon sıcaklığının Pinus rigida'dan elde edilen katı ürün yapısı ve fizikokimyasal özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Karbonizasyon katı ürünü, sabit bir reaktör içerisinde değişik sıcaklık aralıklarında (300-400-500°C) hızlı karbonizasyon işlemi ile elde edilmiştir. 300°C'den 500°C'e sıcaklık artışı, karbonizasyon katı ürün verimini %60.7'den % 14.4'e düşürmüştür. Elementel analiz sonuçlarına göre, 500°C'de katı üründe H/C ve O/C oranlarında 0.33'den 0.6'a düşüş, 300°C'de ise yine H/C ve O/C oranlarında sırası ile 1.01 ve 0.36 düşüş gözlenmiştir. Karbonizasyon süresince, oksijen ve hidrojen ortamdan uzaklaşmış ve geriye kalan karbon formu aromatik karbon bağları oluşturmuştur. Bu şekilde 400°C ve 500°C'de elde edilen karbonizasyon katı ürünlerinin yüksek derecede aromatik karbon yapısından oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır.

Manya vd. [54], mutlak basınç ve pik sıcaklığının biyokütle karbonizasyon davranışına etkisini incelemişlerdir. Karbonizasyon deneyleri, 400-550°C sıcaklık aralığında, 0.1-1.5 MPa basınç aralığında, nitrojen atmosferi altında ve 5 $Kdak^{-1}$ lineer ısıtma hızı

ile gerçekleştirilmiştir. Zeytin atığının karbonizasyon katı ürün verimi, karbonizasyon pik sıcaklığında (550°C) ve en yüksek basınç değerinde (1.5 MPa) azalma göstermiştir. Ortalama basınç değerlerinde karbonizasyon verimindeki artış, katı partikül içerisinde sekonder reaksiyonların (uçucu maddenin repolimerizasyonu) oluşumunu sağlayan uçucu maddelerin ortamda artan basınçla beraber daha uzun süreli kalması ile ilgilidir. Karbonizasyon sıcaklığı ve basıncında artış, daha yüksek seviyede sabit karbon içeriği ile sonuçlanmıştır.

Imam ve Capareda [55], lignoselülozik biyokütlenin pirolitik dönüşüm işlemini incelenmişlerdir. 400°C, 500°C ve 600°C sıcaklıklarında katı (biyochar), sıvı ve gaz ürün elde edilmiştir. Sıcaklığın 400°C'den 600°C'ye çıkarılması ile katı ürün verimi %48'den % 25'e azalmış, sıvı ürün verimi % 22'den % 37'e ve gaz ürün verimi ise %8'den % 26'a artış göstermiştir. Elde edilen katı ürünün karbon gömme ve toprak kalitesini iyileştirme amaçlı olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Elde edilen katı ürünün elementel komposizyon ve fiziksel özelliklerinin analizlerine göre, artan karbonizasyon sıcaklığı ile biyocharın yüzey alanı ve gözenek hacminde artış, oksijen, nitrojen ve hidrojen içeriğinde azalma, katı ürün içeriğinde (%) artma gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Wannapeera vd. [56], odunsu biyokütlenin (*Leucaena leucocephala*) farklı sıcaklık ve reaktörde kalma süresi parametreleri ile torrefaksiyon işleminde pirolitik davranışını TG-MS tekniği ile incelemişlerdir. Torrefaksiyon (düşük sıcaklık <300°C ve inert bir ortamda termal uygulama tekniği) işlemine uğramış ürünün karbon içeriği ve kalorifik değerinin artan sıcaklık ve reaktörde kalma süreleri ile birlikte arttığı belirlenmiştir. Karbonizasyon süresince tar verimi, artan reaktörde kalma süresi ile azalmıştır. Çapraz bağlanma reaksiyonlarının karbonizasyon katı ürün veriminde artış, tar veriminde azalmaya neden olduğu ve reaktörde kalma süresinin artışı ile birlikte daha fazla çapraz bağlanma reaksiyonunun oluştuğu sonucuna varılmıştır.

Fu vd. [57], sıcaklık ve ısıtma hızının pirinç atığından elde edilmiş karbonizasyon katı ürün gözenekliliğine etkisini incelemişlerdir. Katı ürün verimi, yüksek ısıtma hızı ve artan sıcaklık (600-1000°C) ile yaklaşık %16 azalmıştır. Sıcaklık artışı ile, yüksek sıcaklıklarda hammaddenin daha fazla primer bozunmaya uğraması ya da katı ürün

kalıntısının sekonder bozunmaya uğraması sonucu katı ürün veriminde artış gözlenmiştir. Karbonizasyon katı ürün verimi azalan ısıtma hızı ile artmıştır. Yüksek ısıtma koşullarında, katı ürün gözenekliliği artan sıcaklık ile artarken, maksimum porozite gelişimi 900°C'de gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta daha fazla devolatilizasyon reaksiyonları meydana geldiği ve daha fazla gözenekli yapı oluştuğu saptanmıştır. Artan sıcaklık ile birlikte polimerizasyon reaksiyonları artmış, gözenek çapı yavaşça azalmış ve mikro, mezopor gelişimi ile porozite miktarında artış görülmüştür.

Al-Wabel vd. [58], karbonizasyon sıcaklıklarının (200°C-800°C) katı ürün kimyasal komposizyonu ve karakteristiklerine etkisini incelemişlerdir. Artan sıcaklık ile birlikte katı ürün verimi azalmıştır. Artan sıcaklık ile birlikte sabit karbon içeriği artış göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta elde edilen biyocharlar daha dayanıklı olup ve mikrobiyal bozunmaya karşı daha fazla direnç gösterir ve bu şekilde topraktan atmosfere CO_2 salınımı işlemini yavaşlatmış olur. Düşük sıcaklık ile karşılaştırıldığında, yüksek sıcaklıkta karbonize edilen katı ürünlerin, karbonu toprağa gömme bakımından daha yüksek potansiyele sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Amutio vd. [59], biyokütlenin konik ağızlı yatak reaktörde, 400-600°C sıcaklık aralığında flaş karbonizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklığın karbonizasyon verimi ve ürün özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. 500°C'de en yüksek sıvı ürün verimi (ağırlıkça % 75) elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda gaz ürün verimi oldukça düşük miktarda çıkmıştır ve karbondioksit, karbonmonoksit ve az miktarda metan, hidrojen ve C_2-C_4 hidrokarbonlarından oluştuğunu saptamışlardır. 600°C'de elde edilen karbonizasyon katı ürünlerin geniş bir yüzey alanına sahip olduğu ve aktif karbon üretimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Düşük sürükleyici gaz debisinde, sürükleyici gaz hızının sıcak uçucuları kondenzasyon bölgesine transfer etmesi bakımından düşük olduğu ve artan reaktörde kalma süresinin termokimyasal piroliz ürünlerinin termokimyasal kırılmalara yol açtığı sonucuna ulaşmışlardır.

Mohamed vd. [60], sabit yataklı reaktör içerisinde reaktörde kalma süresi ve sürükleyici gaz debisinin biyokütle ürünlerine etkisini incelemişlerdir. Her bir deney, 442.15°C piroliz sıcaklığı, 50°C/dk ısıtma hızı ve 150 cm^3/dk sürükleyici gaz debisi koşullarında yürütülmüştür. İlk denemede reaktörde kalma süresinin etkisi

incelenmiştir. 6, 8, 10 ve 12 dakikalık parametrelerde, 10 dakikalık reaktörde kalma süresi ile, %45.72 ile en yüksek sıvı ürün verimi, %25.88 katı ürün ve %28.40 gaz ürün verimleri elde edilmiştir. İkinci denemede, sürükleyici gaz debisi 50, 200, 300, 400 ve 500 cm^3/dk olarak değiştirilmiştir. 200 cm^3/dk sürükleyici gaz debisinde, %45.02 ile en yüksek sıvı ürün verimi, %26.69 katı ürün ve %27.29 gaz ürün verimleri elde edilmiştir.

Lee vd. [61], tarımsal verimliliği arttırmak ve atmosferden karbondioksit salınımını önlemek amacıyla karbonizasyonla katı ürün eldesi üzerine çalışma yapmışlardır. 300-700°C sıcaklık ve 10°C/dk karbonizasyon koşullarında, 500°C sıcaklığın katı ürün eldesi için en uygun sıcaklık olduğunu belirlemişlerdir. Artan sıcaklık ile birlikte katı ürün veriminde azalma meydana gelmiştir. 500°C'de % 27.2 verim ile elde edilen katı üründe %48 karbon içeriği olduğu ve katı ürün yüzey alanının 181 m^2/g kadar hızla arttığı sonucuna ulaşmışlardır.

BÖLÜM 4

ALGLER

Dünyanın üçte ikisi denizler ve okyanuslardan oluşmaktadır. Bu nedenle bütün bitki ve hayvan ana gruplarının denizlerden çıktığı tahmin edilmektedir (Hoek, et al., 1995). Deniz bitkilerinin, kara bitkilerine oranla biyolojik çeşitliliklerinin daha fazla olması ve daha farklı ekolojik koşullarda yaşayabildiklerinden dolayı çok çeşitli topluluklar oluşturmuşlardır [62].

Deniz ekosisteminin en önemli topluluklarından birisi alglerdir. Alglerin deniz ekosistemine ekolojik ve biyolojik olarak birçok faydası vardır. İlk olarak M.Ö. 2700 yılında insanoğlu tarafından kullanılmaya başlanan alglerden fazla miktarda ve kolay bir şekilde elde edilebildiğinden ötürü son zamanlarda daha yoğun bir şekilde yararlanılmaktadır. Kullanım alanı oldukça geniş olan alglerden elde edilen ürünlerin çoğunluğu *Cyanophyta, Rhodophyta, Heterokontophyta ve Chlorophyta* üyesi alglerden oluşur [63].

Algler fotosentetik pigmentlere sahip, karmaşık üreme sistemleri olmayan prokaryotik veya ökaryotik ilkel bitkisel organizmalar olarak tanımlanmaktadır. Algler mikroskobik tek hücreli canlılardan, karmaşık çok hücreli metrelerce uzunluklardaki deniz yosunlarına kadar çok geniş bir yelpazedeki canlıları içermektedir. Alglerin gözle görülemeyen mikroskobik boyutlarda olan türlerine mikroalg; gözle ayırt edilebilen makroskobik boyutlarda olan türlerine de makroalg denir [64].

4.1 Makroalgler

Makroalgler ekolojik ve ekonomik olarak büyük öneme sahip canlılardır. Ekolojik olarak gerekli birçok işlevi yerine getiren makroalgler ayrıca yiyecek, hayvan besinleri, toprak katkıları vb. birçok durum için gerekli biyokütleyi sağlar [49].

Önemli fotosentetik üreticilerden olan makroalgler sucul sistemde inorganik maddelerden herbivor formların kullanabileceği organik madde sentezlemeleri nedeniyle besin zincirinin ilk halkasını oluştururlar. Dünyadaki birincil üretimin (organik madde ve oksijen üretiminin) %30-50'sini oluştururlar [64].

Birçok makroalg türü yiyecek ve kozmetik endüstrisi için yoğun bir şekilde üretilmektedir. Yüksek büyüme hızları; nitrojen, fosfor gibi maddeleri asimile yeteneği; ağır metaller gibi bazı elementleri tutabilmeleri gibi özelliklerinden dolayı atık suların arıtılmasında kullanılabilirler. Ayrıca deniz ve okyanuslardaki biyolojik çeşitliliklerinden dolayı makroalgler nitrojen ve fosforca zengin ütopik sular için sağlıklı bir çözüm yolu olarak önerilmektedir [49].

Makroalglerin birçok alt sınıfı vardır ancak en çok karşılaşılan makroalgler *Rhodophyta, Heterokontophyta* ve *Chlorophyta* üyesi makroalglerdir.

Rhodophyta ya da bilinen adıyla kırmızı alg üyelerinin büyük bir kısmı denizlerde yaşamaktadır. Birkaç türü tatlı suda ve toprakta da yaşabilir. Yapısındaki kırmızı renkli fikoeritrin pigmentinden dolayı bu isimle ilişkilendirilir. Pigment yapıları ve zar tipleri mavi-yeşil alglere benzer. Bu tür makroalglerin en önemli özelliklerinden birisi hiçbir hücresinin kamçı taşımamasıdır. Bazı türlerinin hücre duvarları kalsiyum karbonat depolar. Bu türlerden oluşan resifler dalgaları keserek içlerinde yaşayan canlılara korunak sağlar. Bazılarının da pektin yapılı hücre çeperlerinden agar agar elde edilir. Kırmızı algler daha çok agar-agar ve karragen üretiminde kullanılır [65].

Heterokontophyta ya da kahverengi algler çok hücreli alglerin büyük bir kısmını oluşturur. 100 metreye kadar ulaşabilen boylarıyla en iri yapılı alglerdir. Neredeyse tamamı denizeldir. Kayalık sahillerde, soğuk ve ılıman sularda yaşarlar. Kloroplasta ek olarak fukoksantin pigmentini de taşırlar. Kendilerine özgü bu kahverengi rengi de bu pigment tarafından sağlanır. Kahverengi alglerin bitkilerden bir diğer farkı da fotosentez ürünleridir. Bitkilerin fotosentez ürünü nişasta olarak depolanırken;

kahverengi alglerin fotosentez ürünü manitol, algin, laminarin ve yağ olarak depolanır. Kahverengi alglerin hücre duvarlarından aljinat elde edildiğinden kozmetik alanında bazı krem ve şampuanların hazırlanmasında kullanılmaktadır [62].

Yeşil algler ya da *Chlorophyta*, tek hücreli, koloni oluşturan ve çok hücreli türleri kapsar. Fotosentez ürünleri nişasta ve yağ olarak depolanır. Yaklaşık 9000 türü bilinmektedir. Bunların %90'ı tatlı sularda geri kalan kısmı da denizlerde yaşar. Nemli topraklarda ve kurak yerlerde yaşamaya elverişli türler de vardır. Yeşil algler yüksek miktarda vitamin, minarel ve protein içerir. Bu nedenle genellikle gıda sektöründe kullanılırlar [62]. Hızlı büyüme, hızlı koloni oluşturma ve yoğun besin ortamlarında yaşayabilme gibi yetenekleri vardır. En çok bilinen türleri *Clodophora, Chaetomorpha, Rhizoclonium* ve *Ulva'*dır. Bu türlerin ekilemeyen alanlarda kültüre olabilme gibi bir avantajları vardır [49].

Gelişen teknolojiler ile sadece karasal türlerden yararlanma yöntemleri yanında denizel ürünlerden de yararlanma olanakları artmıştır. Dünyada ekonomik amaçla toplanan ve kültürü yapılan alglerin % 50'si gıda sanayinde, % 40'ı ilaç ve kozmetik sanayinde, % 10'u ise diğer alanlarda kullanılmaktadır [49].

4.2 Mikroalgler

Mikroalgler, tek hücreli veya basit çok hücreli yapıları sayesinde, çabucak büyüyen ve ağır şartlarda yaşayabilen, prokaryotik (hücre zarı olmayan ve çekirdeksiz, mavi-yeşil algler) veya ökaryotik (hücre zarı olan, bir ya da birkaç çekirdekli, yeşil ve kırmızı algler) mikroorganizmalardır [66]. Mikroalgler birkaç mikron ile 100 mikron arasındaki büyüklüktedirler. Mikroalgler göz retinaları vb. organlar da dahil suyun bulunduğu her yerde büyüyebilirler. Mikroalgler bitkilerin en ilkel biçimidir (Sayaner, 2013). Yaklaşık 22.000 ile 26.000 arasında mikroalg türü vardır ancak çok azının biyokimyası ve ekofizyolojisi kesin olarak keşfedilmiştir. Diatomlar, siyanobakteriler ve mavi-yeşil algler en önemli mikroalglerdir [67].

Mikroalgler güneş ışığı varlığında çalışan, karbondioksiti potansiyel biyoyakıtlara, yiyeceklere, yemlere ve yüksek değerli biyokimyasallara dönüştüren fabrikalardır. Buna ilaveten, bu fotosentetik mikroorganizmalar biyoremediasyon uygulamalarında ve azot

fikse ettiklerinden dolayı da biyogübrelerde yer alırlar. Mikroalgler çeşitli yenilenebilir biyoyakıtları sağlayabilir [68].

Mikroalgler diğer yağlı bitkilere göre daha hızlı büyümektedir ve yağca zengin içeriklere sahiptir. %10-50 arasındaki yağ içeriği oldukça yaygındır. Günde, birim hacim mikroalgal kültürden üretilen yağ miktarı, yağ verimliliği demektir ve algal büyüme ile algin yağ içeriğine bağlıdır [68].

Biyolojik kütle kaynağı olarak mikroalglerin kullanım avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Mikroalgler fotosentez yaparak ışık enerjisinden organik bileşikleri üretir,
- Biyokütlelerinin doğrudan hasat edilip kullanılması mümkündür,
- Bazı mikroalglerin içeriğinde yüksek miktarda bulunan pigmentler, proteinler, karbonhidratlar ve yağlar ticari değere sahiptir,
- Kolay hücre bölünmesine sahiptirler, yaşam döngüleri çok uzun değildir, genetik modifikasyonları kolay ve hızlıdır,
- Mikroalgler yüksek tuzluluktaki sularda ve deniz suyunda gelişebilmektedir. Verimsiz topraklarda açılan havuzlarda üretim yapılması halinde bu bölgelerden protein verimliliği elde edilmesi mümkün olmaktadır [67].

Mikroalgler yaşadıkları çevre ile sıkı bir etkileşim halindedir. Işık, sıcaklık, besinler ve pH, mikroalgleri etkileyen en önemli parametreler arasında sıralanabilir. En uygun üretim için bu parametrelerin optimum seviyelerde olması gerekmektedir. Bu parametreler sadece fotosentezi ve verimliliği etkilemezler, aynı zamanda hücresel aktiviteyi, yol izlerini ve dolayısıyla hücresel kompozisyonu da etkilerler [69].

Mikroalglerin çoğunluğu fotosentetik olduğu için ışık bu tür canlılar için zorunludur. Fotosentetik büyüme kullanılan ışık yoğunluğuyla orantılı olduğundan üretimlerde ışığın uygun seviyelerde olması gerekmektedir. Çeşitli mikroalglerle yapılan çalışmalar sonucunda hücrelerin yağ ve doymamış yağ asidi içerikleri ile ışık şiddetinin ters orantılı olduğu keşfedilmiştir. Örneğin *Nannochlorophsis* ile yapılan bir çalışmada ışığı sınırlandırılmış örneklerdeki yağ içeriklerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [69].

Sıcaklık doğrudan biyokimyasal reaksiyonları ve algin biyokimyasal kompozisyonunu etkilediğinden çok önemli bir faktördür. Mikroalglerin yaşayabildikleri sıcaklık aralıkları mikroalgin türüne göre değişmektedir. Çoğu mikroalg 16-27 °C arasındaki sıcaklıkta yaşayabilir. Bu tür mikroalglerde daha düşük sıcaklıklarda üreme yavaşlarken; daha yüksek sıcaklıklar da öldürücü etki göstermektedir [70]. Sıcaklığın membran lipit içeriği ve kompozisyonuna olan etkisi incelendiği bir çalışmada; büyüme sıcaklığındaki düşüşün, membran sistemlerindeki yağların doymamışlık derecesini arttırdığı bulunmuştur [69].

Mikroalglerin üretiminde gerekli olan besinler makro elementler, mikro elementler ve vitaminler olarak sınıflandırılabilir. Bir mikroalgde en az 56 elementin var olduğu keşfedilmiştir. Bunlardan sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, kükürt ve fosfor gibi elementler çokça bulunmaktadır. Azot hücrelerin kuru ağırlıkça %7-10'unu oluşturur ve kültür büyümesini etkileyen ana faktörlerden birisidir. Kültür ortamlarına genellikle azot kaynağı olarak amonyak, nitrat ya da üre konulur [70]. Bunların yanında bazı hücresel metabolik süreçler için fosfor; fotosentez, solunum, DNA sentezi gibi prosesler için demir; karbonhidrat ve azot metabolizması için bakır; enerji üretimi, protein sentezi gibi prosesler için de çinko gerekli elementlerdendir [69].

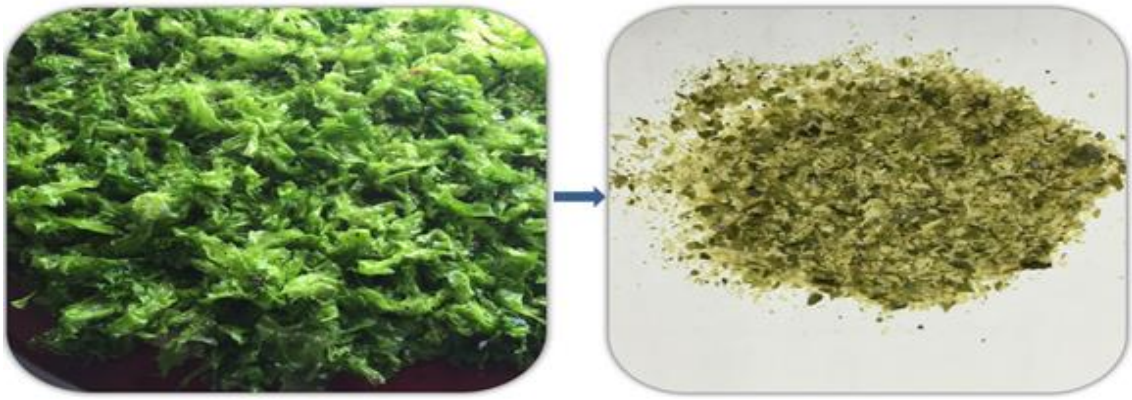
Mikroalg için bir diğer önemli parametre de pH'dır. Her mikroalg türü spesifik olarak belirli bir pH aralığında üreyebilir. Optimum pH aralığı birçok mikroalg türü için 7-9 arasındadır. Kültür için uygun pH'nın sağlanamaması, hücrelerin parçalanarak içeriğinin ortama geçmesine ve sonuçta kültürün ölümüne yol açar. Çok yoğun kültürlerde, zamanla pH artışı meydana gelir. Bu durumda, pH dengesi uygun miktarlarda eklenen CO_2 ile uygun aralıkta tutulabilir. Ayrıca kontrollü sistemler ile çalışılması durumunda gerekli asit ve baz ilaveleri ile pH istenen aralıkta tutulabilmektedir [67].

BÖLÜM 5

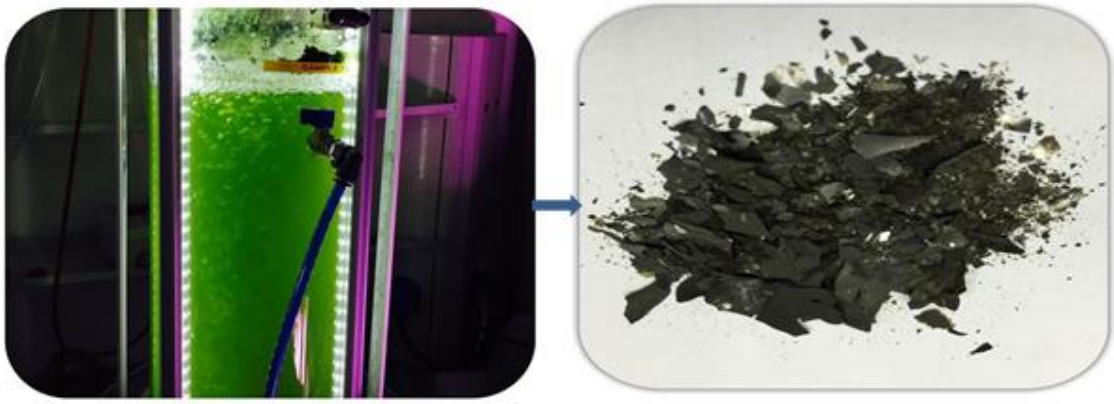
DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR

5.1 Biyokütle Numuneleri

Deneysel çalışmada alg hammaddesi olarak İstanbul'un kuzeydoğusunda bulunan Karadeniz'in Şile/Ağva sahillerinden toplanan *Ulva lactuca* türü makroalg ile, İstanbul' un batısında bulunan Büyükçekmece sahillerinden toplanan C*odium fragile* türü makroalgler kullanılmıştır. Makroalgler toplandıktan sonra yıkanmış olup daha sonra etüvde 70 °C' de 18 saat boyunca kurutulmuştur. Daha sonra öğütücü ile öğütüldükten sonra cam kavanozda muhafa edilmiştir. Çalışmada üçüncü bir alg türü olarak bir mikroalg çeşidi olan ve YTÜ Biyomühendislik bölümünde "Algal biyoteknoloji laboratuvarı"nda üretilmiş olan *Chlorella vulgaris* türü algler kullanılmıştır. *Chlorella vulgaris* hızlı bir büyüme oranı ile tek hücreli ökaryotik alg ve biyokütle üretimi için yaygın olarak kullanılan mikroalg türüdür. Chlorophyta bölümüne ait *Chlorella vulgaris* küresel şekilde olup, klorofil a ve b'ye sahiptir, kamçısı yoktur ve bitkiler gibi nişasta sentezler. Kültürler laboratuvarımızda bulunup büyümeleri optik yoğunluk yöntemi ile incelenmiş ve kontrollü olarak küçük ölçekte yetiştirilmiştir. Mikroalglerin yetiştirilmesi 5 L'lik fermentörlerde, sürekli aydınlatma altında, 25±2°C sıcaklıkta ve pH 7.8±0.2'de gerçekleştirilecektir. *Chlorella vulgaris* üretimi için gerekli olan Bold Basal Mediumu laboratuvarda hazırlanmıştır. Mikroalgler yeterince büyüdükten sonra 5000 rpm de 10 dakika santrifüj edilerek hasatlanmış ve 60 ^{0}C'lik etüvde 18 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan mikroalgler cam kavanozlarda depolanmıştır (Şekil 5.1-5.3).



Şekil 5. 1 *Ulva lactuca*'nın yaş hali ve kurutulup, öğütülmüş hali



Şekil 5. 2 *Chrorella vulgaris*'in üretilmiş hali ve kurutulmuş hali



Şekil 5. 3 *Codium fragile*'nin yaş hali ve kurutulmuş hali

5.1.1 Adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, *Ulva lactuca*, *Codium Fragile* ve *Chlorella vulgaris* türü algler ve charlarıyla farklı konsantrasyonlardaki sulu çözeltilerden Remazol Blue boyasını gidermek için kullanılmıştır. İlk olarak Remazol Blue'nun 1000 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmış ve

daha sonra bu stok çözeltisi adsorpsiyon deneyleri için 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L lik standart konsantrasyonlara seyreltilerek hazırlanmıştır. Standart çözeltilerin pH değerleri HCl/NAOH çözeltileri ile her durumda 3'e ayarlanmıştır.

Kinetik deneyleri optimum denge süresi 120 dakika boyunca 60 mg/L'lik boya çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorbe edilen boya maddesi miktarı UV-Vis ekipman kullanılarak 593 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Deneylerde 40 mg adsorban, kapalı konik bir santrifüj tüpü içerisine konularak 5ml'lik sulu solüsyon ile 25°C'de 60 dakika boyunca (denge süresi) 150 rpm'lik bir dönme hızında iyice karıştırılmıştır.

5.1.2 Hammadeye Uygulanan Analizler

5.1.2.1 Boyut Küçültme ve Elek Analizi

Hammaddeler öğütücü ile öğütüldükten sonra, Loyka ESM-200 elek setinde yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiş ve ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir [5]. Belirlenen parçacık boyutu Çizelge 5.1-5.3' de gösterilmiştir.

G_e = Toplam kütle

d_i = Eleklerin gözenek boyutu

d_{ai} = (di2-di1)/2

Δdi = di2-di1

ΔG_i = Elek üzerinde kalan madde miktarı (gr)

ΔRi = Elek üzerinde kalan madde yüzdesi (%)

ΔRi . dai/100 = Ağırlıklı ortalamaya göre ortalama tane boyutu

d_{ort}= Ortalama tanecik boyutu

Çizelge 5. 1 *Ulva lactuca*' nın ortalama tanecik boyu hesabı

Ulva lactuca					
di	**dai**	**Δdi**	**ΔGi**	**ΔRi**	**ΔRi . dai/100**
1,5	-	-	0,224	4,082	
1	1,25	0,5	0,609	11,097	0,055
0,75	0,875	0,25	0,737	13,429	0,034
0,5	0,625	0,25	1,585	28,881	0,072
0,25	0,375	0,25	1,328	24,198	0,060
0,1	0,175	0,15	0,955	17,402	0,026
tava	-	-	0,05	0,911	**dort=0,248 mm**

Çizelge 5. 2 *Chlorella* vulgaris'in ortalama tanecik boyu hesabı

Chlorella vulgaris					
di	**dai**	**Δdi**	**ΔGi**	**ΔRi**	**ΔRi . dai/100**
1,5	-	-	1,251	26,944	
1	1,25	0,5	0,592	12,750	0,159
0,75	0,875	0,25	0,55	11,846	0,104
0,5	0,625	0,25	0,951	20,482	0,128
0,25	0,375	0,25	0,595	12,815	0,048
0,1	0,175	0,15	0,541	11,652	0,020
tava	-	-	0,163	3,511	**dort = 0,459 mm**

Çizelge 5. 3 *Codium fragile*'nin ortalama tanecik boyu hesabı

Codium fragile					
di	**dai**	**Δdi**	**ΔGi**	**ΔRi**	**ΔRi . dai/100**
1,5	-	-	3,228	15,187	
1	1,25	0,5	7,89	37,121	0,464
0,75	0,875	0,25	5,096	23,976	0,210
0,5	0,625	0,25	1,706	8,026	0,050
0,25	0,375	0,25	0,52	2,446	0,009
0,1	0,175	0,15	1,19	5,599	0,010
tava	-	-	1,625	7,645	**dort = 0,743 mm**

5.1.2.2 Biyokütle Numunelerinin Kısa Analiz Sonuçları

Çizelge 5. 4 Alglerin kısa analiz sonuçları

Alg Türleri	**Nem (%)**	**Uçucu Madde (%)**	**Sabit Karbon (%)**	**Kül (%)**
Ulva lactuca	12.29	67.37	6.438	13.69
Codium fragile	8.884	66.44	12.65	11.87
Chlorella vulgaris	6.782	82.20	6.122	4.904

Çizelge 5. 5 Charların kısa analiz sonuçları

Char Türleri	**Nem (%)**	**Uçucu Madde (%)**	**Sabit Karbon (%)**	**Kül (%)**
Ulva lactuca	10.51	50.60	11.14	26.94
Codium fragile	6.20	42.93	27.70	23.15
Chlorella vulgaris	3.55	44.69	37.46	14.66

Biyokütle numunelerinin özelliklerini belirlemek amacıyla kısa analizleri ASTM standartlarına göre yapılmıştır [71-73]. Çizelge 5.4 ve 5.5 kısa Analiz sonuçları incelendiğinde *Ulva lactuca*'nın karbon içeriği % 6.44'ten % 11.14'te, *Codium fragile*'nin karbon içeriği % 12.65'ten % 27.70'e ve *Chlorella vulgaris*'in ise % 6.12'ten % 37.46'ya yükselmiştir. Elde edilen veriler ışığında algal hammaddeden elde edilen biyocharların diğer biyokütle hammaddeleriyle kıyaslandığında daha düşük sabit karbon içeriğine sahip olduğu, aynı zamanda algal charların hammaddere göre nem miktarlarının daha düşük, kül miktarlarının da daha yüksek olduğu görülmektedir [78].

5.2 Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyonu

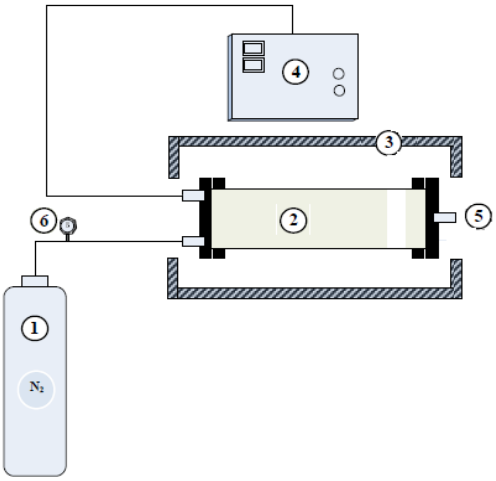
Biyokütle numunelerinin karbonizasyonu Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı ve split tipi boru fırın kullanılarak iki farklı sistemde gerçekleştirilmiştir.

5.2.1 Split Tipi Boru Fırın Sisteminin Tanıtılması

Deneylerde piroliz reaksiyonu için split fırın (Protherm, ASP 11/100/500) kullanılmıştır. Protherm ASP 11/100/500, 51 cm × 40 cm × 50 cm ebatlarındadır ve boru çapı 10 cm dir. Sıcaklık kontrolü Honeywell DC1010 marka cihazla sağlanmaktadır. Honeywell DC1010, 48 mm × 48 mm ebatlarında bir kasaya sahip PID kontrol edicidir. Reaktörde gerçekleştirilen deneylerde, sıcaklık, ısıtma hızı, reaktörde kalma süresi ve gaz debisinin katı ürün verimine olan etkileri incelenmiştir. Şekil 5.5'te deneysel çalışmada kullanılan split tipi boru fırın reaktör gösterilmiştir.



Şekil 5. 4 Split tipi boru fırın reaktör



1- Azot Tankı
2- Reaktör
3- Fırın
4- PID Kontrol Edici
5- Hammade giriş, çıkış kapağı
6- Azot debisini ayarlama vanası

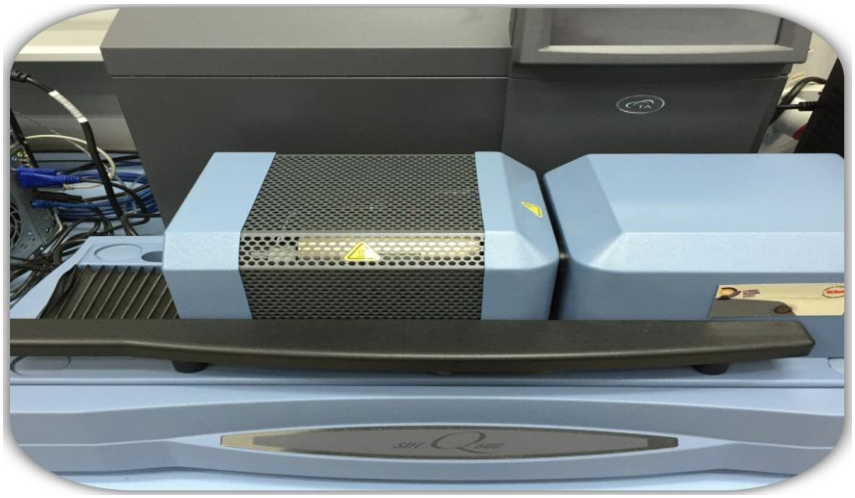
Şekil 5. 5 Deney düzeneğinin şematik gösterimi

5.2.2 Kullanılan Termogravimetrik Analiz (TGA) Sisteminin Tanıtılması

Deneysel çalışmalarda kullanılan TG cihazı, TA firmasının Q600 SDT modelidir. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1200°C'dir. Sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısıl çift Pt-Rh alaşımıdır. Cihazda aynı anda iki numune ile çalışmak mümkündür. TG cihazı çeşitli gaz atmosferlerinde çalışabilecek şekilde tasarlanmıştır.

Kullanılabilecek en yüksek gaz hızı 50 ml/dk'dır. Gerektiğinde 7 Pa 0.05 Torr'a kadar vakum altında çalışmak da olasıdır.

Isıtma hızı 0.1 ile 100°C/dk arasında değişmektedir. Analiz için kullanılabilecek madde miktarı en fazla 200 mg ve ağırlık hassasiyeti 0.1 mg'dır. TG sistemi Şekil 5.7'de görülmektedir.



Şekil 5. 6 TG sistemi

5.2.3 Reaktörde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deneyleri

Biyokütle atık hammaddelerinden karbonizasyon katı ürünlerinin (biyochar) elde edildiği deneysel koşullar; 300°C ve 500°C karbonizasyon sıcaklığı, 5°C/dak ve 20°C/dak ısıtma hızı, 10 dk ve 30 dk reaktörde kalma süresi ve 0 ml/dak ve 300 ml/dak azot akış debisi olarak seçilmiştir. Hammaddeler tartımı alındıktan sonra yüksek sıcaklığa dayanıklı porselen kaplar içerisinde reaktör ortamına yerleştirilmiştir (Şekil 5.8). Sistem ısıtma işlemine geçilmeden önce, inert bir ortam sağlamak amacı ile azot gazı ile 15 dak süpürülmüştür. İç reaktör sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra, reaktör 10 ve 30 dak bu sıcaklıkta tutulmuş ve daha sonra soğumaya alınmıştır. Karbonizasyon işlemi sonunda, elde edilen numuneler (biyochar) reaktör içerisinden alındıktan sonra katı ürün verimini hesaplamak amacıyla hassas terazide tartımları alınmıştır.



Şekil 5. 7 Karbonizasyon öncesi yüksek sıcaklığa dayanıklı porselen krozelerde tartılmış ve reaktör ortamına alınmış numuneler

5.2.4 Karbonizasyon Deney Sonuçlarının değerlendirilmesi

Farklı karbonizasyon koşullarının biyokütle numunelerinin katı ürün verimine etkilerini incelemek amacıyla split tipi boru fırın reaktörde tekrarlı olarak gerçekleştirilen karbonizasyon deney sonuçları Çizelge 5.5 – Çizelge 5.7'de özetlenmiştir.

Çizelge 5. 6 *Ulva lactuca*'nın karbonizasyon deney sonuçları

Alg Türü	Sıcaklık (°C)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Reaktörde Kalma Süresi (dk)	Azot Debisi (ml/dk)	Katı Ürün Verimi (%)
Ulva lactuca	300	5	10	0	56
				300	63
			30	0	52
				300	55
		20	10	0	61
				300	65
			30	0	53
				300	59
	500	5	10	0	41
				300	48
			30	0	43
				300	49
		20	10	0	48
				300	51
			30	0	47
				300	50

Çizelge 5. 7 *Chlorella vulgaris*'in karbonizasyon deney sonuçları

Alg Türü	Sıcaklık (°C)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Reaktörde Kalma Süresi (dk)	Azot Debisi (ml/dk)	Katı Ürün Verimi (%)
Chlorella vulgaris	300	5	10	0	39
				300	36
			30	0	40
				300	38
		20	10	0	43
				300	40
			30	0	45
				300	38
	500	5	10	0	25
				300	26
			30	0	25
				300	25
		20	10	0	30
				300	28
			30	0	30
				300	30

Çizelge 5. 8 *Codium fragile'*nin karbonizasyon deney sonuçları

Alg Türü	Sıcaklık (°C)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Reaktörde Kalma Süresi (dk)	Azot Debisi (ml/dk)	Katı Ürün Verimi (%)
Codium fragile	300	5	10	0	43
				300	5
			30	0	45
				300	52
		20	10	0	50
				300	54
			30	0	45
				300	55
	500	5	10	0	30
				300	35
			30	0	30
				300	35
		20	10	0	40
				300	38
			30	0	35
				300	40

5.2.4.1 Karbonizasyon Sıcaklığının Katı Ürün Verimine Etkisi

Farklı karbonizasyon koşullarının biyokütle numunelerinin katı ürün verimine etkilerini incelemek amacıyla, split tipi fırında gerçekleştirilen karbonizasyon işlemleri sonucunda elde edilen katı ürün verimleri Çizelge 5.5 - Çizelge 5.7'te verilmiştir. Deneysel veriler incelendiğinde, tüm biyokütle numuneleri için, sıcaklık artışıyla katı ürün verim değerlerinde azalma olduğu görülmektedir. Sıcaklığın artması ile birlikte biyochar veriminde azalma görülmesinin iki nedeni vardır. Bunlardan birincisi; biyokütlenin primer bozunması ikincisi ise char kalıntısının sekonder bozunmasıdır [74]. Düşük karbonizasyon sıcaklıklarında, biyokütlenin primer bozunumu gerçekleşir. Sıcaklıkta meydana gelen artış, uçucu ürünlerin daha düşük moleküllü organik bileşenlere ve gaz ürünlere dönüşmesine neden olur [75]. Artan sıcaklık ile birlikte daha fazla uçucu ürün meydana gelir [76]. Ek olarak, lignin 523-773K sıcaklık aralığında bozunurken, hemiselüloz 498-598K, selüloz ise 598–648K sıcaklık aralığında bozunur. Bu nedenle, yüksek lignin içeriği, genellikle, yüksek verimli katı ürün eldesi sağlar [20].

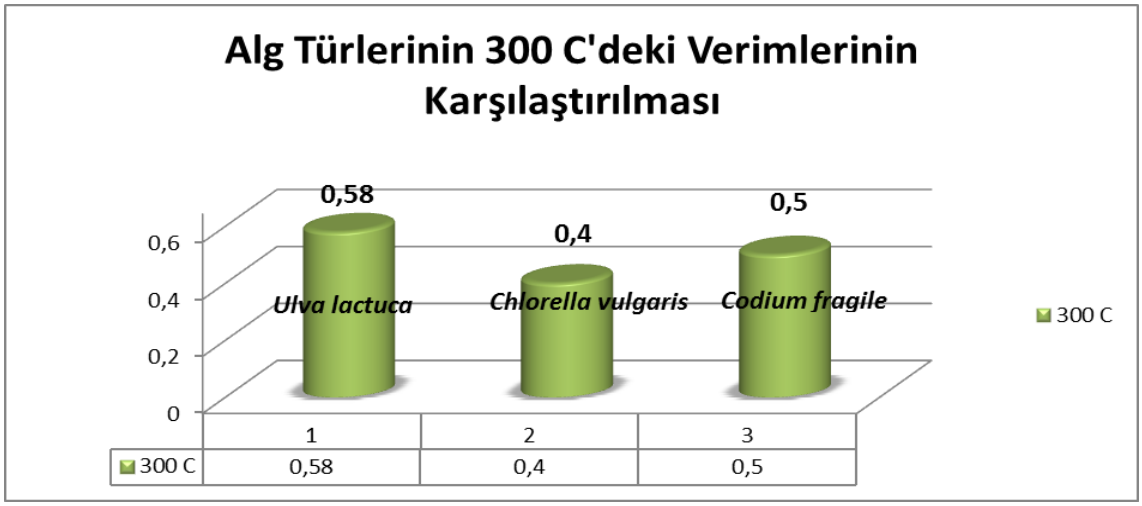
Literatürde yer alan çalışmalarda genel olarak, lignoselülozik biyokütlenin termal bozunmasının yaklaşık 373 K'de nem çıkışı ile başladığı; ancak 473 K'e kadar bozunma hızı ve miktarının ihmal edilebilecek kadar az olduğu belirlenmiştir. Biyokütle içerisinde yer alan ekstraktif bileşenlerin bozunma işlemi 373-523 K aralığında, hemiselüloz ve selülozun amorf kısmının ise 483-623 K aralığında gerçekleşir. Hemiselüloz ve selülozun bozunması ile birlikte metanol, furfural ve asetik asit gibi yoğunlaşabilen uçucular meydana gelir. Selüloz ve lignin bileşenlerinin termal bozunması 623-773 K aralığında gerçekleşir ve bu bileşenlerden yanıcı gazlar, yoğunlaşabilen sıvı katran meydana gelir [5].

Sıcaklığın karbonizasyon katı ürün verimine olan etkisinin yani sıcaklık arttıkça katı ürün veriminin azalmasının, literatürde çam talaşı [59], ot [77] soya fasulyesi ve yer fındık kabuğu [78], aspir tohumu pres küspesi [74], alg [79] gibi farklı biyokütle kaynakları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

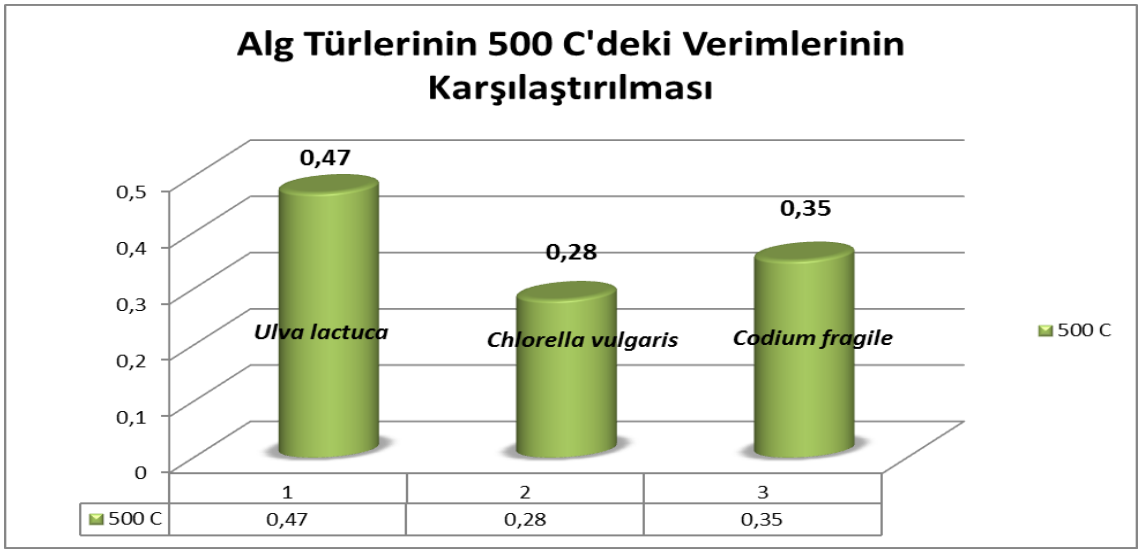
Çizelge 5. 9 Alg türlerinin verimlerinin karşılaştırılması

Alg Türü	Sıcaklık (°C)	Katı Ürün Verimi (%)1
Ulva Lactuca	300	58
Chlorella Vulgaris	300	40
Codium Fragile	300	50
Ulva Lactuca	500	47
Chlorella Vulgaris	500	28
Codium Fragile	500	35

[1] Sekiz deney ortalaması alınmıştır.



Şekil 5. 8 300 C' deki alg verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 5. 9 500 C'deki alg verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.9-5.10'daki deneysel veriler incelendiğinde katı ürün verim değeri sıcaklıktan en çok etkilenerek değişen numunenin *Codium fragile* olduğu ve katı ürün verim değerlerinin %50 -%35 aralığında değiştiği görülmektedir. Ayrıca, en yüksek katı ürün veriminin *Ulva lactuca* ile elde edildiği bu numuneyi sırasıyla *Codium fragile* ve *Chlorella vulgaris* türünün izlediği görülmüştür. Düşük karbonizasyon sıcaklığında katı ürün veriminin yüksek olması, biyokütle numunelerinin kısmen bozunduğunun göstergesidir [5].

5.2.4.2 Isıtma Hızının Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi

Alg türleriyle farklı ısıtma hızlarında (5 °C/dk ve 20 °C/dk) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katı ürün verim değerlerinin ısıtma hızının artmasıyla birlikte arttığı görülmektedir (Çizelge 5.5 – 5.7). Literatürde yapılan araştırmaların çoğunda aslında ısıtma hızının artmasıyla birlikte verimin düştüğü görülmektedir. Yapılan incelemelerde çam kabuğu [81], aspir tohumu [82], kolza tohumu [83], çam [84] gibi farklı biyokütle kaynakları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda genel olarak ısıtma hızının artırılmasıyla, katı ürün veriminin azaldığı belirlenmiştir.

Isıtma hızının uçucu madde çıkış hızına ve katı ürün verimine etkisinin düşük karbonizasyon sıcaklıklarında (<673 K) oldukça belirgin olduğu; ancak yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında (>973 K) bu etkinin fazla gözlenemediği belirtilmiştir [85]. Alınan sonuçlar da incelendiğinde düşük sıcaklıktaki ısıtma oranlarının etkisinin yüksek sıcaklıktaki ısıtma oranlarına göre daha fazla olduğu görülmektedir. Değerler arasında çok belirgin farklar olmasa da % 1 civarında bu etkinin görüldüğü belirlenmiştir.

Isıtma hızının değişimi, karbonizasyon sırasında gerçekleşen uçucu madde çıkış hızını etkilemektedir [75]. Alg türlerinin üçünde de ısıtma oranının artmasıyla, veriminin de artması düşük sıcaklıklarda kroze ile numune arasındaki ısı transferinin daha etkili olmasından kaynaklanmaktadır. Bu da 1. ve 2. Bölgeler boyunca uygun bir kuruma ile sonuçlanmıştır [86]. Sonuç olarak grafiklere bakıldığında (5.14-5.19) artan ısıtma oranı ile char verimlerinin arttığı gözlenmektedir. Düşük molekül ağırlıklı numunelerin artan sıcaklıkla ile birlikte char verimliliği de artmaktadır [87].

Hesaplanan değerler incelendiğinde, ısıtma hızının katı ürün verimine etkisinin en yüksek olduğu biyokütle numunesinin *Ulva lactuca* olduğu görülmektedir. 300°C'deki farklı ısıtma hızlarında katı ürün verimi %52- ile %65 arasında, 500°C'deki farklı ısıtma hızlarında ise katı ürün verimi %41 ile %51 arasında değişmektedir. *Ulva lactuca*'dan sonra ısıtma hızının büyükten küçüğe doğru sırasıyla *Chlorella vulgaris* ve *Codium fragile* takip etmektedir.

Isıtma hızının karbonizasyon katı ürün verimine olan etkisinin yani ısıtma hızı arttıkça katı ürün veriminin artmasının, literatürde buğday samanı [87], fındık – ceviz

kabuğu [88], odun talaşı [89] gibi farklı biyokütle kaynakları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Yang ve arkadaşlarının palmiye yağı atıklarıyla gerçekleştirdikleri piroliz işleminde, ısıtma hızının 0.1°C/dk değerinden 100°C/dk değerine çıkarılması ile % kütle kaybının düştüğünü gözlemlemişlerdir [90]. Bu düşüş, ısıtma hızı arttığında ısı aktarımının daha hızlı olması ve temas süresinin kısalmasıyla açıklanabilir[91]. Yang ve Lua ise yaptıkları çalışmada; 10 K/dk ile 40 K/dk değerleri arasında katı ürün veriminin düzenli bir şekilde arttığını gözlemlemişlerdir [91].

5.2.4.3 Reaktörde Kalma Süresinin Katı Ürün Verimine Etkisi

Yapılan deneysel çalışmalarda sıcaklık, ısıtma hızı ve azot debisi sabit tutularak numunenin final sıcaklığına ulaşmasından sonra 10 dk ve 30 dk boyunca bu sıcaklıkta kaldıktan sonra bunun katı ürün verimine olan etkisi Çizelge 5.5 – Çizelge 5.7 gösterilmektedir.

Sıcaklık ve ısıtma hızının sabit tutulup, son sıcaklıktaki bekleme süresinin katı ürün verimine etkisi incelendiğinde bekleme süresinin sıcaklık kadar olmasa da yine de katı ürün verimine negatif yönde etki ettiği görülmektedir. Bu azalmanın nedeni, lignoselülozik maddenin yapısındaki karbonun bozunması ve daha çok uçucu madde çıkışının gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Çizelgeler incelendiğinde reaktörde kalma süresinin katı ürün verimine etkisi en belirgin olarak *Ulva lactuca*'da görülmektedir. Ayrıca statik ve dinamik koşullara da bakıldığında dinamik koşullara ait verimler %65'den %59'lara düşerken statik koşullarda %56'lardan %52'lere düşmektedir.

Cora ve arkadaşları, kiraz talaşından biyochar ürettikleri çalışmalarında, aktivasyon süresinin katı ürün verimi üzerine etkisini incelemişler ve süre arttıkça katı ürün veriminin azaldığını tespit etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada 5 dakika beklettiklerinde verim %30.48 iken 30 dakika beklettiklerinde verim %28.71' e düşmüştür. Bunun nedenini de uçucu maddelerin ortamdan hızla uzaklaşarak, kararlı bileşikleri oluşturma eğilimi ile açıklamışlardır [92]. A.Demirbaş, zeytin kabuğu, mısır koçanı ve çay atığından ürettikleri char çalışmalarında, aktivasyon süresinin katı ürün verimine etkisini incelemiş ve artan aktivasyon süresiyle verimin azaldığını tespit etmiştir [93].

Bekleme süresinin karbonizasyon katı ürün verimine olan etkisinin yani bekleme süresi arttıkça katı ürün veriminin azalmasının, literatürde pirinç kabuğu ve talaş [94], bitümlü şist [95], kiraz talaşı [96] gibi farklı biyokütle kaynakları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

5.2.4.4 Azot Debisinin Katı Ürün Verimine Etkisi

Statik ve dinamik koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün verimleri karşılaştırıldığında kimi verimlerin arttığı kimi verimlerin ise azaldığı görülmektedir. Çizelge 5.5-5.7 incelendiğinde azot debisinin artmasının çok fazla bir etkisinin olmadığı görülmektedir [97].

Literatürde de yapılan benzer çalışmalarda % kütle kaybının gaz akış hızından etkilenmediği gözlenmiştir [98,99]. Bunun nedeni 25 mg gibi az bir numunenin kullanıldığı analizlerde, 40 cm^3/dk debideki N_2 gazı gaz fazda oluşan dış ısı ve kütle transferinden kaynaklanan potansiyel farkı azaltmak için yeterlidir. Dolayısıyla bu akış değerinin üzerinde, gaz akış hızının etkisi ortadan kalkmaktadır [98].

Bu sonuçlar aynı sıcaklıklarda benzer lignoselülozik malzeme içerisindeki selüloz ve hemiselüloz içeriğine kıyasla alglerin düşük molekül ağırlıklı kütleye sahip olmalarından dolayı olabilir [100].

5.2.4.5 Karbonizasyon sonuçlarının istatiksel değerlendirilmesi

Split tipi boru fırın reaktöründe farklı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon deneyleri ile katı ürün verimine etkisi incelenen parametrelerin etkileri 2^4 (4 parametre-2 seviye) faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak ele alınmıştır.

Ulva lactuca, Chlorella vulgaris ve C*odium fragile* numunelerinin termal bozundurma işlemi (karbonizasyon) sonucu elde edilen katı ürün verimleri ile tasarım matrisleri oluşturulmuş, sonuçlar Çizelge 5.9-5.11'te verilmiştir.

Ulva lactuca, Chlorella vulgaris ve C*odium fragile* numunelerinin karbonizasyon katı ürün verimine olan etkileri araştırılmış 4 parametre ve seçilen seviyeleri aşağıda verilmiştir:

C_1: Sıcaklık (^{0}C); 500 (üst seviye), 300 (alt seviye),

C_2: Isıtma hızı (^{0}C/dak); 20 (üst seviye), 5 (alt seviye),

C_3: Reaktörde bekleme süresi (dak); 30 (üst seviye), 10 (alt seviye),

C_4: Azot gazı debisi (ml/dak); 300 (üst seviye), 0 (alt seviye),

Çizelge 5. 10 *Ulva lactuca* türünün farklı karbonizasyon parametreleri sonucu elde edilen katı ürün verimleri için tasarım matrisi

Deney No	C_1	C_2	C_3	C_4	Katı Ürün Verimi (%)
1	-1	-1	-1	-1	56
2	-1	-1	-1	1	63
3	-1	-1	1	-1	52
4	-1	-1	1	1	55
5	-1	1	-1	-1	61
6	-1	1	-1	1	65
7	-1	1	1	-1	53
8	-1	1	1	1	59
9	1	-1	-1	-1	41
10	1	-1	-1	1	48
11	1	-1	1	-1	43
12	1	-1	1	1	49
13	1	1	-1	-1	48
14	1	1	-1	1	51
15	1	1	1	-1	47
16	1	1	1	1	50

Ulva lactuca'nın karbonizasyonu için elde edilmiş parametrelerin katı ürün verimine etkisi, ''çoklu lineer regresyan'' yöntemi uygulandığında;

C5 = 0,526 - 0,0544 C1 + 0,0169 C2 - 0,0156 C3 + 0,0244 C4 (5.1)

5.1 eşitiliği ile elde edilmektedir. Eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan C_1 (sıcaklık) bağımsız parametresi, katı ürün verimini en çok etkileyen parametredir. Sıcaklık etkisinden sonra sırasıyla azot debisi, ısıtma hızı, reaktörde kalma süresi katı ürün verimini etkilemektedir. Katsayının pozitif ve/veya negatif olması, sırasıyla doğru ve/veya ters orantılı bir etkinin olduğunu göstermektedir [5].

5.1 eşitiliğini incelediğimizde sıcaklığın (C_1) katsayısının negatif çıkması (-0,0544), artan sıcaklık ile veriminin ters orantılı olduğunu göstermektedir ki bu da Çizelge 5.5 ' deki değerlerle uyumludur. Isıtma hızının (C_2) katsayısı ise pozitiftir (+0,0169). Bu da artan ısıtma oranı ile verimin arttığını göstermektedir. Reaktörde kalma süresinin (C_3)

katsayısına baktığımızda sıcaklıkla aynı yönde yani negatif etki göstermektedir (-0,0156). Azot debisinin (C_4) katsayısı ise pozitif yönde etkili olduğunu göstermektedir (+0,0244). Bu da artan azot debisi ile verimin de arttığını göstermektedir.

Numunelerin karbonizasyon sonrası katı ürün verimi değerlerinin istatiksel incelenmesi sonrası elde edilen ANOVA değerlerinde R^2'nin %91,4 gibi yüksek olması ve p-değerinin de 0,001 gibi çok küçük değer çıkması bulunan regresyon eşitliklerinin istatiksel anlamda doğru hesaplanmış model denklemi olduğunun kanıtıdır [80].

Çizelge 5. 11 *Chlorella vulgaris* türünün farklı karbonizasyon parametreleri sonucu elde edilen katı ürün verimleri için tasarım matrisi

Deney No	C_1	C_2	C_3	C_4	Katı Ürün Verimi (%)
1	-1	-1	-1	-1	40
2	-1	-1	-1	1	36
3	-1	-1	1	-1	39
4	-1	-1	1	1	38
5	-1	1	-1	-1	45
6	-1	1	-1	1	40
7	-1	1	1	-1	43
8	-1	1	1	1	38
9	1	-1	-1	-1	25
10	1	-1	-1	1	26
11	1	-1	1	-1	25
12	1	-1	1	1	25
13	1	1	-1	-1	30
14	1	1	-1	1	30
15	1	1	1	-1	30
16	1	1	1	1	28

Chlorella vulgaris'in karbonizasyonu için elde edilmiş parametrelerin katı ürün verimine etkisi, ''çoklu lineer regresyan'' yöntemi uygulandığında;

C5 = 0,336 - 0,0622 C1 + 0,0184 C2 - 0,00406 C3 - 0,00969 C4 **(5.2)**

5.2 eşitiliği ile elde edilmektedir. Eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan C_1 (sıcaklık) bağımsız parametresi, katı ürün verimini en çok etkileyen parametredir. Sıcaklık etkisinden sonra sırasıyla ısıtma hızı, azot debisi ve reaktörde kalma süresi katı ürün verimini etkilemektedir.

5.2 eşitiliğini incelediğimizde sıcaklığın (C_1,) katsayısının negatif çıkması (-0,0622), artan sıcaklık ile veriminin ters orantılı olduğunu göstermektedir ki bu da Çizelge 5.6 ‘ daki değerlerle uyumludur. Isıtma hızının (C_2) katsayısı ise pozitiftir (+0,0184). Bu da artan ısıtma oranı ile verimin arttığını göstermektedir. Reaktörde kalma süresinin (C_3) katsayısına baktığımızda sıcaklıkla aynı yönde yani negatif etki göstermektedir (-0,00406). Azot debisinin (C_4) katsayısı ise negatif yönde etkili olduğunu göstermektedir (-0,00969). Bu da artan azot debisi ile verimin de azaldığını göstermektedir.

Numunelerin karbonizasyon sonrası katı ürün verimi değerlerinin istatiksel incelenmesi sonrası elde edilen ANOVA değerlerinde R^{2}’nin %96,7 gibi yüksek olması ve p-değerinin de 0,003 gibi çok küçük değer çıkması bulunan regresyon eşitliklerinin istatiksel anlamda doğru hesaplanmış model denklemi olduğunun kanıtıdır [80].

Çizelge 5. 12 *Codium fragile* türünün farklı karbonizasyon parametreleri sonucu elde edilen katı ürün verimleri için tasarım matrisi

Deney No	C_1	C_2	C_3	C_4	Katı Ürün Verimi (%)
1	-1	-1	-1	-1	43
2	-1	-1	-1	1	50
3	-1	-1	1	-1	45
4	-1	-1	1	1	52
5	-1	1	-1	-1	50
6	-1	1	-1	1	54
7	-1	1	1	-1	45
8	-1	1	1	1	55
9	1	-1	-1	-1	30
10	1	-1	-1	1	35
11	1	-1	1	-1	30
12	1	-1	1	1	35
13	1	1	-1	-1	40
14	1	1	-1	1	38
15	1	1	1	-1	35
16	1	1	1	1	40

*Codium fragile’*nin karbonizasyonu için elde edilmiş parametrelerin katı ürün verimine etkisi, ‘‘çoklu lineer regresyan’’ yöntemi uygulandığında;

C5 = 0,423 - 0,0694 C1 + 0,0231 C2 - 0,00188 C3 + 0,0256 C4 **(5.3)**

5.3 eşitiliği ile elde edilmektedir. Eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan C_1 (sıcaklık) bağımsız parametresi, katı ürün verimini en çok etkileyen parametredir. Sıcaklık

etkisinden sonra sırasıyla azot debisi, ısıtma hızı ve reaktörde kalma süresi katı ürün verimini etkilemektedir. Katsayının pozitif ve/veya negatif olması, sırasıyla doğru ve/veya ters orantılı bir etkinin olduğunu göstermektedir [80].

5.3 eşitiliğini incelediğimizde sıcaklığın (C_1,) katsayısının negatif çıkması (-0,0694), artan sıcaklık ile veriminin ters orantılı olduğunu göstermektedir ki bu da Çizelge 5.7 ' deki değerlerle uygundur. Isıtma hızının (C_2) katsayısı ise pozitiftir (+0,0184). Bu da artan ısıtma oranı ile verimin arttığını göstermektedir. Reaktörde kalma süresinin (C_3) katsayısına baktığımızda sıcaklıkla aynı yönde yani negatif etki göstermektedir (-0,00188). Azot debisinin (C_4) katsayısı ise pozitif yönde etkili olduğunu göstermektedir (+0,0256). Bu da artan azot debisi ile verimin de arttığını göstermektedir.

Numunelerin karbonizasyon sonrası katı ürün verimi değerlerinin istatiksel incelenmesi sonrası elde edilen ANOVA değerlerinde R^2'nin %94,5 gibi yüksek olması ve p-değerinin de 0,001 gibi çok küçük değer çıkması bulunan regresyon eşitliklerinin istatiksel anlamda doğru hesaplanmış model denklemi olduğunun kanıtıdır [80].

5.3 Karbonizasyon Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu

5.3.1 TGA Sonuçları

Termogravimetri, bir maddenin sabit veya doğrusal hızda ısıtılmasıyla ağırlığının sürekli olarak belirlendiği bir tekniktir [16]. İnert gaz akışı veya hava ortamında ve sabit veya doğrusal bir ısıtma hızında gerçekleştirilen analizlerde, sıcaklık değişimini ve kütle değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem vasıtasıyla "termogramlar" elde edilir.

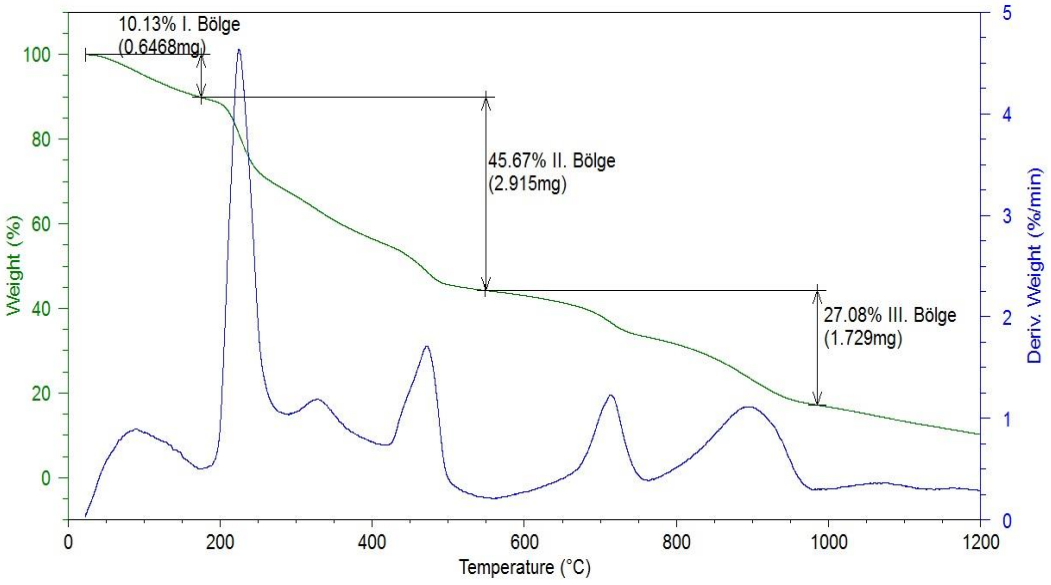
Meydana gelen kütle değişimi ile sıcaklık arasında çizilen termogram eğrisi, başlangıçtaki orijinal numune, oluşan ara madde ve kalan madde bileşimi ve kararlılığı hakkında bilgi verir [101].

Termogravimetrik analize alternatif olarak, TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de, kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere "Derivative (Türev) Termogravimetrik Analiz (DTG)" eğrileri adı verilir. TGA ölçümünün sonunda kütlenin ya da % kütlenin zamana ya da sıcaklığa karşı

grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. TG eğrilerinde, kütle değişimi (m), zaman ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak verilirken, DTG eğrilerinde, kütle kaybı değişim hızı (dm/dt), zaman ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak verilir[102].

Kütle değişikliği, numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla ya da bulunduğu ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. Bu oluşum TGA eğrilerinde basamak şeklinde ya da DTG eğrilerinde bir doruk noktası seklinde oluşur [102]. DTG eğrilerindeki pik maksimum noktası, kütle değişim hızının en büyük olduğu zaman ve sıcaklığa karşılık gelmektedir [103].

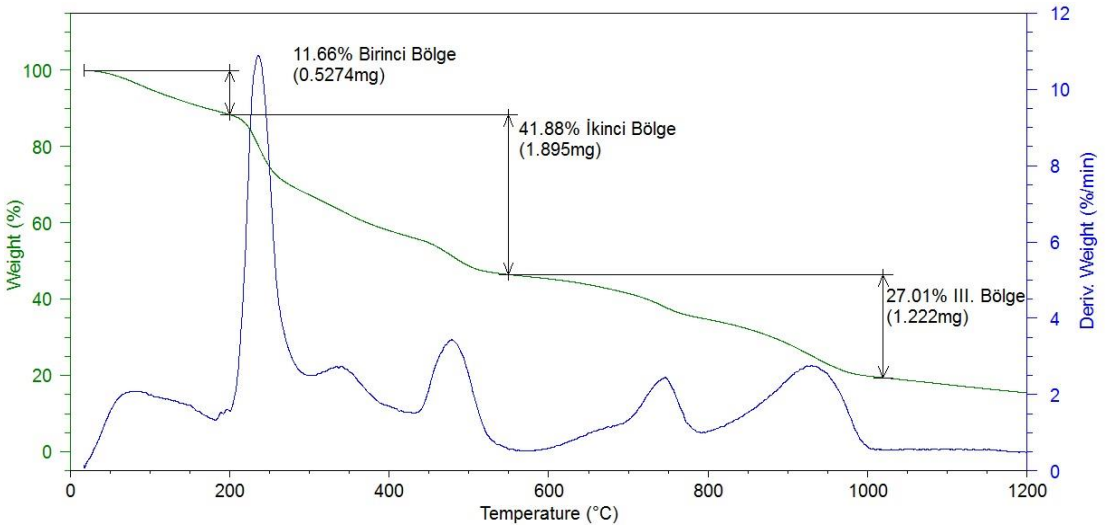
5.3.1.1 *Ulva lactuca* Makroalginin TG ve DTG eğrilerinin değerlendirilmesi



Şekil 5. 10 *Ulva lactuca*'nın 5°C/dk TG ve DTG eğrileri

Şekil 5.11'de *Ulva lactuca* türü makroalgin 5 °C/dak ısıtma hızıyla 1200 °C'ye ısıtıldığı TG ve DTG eğrileri verilmiştir. Bu eğrilere göre Ulva lactuca 'nın bozunmasının üç farklı sıcaklık bölgesinde olduğu görülmüştür [104]. I. Bölgede (22.06°C-175.23°C) %10.13'lük kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 88.49°C' de ve maksimum kayıp hızı 0,896 %/dak olarak hesaplanmıştır. Bu kütle kaybı biyokütlenin nem içeriğinden kaynaklanmaktadır [105]. II. Bölgede (175.23°C-549.47°C) ise %45.67'lik bir kütle kaybı vardır. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 225 °C'de ve maksimum kayıp hızı 4.635 %/dak şeklindedir. Bu bölgedeki kaybın sebebi biyokütledeki karbonhidrat ve lipit gibi kolay bozunabilen organik maddeler olup; en

büyük kütle kaybı bu bölgede gerçekleşmektedir [106]. III. Bölgede (549.47 °C – 981.75 °C) %27.08'lik kütle kaybı gerçekleştirilmiştir. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 713.07 °C' de ve maksimum kayıp hızı 1,227 %/dak olarak hesaplanmıştır. III. Bölgede kütle kaybı II. Bölgeye nazaran daha azdır. Bunun nedeni makroalgdeki lignin gibi yüksek sıcaklıklarda bozunabilen materyallerin az olmasıdır. Bozunmadan kalan char oranı %10,26'dır.

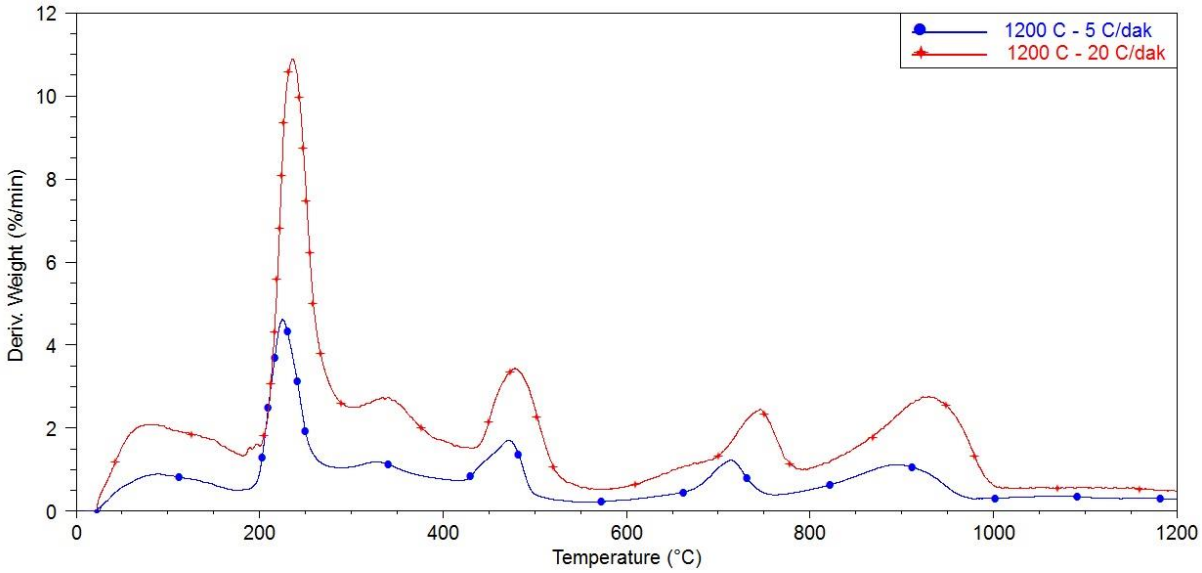


Şekil 5. 11 *Ulva lactuca*'nın 20°C/dk TG ve DTG eğrileri

Şekil 5.12'de *Ulva lactuca* türü makroalgin 20 °C/dak ısıtma hızıyla 1200 °C'ye ısıtıldığı TG ve DTG eğrileri verilmiştir. Bu eğrilere göre *Ulva lactuca* 'nın bozunmasının üç farklı sıcaklık bölgesinde olduğu görülmüştür [104]. I. Bölgede (20.43°C-200.27°C) %11.66'lık kütle kaybı *gerçekleşmiştir*. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 87.92°C' de ve maksimum kayıp hızı 2.073 %/dak olarak hesaplanmıştır. Bu kütle kaybı biyokütlenin nem içeriğinden kaynaklanmaktadır [105]. II. Bölgede (200.27°C-549.76°C) ise %41.88'lik bir kütle kaybı vardır. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 235.77 °C'de ve maksimum kayıp hızı 10.85 %/dak şeklindedir. Bu bölgedeki kaybın sebebi biyokütledeki karbonhidrat ve lipit gibi kolay bozunabilen organik maddeler olup; en büyük kütle kaybı bu bölgede gerçekleşmektedir [106].

III. Bölgede (549.76°C–1006.33°C) %27.01'lik kütle kaybı gerçekleştirilmiştir. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 783.07 °C' de ve maksimum kayı hızı 3,436 %/dak olarak hesaplanmıştır. III. Bölgede kütle kaybı II. Bölgeye nazaran daha azdır.

Bunun nedeni makroalgdeki lignin gibi yüksek sıcaklıklarda bozunabilen materyallerin az olmasıdır. Bozunmadan kalan char oranı %15,45'dir.

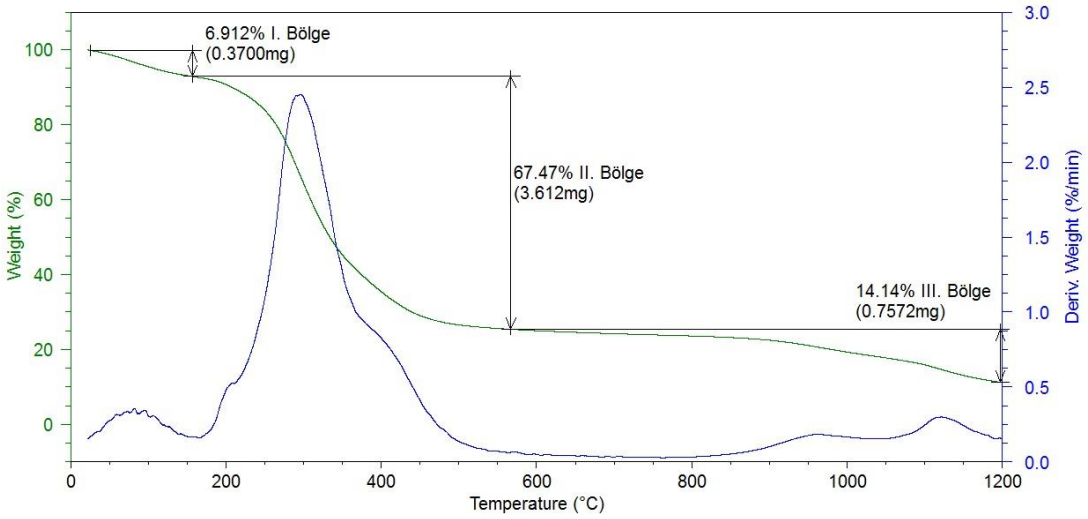


Şekil 5. 12 *Ulva lactuca*'nın 5°-20°C/dk DTG eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 5.13'de ısıtma hızı ile bozunmaya başlama sıcaklığı doğru orantılı olduğunu görülmektedir. 5°C/dak ısıtma hızındaki bozunmaya başlama sıcaklığı 175.23 °C'de iken; 20°C/dak ısıtma hızındaki bozunmaya başlama sıcaklığı 200.27°C'dir. Ayrıca ısıtma hızı arttıkça dakikadaki bozunma miktarının da arttığı görülmektedir.

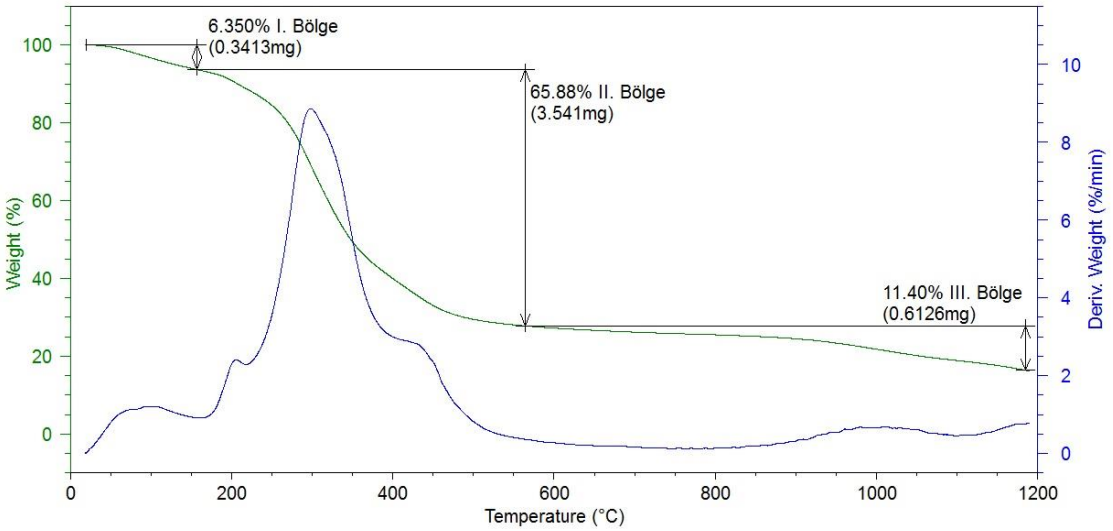
Shao ve çalışma arkadaşlarının sulu kanalizasyon çamuru ile azot atmosferinde gerçekleştirdikleri pirolizde ise, ısıtma hızının etkisi 5, 10, 20°C/dk olan üç farklı değerde incelenmiş, ısıtma hızının artmasıyla % kütle kaybının arttığı belirtilmiş ve bu artış uçucu bileşenlerin koktan ayrılma hızının yükselmesi ile açıklanmıştır. Literatürde yapılan benzer çalışmalarda, ısıtma hızının artmasıyla maksimum pik sıcaklığın yükseldiği gözlemlenmiştir [107,108].

5.3.1.2 *Chlorella vulgaris* Mikroalginin TG ve DTG eğrilerinin değerlendirilmesi



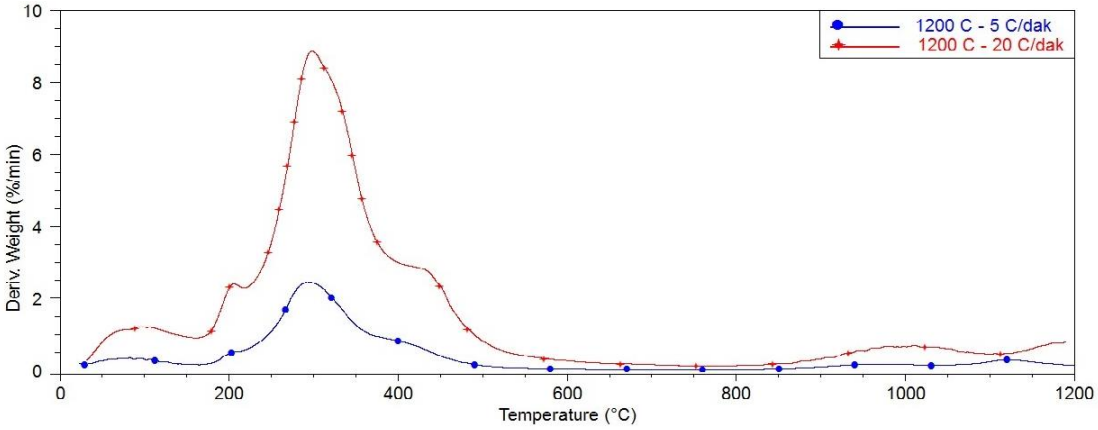
Şekil 5. 13 *Chlorella vulgaris*'in 5°C/dk TG ve DTG eğrileri

Şekil 5.14'de *Chlorella vulgaris* türü mikroalgin 5 °C/dak ısıtma hızıyla 1200 °C'ye ısıtıldığı TG ve DTG eğrileri verilmiştir. Bu eğrilere göre *Chlorella vulgaris* 'in bozunmasının üç farklı sıcaklık bölgesinde olduğu görülmüştür [104]. I. Bölgede (23.08 °C - 156.78 °C) %6.912'lik kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 82.63°C' de ve maksimum kayıp hızı 0,356 %/dak olarak hesaplanmıştır. Bu kütle kaybı biyokütlenin nem içeriğinden kaynaklanmaktadır [105]. II. Bölgede (156.78 °C – 567.01 °C) ise %67.47'lik bir kütle kaybı vardır. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 294.93 °C'de ve maksimum kayıp hızı 2.452 %/dak şeklindedir. Bu bölgedeki kaybın sebebi biyokütledeki karbonhidrat ve lipit gibi kolay bozunabilen organik maddeler olup; en büyük kütle kaybı bu bölgede gerçekleşmektedir [106]. III. Bölgede (567.01 °C – 1197.25 °C) %14.14'lük kütle kaybı gerçekleştirilmiştir. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 1120 °C' de ve maksimum kayıp hızı 0.299 %/dak olarak hesaplanmıştır. III. Bölgede kütle kaybı II. Bölgeye nazaran daha azdır. Bunun nedeni makroalgdeki lignin gibi yüksek sıcaklıklarda bozunabilen materyallerin az olmasıdır. Bozunmadan kalan char oranı %11.18'dir.



Şekil 5. 14 *Chlorella vulgaris*'in 20°C/dk TG ve DTG eğrileri

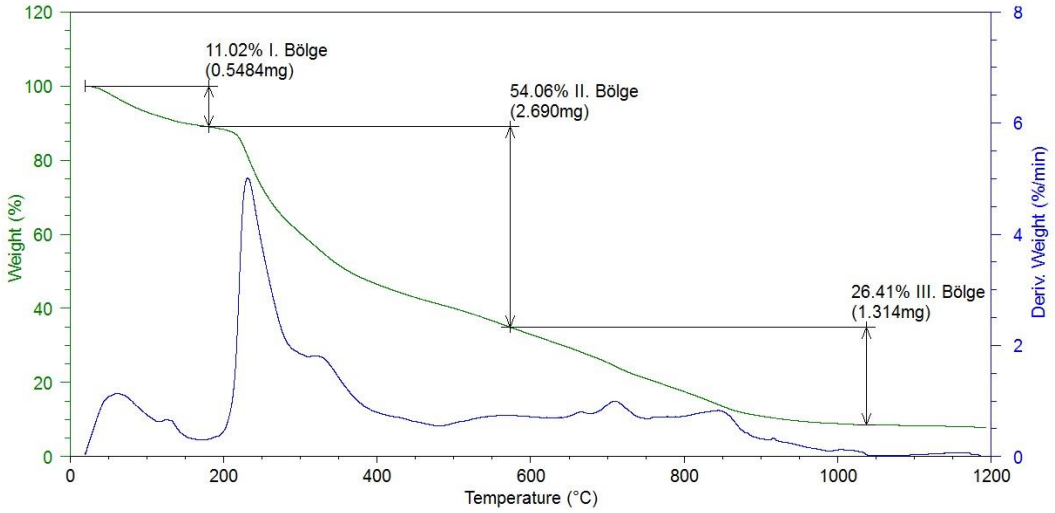
Şekil 5.15'te *Chlorella vulgaris* türü mikroalgin 20 °C/dak ısıtma hızıyla 1200 °C'ye ısıtıldığı TG ve DTG eğrileri verilmiştir. Bu eğrilere göre *Chlorella vulgaris* 'in bozunmasının üç farklı sıcaklık bölgesinde olduğu görülmüştür [104]. I. Bölgede (20.66 °C - 156.98 °C) %6.35'lik kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 99.18°C' de ve maksimum kayıp hızı 1,206 %/dak olarak hesaplanmıştır. Bu kütle kaybı biyokütlenin nem içeriğinden kaynaklanmaktadır [105]. II. Bölgede (156.98 °C – 564.30 °C) ise %65.88'lik bir kütle kaybı vardır. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 297.99 °C'de ve maksimum kayıp hızı 8.867 %/dak şeklindedir. Bu bölgedeki kaybın sebebi biyokütledeki karbonhidrat ve lipit gibi kolay bozunabilen organik maddeler olup; en büyük kütle kaybı bu bölgede gerçekleşmektedir [106]. III. Bölgede (564.30 °C – 1184.75 °C) %11,40'lık kütle kaybı gerçekleştirilmiştir. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 1183.62 °C' de ve maksimum kayıp hızı 0.762 %/dak olarak hesaplanmıştır. III. Bölgede kütle kaybı II. Bölgeye nazaran daha azdır. Bunun nedeni makroalgdeki lignin gibi yüksek sıcaklıklarda bozunabilen materyallerin az olmasıdır. Bozunmadan kalan char oranı %16.21'dir.



Şekil 5. 15 *Chlorella vulgaris*'in 5°-20°C/dk DTG eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 5.16'da ısıtma hızı ile bozunmaya başlama sıcaklığı doğru orantılı olduğu görülmektedir. 5°C/dak ısıtma hızındaki bozunmaya başlama sıcaklığı 156.78 °C'de iken; 20°C/dak ısıtma hızındaki bozunmaya başlama sıcaklığı 156.98 °C'dir. Ayrıca ısıtma hızı arttıkça dakikadaki bozunma miktarının da arttığı görülmektedir.

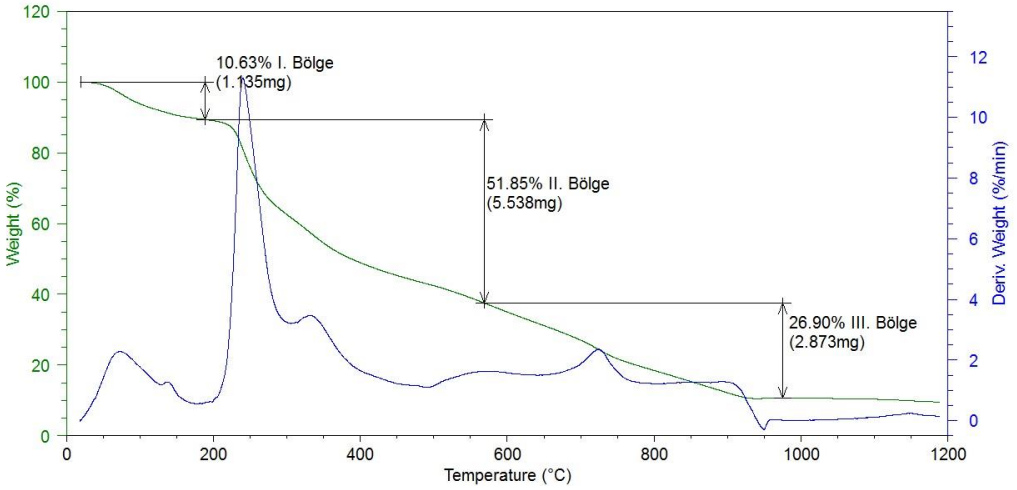
5.3.1.3 *Codium fragile* Makroalginin TG ve DTG eğrilerinin değerlendirilmesi



Şekil 5. 16 *Codium fragile*'nin 5°C/dk TG ve DTG eğrileri

Şekil 5.17'de Codium fragile türü makroalgin 5 °C/dak ısıtma hızıyla 1200 °C'ye ısıtıldığı TG ve DTG eğrileri verilmiştir. Bu eğrilere göre Ulva lactuca 'nın bozunmasının üç farklı sıcaklık bölgesinde olduğu görülmüştür [104]. I. Bölgede (21.25 °C - 180.77 °C) %11,02'lik kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 61,97°C' de ve maksimum kayıp hızı 1,139 %/dak olarak hesaplanmıştır. Bu kütle kaybı biyokütlenin nem içeriğinden kaynaklanmaktadır [105]. II. Bölgede (180,77 °C – 572,69

°C) ise %54,06'lık bir kütle kaybı vardır. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 231,79 °C'de ve maksimum kayıp hızı 5,031 %/dak şeklindedir. Bu bölgedeki kaybın sebebi biyokütledeki karbonhidrat ve lipit gibi kolay bozunabilen organik maddeler olup; en büyük kütle kaybı bu bölgede gerçekleşmektedir [106]. III. Bölgede (572,69 °C – 1041,56 °C) %26,41'lik kütle kaybı gerçekleştirilmiştir. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 712.04 °C' de ve maksimum kayı hızı 1,014 %/dak olarak hesaplanmıştır. III. Bölgede kütle kaybı II. Bölgeye nazaran daha azdır. Bunun nedeni makroalgdeki lignin gibi yüksek sıcaklıklarda bozunabilen materyallerin az olmasıdır. Bozunmadan kalan char oranı % 8,51'dir.

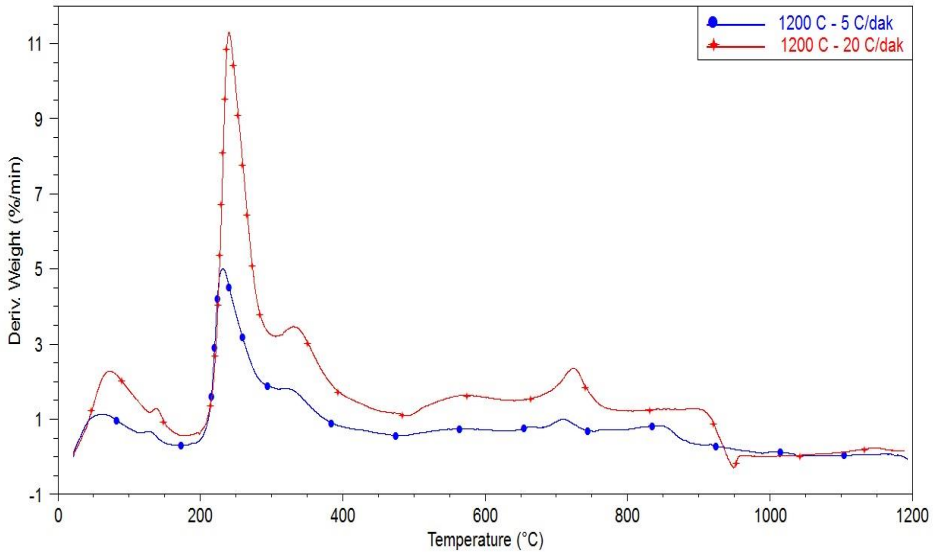


Şekil 5. 17 *Codium fragile*'nin 20°C/dk TG ve DTG eğrileri

Şekil 5.18'de Codium fragile türü makroalgin 20 °C/dak ısıtma hızıyla 1200 °C'ye ısıtıldığı TG ve DTG eğrileri verilmiştir. Bu eğrilere göre *Ulva lactuca* 'nın bozunmasının üç farklı sıcaklık bölgesinde olduğu görülmüştür [104]. I. Bölgede (20,71 °C - 184,82 °C) %10,63'lük kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 71,65°C' de ve maksimum kayıp hızı 2,277 %/dak olarak hesaplanmıştır. Bu kütle kaybı biyokütlenin nem içeriğinden kaynaklanmaktadır [105]. II. Bölgede (184,82 °C – 576,42 °C) ise %51,85'lik bir kütle kaybı vardır. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 240,13 °C'de ve maksimum kayıp hızı 11,29 %/dak şeklindedir. Bu bölgedeki kaybın sebebi biyokütledeki karbonhidrat ve lipit gibi kolay bozunabilen organik maddeler olup; en büyük kütle kaybı bu bölgede gerçekleşmektedir [106].

III. Bölgede (576,42 °C – 1043,39 °C) %26,90'lık kütle kaybı gerçekleştirilmiştir. Bu bölgedeki maksimum bozunma sıcaklığı 724,94 °C' de ve maksimum kayı hızı 2,352

%/dak olarak hesaplanmıştır. III. Bölgede kütle kaybı II. Bölgeye nazaran daha azdır. Bunun nedeni makroalgdeki lignin gibi yüksek sıcaklıklarda bozunabilen materyallerin az olmasıdır. Bozunmadan kalan char oranı % 9,98'dir.



Şekil 5. 18 *Codium fragile*'nin 5°-20°C/dk DTG eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 5.19'da ısıtma hızı ile bozunmaya başlama sıcaklığı doğru orantılı olduğunu görülmektedir. 5°C/dak ısıtma hızındaki bozunmaya başlama sıcaklığı 180,77 °C'de iken; 20°C/dak ısıtma hızındaki bozunmaya başlama sıcaklığı 184,82 °C'dir. Ayrıca ısıtma hızı arttıkça dakikadaki bozunma miktarının da arttığı görülmektedir.

5.3.2 FTIR Sonuçları

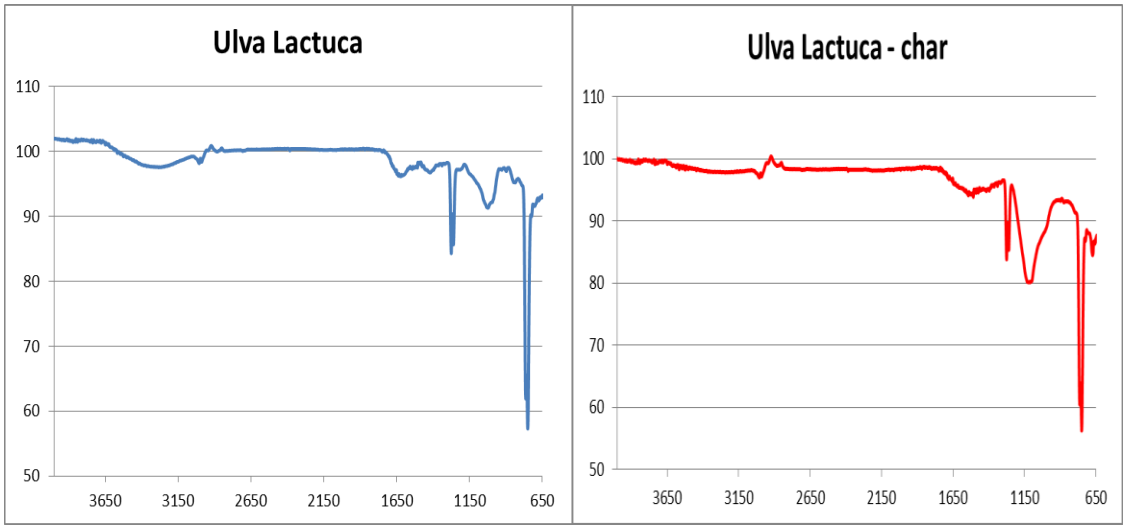
Biyokütle numunelerinin ve karbonizasyon sonrası elde edilen katı ürünlerin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla, Thermoscientific Marka Nicolet 6700 model FTIR cihazı kullanılmış ve numunelerin 600-4000 cm^{-1} aralığında içerdiği fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiştir. Spektrumlardan okunarak tanımlanan fonksiyonel gruplar Çizelge 5.12 ve Çizelge 5.13 'te verilmiştir.

Çizelge 5. 13 Orijinal biyokütle numunelerinin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar

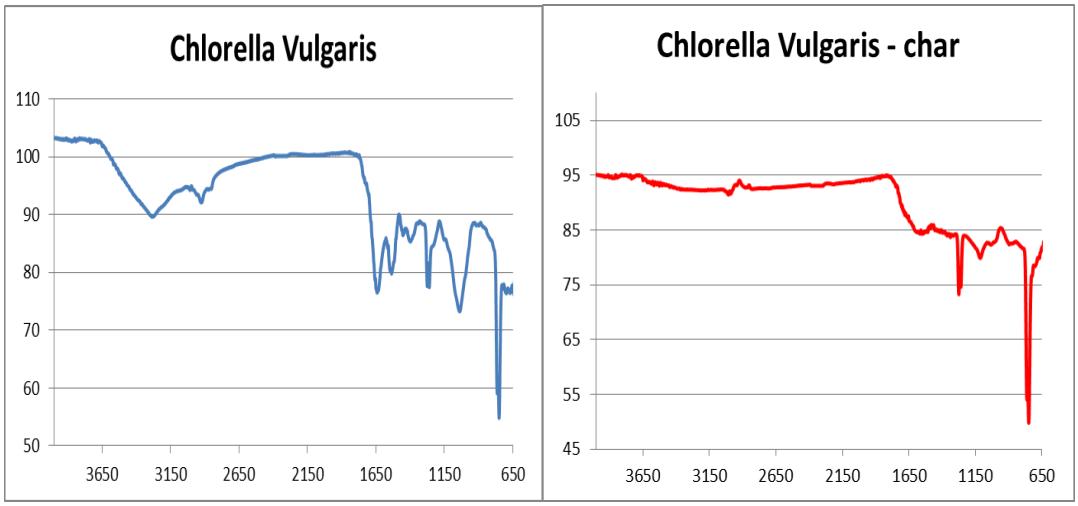
Ulva Lactuca	
Dalga Sayısı (cm^{-1})	**Fonksiyonel Gruplar**
3365	- OH gerilmesi
2989	Alifatik CH gerilmesi
1608	Aromatik C=C halka gerilmesi
1417	Aromatik C-C halka gerilmesi
1274	Aromatik C=O gerilmesi
1259	Alifatik C-N gerilmesi
1259	P=O gerilmesi
1024	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
763	2 komşu H defarmosyonu
Chlorella vulgaris	
Dalga Sayısı (cm^{-1})	**Fonksiyonel Gruplar**
3275	OH gerilmesi
2929	Alifatik CH gerilmesi
1641	Aromatik C=C halka gerilmesi
1535	Aromatik C=C halka gerilmesi
1452	Metil lipitlerinde CH gerilmesi
1396	Alifatik CH_3 deformasyonu
1274	Aromatik C-O gerilmesi
1259	Alifatik C-N gerilmesi
1259	P=O gerilmesi
1037	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
763	4 komşu H deformasyonu
Codium fragile	
Dalga Sayısı (cm^{-1})	**Fonksiyonel Gruplar**
3284	OH gerilmesi
2920	Alifatik CH gerilmesi
1631	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1541	Aromatik C=C halka gerilmesi
1417	Aromatik C=C halka gerilmesi
1301	Alifatik C-N gerilmesi
1244	P=O gerilmesi
1024	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
1012	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
812	2 komşu H deformasyonu

Çizelge 5. 14 Karbonizasyon katı ürünlerinin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar

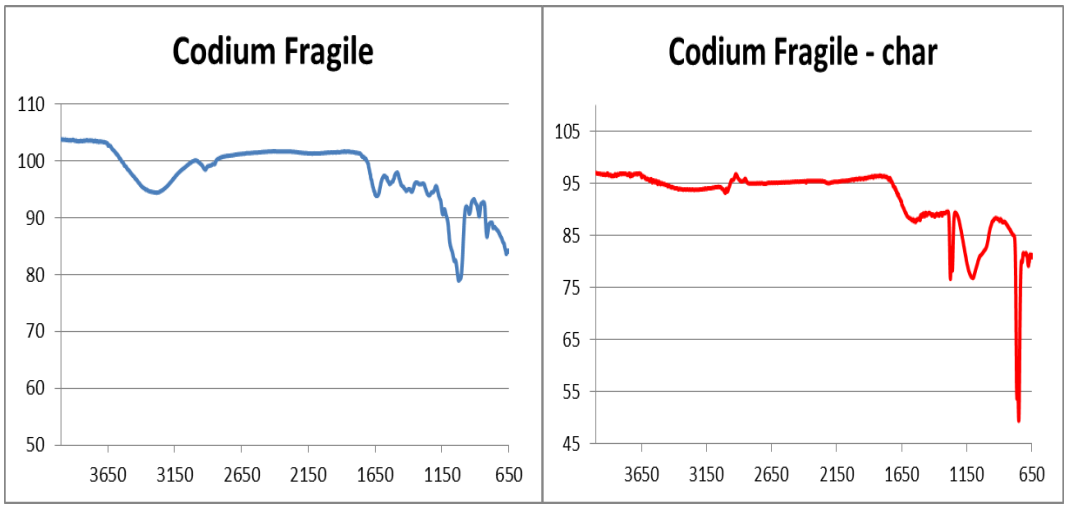
Ulva Lactuca	
2989	Alifatik CH gerilmesi
1473	O-H ve C-H eğilme titreşimi
1270	Aromatik CO- gerilmesi
1250	Aromatik CO- gerilmesi
1101	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
753	2 komşu H defarmosyonu
Chlorella vulgaris	
1566	Aromatik C=C halka gerilmesi
1269	Aromatik CO- gerilmesi
875	1 komşu H defarmasyonu
763	4 komşu H deformasyonu
Codium fragile	
1502	Aromatik C=C halka gerilmesi
1373	Alifatik CH_3 deformasyonu
1100	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
723	4 komşu H deformasyonu



Şekil 5. 19 *Ulva lactuca*'nın normal ve char halinin FTIR spektrumu



Şekil 5. 20 *Chlorella vulgaris*'in normal ve char halinin FTIR spektrumu



Şekil 5. 21 *Codium fragile*'in normal ve char halinin FTIR spektrumu

Biyocharların FTIR spektrumları biyokütleler ile karşılaştırıldığında, Şekil 5.20 - Şekil 5.22'de görüleceği gibi O- ve H- içeren fonksiyonel gruplar, biyocharların yüksek sıcaklıklarda oluşması nedeniyle mevcut değildir. Biyocharlarda bu fonksiyonel grupların olmayışı, CO2, CH4, H2 oluşumunu gösterir [109].

Ulva lactuca ham maddesinin FTIR grafiğinde 3365 cm^{-1} de çıkan –OH gerilmesi bandı *Chlorella vulgaris* ham maddesinde 3275 cm^{-1} de çıkan –OH gerilmesi bandına göre ve *Codium fragile* ham maddesininde 3284 cm^{-1} çıkan –OH gerilmesi bandına göre daha geniş olup, bu durum *Ulva lactuca*'nın yapısında diğer alg türleri numunelerine göre daha fazla su içerdiğinin göstergesidir [110]. Çizelge 5.4 'deki kısa analiz sonuçlarına göre de daha fazla nem içerdiği görülmektedir.

Orijinal biyokütle hammaddelerinde oluşan bandlar alifatik hidrokarbon ve doymuş alifatik siklik hidrokarbonlardan kaynaklanan –CH2 grubuna bağlı simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşimini göstermektedir [111].

Biyochar FTIR sonuçları hammadde sonuçları ile karşılaştırıldığında, artan sıcaklık ile birlikte alifatiklikten aromatik yapıya geçiş, aromatik halka oluşumu ve H deformasyonu ile sonuçlanmıştır. Piroliz süresince OH ve CH_3 bağları azalırken, C=C yapılarında artış meydana gelir [112]. Yüksek sıcaklıklarda H ve O içeren fonksiyonel gruplar yok olmuş, ve daha aromatik yapılar meydana gelmiştir. 799cm^{-1} deki zayıf bantlar quartz tipi inorganikler olabilir [113]. 700-900 cm^{-1} arasındaki bandlar aromatik yapıyı gösterir. 150-1600 cm^{-1} arasındaki bandlar ligninin karakteristik bandı olan aromatik C=C iskelet titreşiminden ileri gelmektedir [114].

5.3.3 Adsorpsiyon Sonuçları

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden boyar maddenin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu sırasında ne tür bir mekanizmanın gerçekleştiğini belirlemek için yalancı birinci derecen kinetik model (Pseudo first order kinetic model), yalancı ikinci derecen kinetik model (Pseudo second order kinetic model) incelenmiştir. İncelemelerde *Chlorella vulgaris*'in hammaddesi solüsyon içersinde çözündüğü için hesaba katılmamıştır.

5.3.3.1 Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması

Adsorpsiyon, maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde çözünmüş gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekülü içe çeken kuvvet dışa çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Bu nedenle molekülü aşağı doğru çeken kuvvet yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Çözücüde çözünmüş veya gaz halindeki moleküller katıyüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmektedir ve böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözünmüş moleküller tarafından dengelenmektedir. Bu olay, sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden

gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon olayı ile sistemin serbest enerjisinde bir azalma olmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon genellikle kendiliğinden olan bir olaydır.

5.3.3.2 Birinci Dereceden Yalancı Model (Pseudo-First Order)

Birinci Dereceden Yalancı Model, sorpsiyon kinetiğini açıklamak için kullanılan bir model olarak Lagergren tarafından geliştirilmiştir. (5.4) nolu eşitlikte bu model gösterilmektedir [115].

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1.t \qquad (5.4)$$

Bu eşitlikte (5.4); q_t: Adsorbanın herhangi bir t anında birim ağırlığı başına adsorpladığı boya miktarı ($mg.g^{-1}$), q_e: Adsorbanın denge anındaki birim ağırlığı başına adsorpladığı boya miktarı ($mg.g^{-1}$), k1: Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1}), t: Temas süresi (dak) dır. $\ln(q_e-q_t)$ – t grafiği çizilerek bu grafiğin eğiminden k_1 değerine, kesim noktasından ise q_e değerine ulaşılır. Grafiklerden elde edilen bulgular Çizelge 5.14 'te verilmiştir.

Çizelge 5. 15 Birinci dereceden yalancı kinetik model sonuçları

	Yalancı 1.dereceden Kinetik Modeli		
Numune	**k_1**	**qe ($mg.g^{-1}$)**	**R^2**
***Ulva lactuca* (ham)**	0,0245	0,196	0,8261
***Ulva lactuca* (char)**	0,0134	3,652	0,9264
***Chlorella vulgaris* (char)**	0,0235	0,302	0,9309
***Codium fragile* (ham)**	0,0229	0,446	0,8711
***Codium fragile* (char)**	0,0302	0,885	0,9593

Hesaplanan korelasyon katsayıları 0,8261 - 0,9593 aralığındadır.

5.3.3.3 İkinci Dereceden Yalancı Model (Pseudo-Second Order)

İkinci dereceden yalancı model, adsorpsiyonun tüm aşamalarındaki davranışlarını öngörmek ve süreç kontrollü adımlarla kimyasal sorpsiyon mekanizmasıyla uyuştuğunu göstermek için kullanılan bir modeldir [115],[116],[117]. Aşağıdaki (5.5) nolu eşitlik bu model için geliştirilmiştir:

$$t/q_t = 1/(k_2.q_{e2}) + t/q_e \qquad (5.5)$$

Burada k_2: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini, q_e, q_t ve t birinci dereceden kinetik modelindeki benzer katsayılardır. (5.5) nolu eşitlikten faydalanarak deneysel t/q_t–t grafiği çizilebilir. Grafiğin eğimi $1/q_e$ değerini, kesim noktası ise $1/(k_2.q_{e2})$ değerini verir.

Çizelge 5. 16 İkinci dereceden yalancı kinetik model sonuçları

	Yalancı 2.dereceden Kinetik Modeli		
Numune	**k_2**	**qe (mg.g-1)**	**R^2**
***Ulva lactuca* (ham)**	0,032	0,98	0,9991
***Ulva lactuca* (char)**	0,075	2,129	0,9786
***Chlorella vulgaris* (char)**	0,089	1,38	0,9779
***Codium fragile* (ham)**	0,049	0,859	0,9981
***Codium fragile* (char)**	0,087	2,084	0,9973

Hesaplanan korelasyon katsayıları 0,9779 - 0,9991 aralığındadır. Kinetik eğrilerinden elde edilen sabitler ve R^2 değerleri Çizelge 5.14 ve 5.15'te verilmiştir. R^2 değerleri incelendiğinde adsorpsiyon kinetiğinin sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik modele uyduğu görülmektedir [118].

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Farklı türdeki mikroalg ve makroalglerle split tipi boru reaktör ve termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak farklı deney koşullarında biyochar (katı ürün) üretiminin gerçekleştirildiği ve bu deney parametrelerinin biyochar ürün verimi üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

1. Split tipi boru fırın reaktör içerisinde gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinde, tüm biyokütle numunelerinde artan sıcaklık ile karbonizasyon katı ürün veriminde azalma gerçekleşmiştir. Sıcaklığın artması ile birlikte biyochar veriminde azalma görülmesinin iki nedeni vardır. Bunlardan birincisi; biyokütlenin primer bozunması ikincisi ise char kalıntısının sekonder bozunmasıdır. Düşük karbonizasyon sıcaklıklarında, biyokütlenin primer bozunumu gerçekleşir. Sıcaklıkta meydana gelen artış, uçucu ürünlerin daha düşük moleküllü organik bileşenlere ve gaz ürünlere dönüşmesine neden olur.

2. Deneysel veriler incelendiğinde katı ürün verim değeri sıcaklıktan en çok etkilenerek değişen numunenin *Codium fragile* olduğu ve katı ürün verim değerlerinin %50 -%35 aralığında değiştiği görülmektedir. Ayrıca, en yüksek katı ürün veriminin *Ulva lactuca* ile elde edildiği bu numuneyi sırasıyla *Codium fragile* ve *Chlorella vulgaris* türünün izlediği görülmüştür. Düşük karbonizasyon sıcaklığında katı ürün veriminin yüksek olması, biyokütle numunelerinin kısmen bozunduğunun göstergesidir.

3. Alg türleriyle farklı ısıtma hızlarında (5 °C/dk ve 20 °C/dk) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katı ürün verim değerlerinin ısıtma hızının artmasıyla birlikte arttığı görülmektedir. Literatürde yapılan araştırmaların çoğunda aslında ısıtma hızının artmasıyla birlikte verimin düştüğü görülmektedir. Alınan sonuçlar da incelendiğinde düşük sıcaklıktaki ısıtma oranlarının etkisinin yüksek sıcaklıktaki ısıtma oranlarına göre daha fazla olduğu görülmektedir. Alg türlerinin üçünde de ısıtma oranının artmasıyla, veriminin de artması düşük sıcaklıklarda kroze ile numune arasındaki ısı transferinin daha etkili olmasından kaynaklanmaktadır. Bu da 1. ve 2. bölgeler boyunca uygun bir kuruma ile sonuçlanmıştır. Sonuç olarak deneysel verilere bakıldığında artan ısıtma oranı ile char verimlerinin arttığı gözlenmektedir. Düşük molekül ağırlıklı numunelerin artan sıcaklıkla birlikte char verimliliğinin artması, ısıtma hızı arttığında ısı aktarımının daha hızlı olması ve temas süresinin kısalmasıyla da açıklanabilir.

4. Yapılan deneysel çalışmalarda sıcaklık, ısıtma hızı ve azot debisi sabit tutularak numunenin final sıcaklığına ulaşmasından sonra 10 dk ve 30 dk boyunca bu sıcaklıkta kaldıktan sonra bunun katı ürün verimine olan etkisi incelendiğinde bekleme süresinin sıcaklık kadar olmasa da yine de katı ürün verimine negatif yönde etki ettiği görülmektedir. Bu azalmanın nedeni, lignoselülozik maddenin yapısındaki karbonun bozunması ve daha çok uçucu madde çıkışının gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Verimler incelendiğinde reaktörde kalma süresinin katı ürün verimine etkisi en belirgin olarak *Ulva lactuca*'da görülmektedir. Ayrıca; reaktörde kalma süresinin statik ve dinamik koşullardaki etkisine bakıldığında dinamik koşullara ait verimler %65'den %59'lara düşerken statik koşullarda %56'lardan %52'lere düşmektedir. Bunun nedenini de uçucu maddelerin ortamdan hızla uzaklaşarak, kararlı bileşikleri oluşturma eğilimidir.

5. Statik ve dinamik koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün verimleri karşılaştırıldığında kimi verimlerin arttığı kimi verimlerin ise azaldığı görülmektedir. Deneysel veriler incelendiğinde azot debisinin artmasının çok fazla bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Literatürde de yapılan benzer çalışmalarda % kütle kaybının gaz akış hızından etkilenmediği gözlenmiştir. Bunun nedeni 25 mg gibi az bir numunenin kullanıldığı analizlerde, 40 cm^3/dk debideki N_2 gazı gaz fazda

oluşan dış ısı ve kütle transferinden kaynaklanan potansiyel farkı azaltmak için yeterlidir. Dolayısıyla bu akış değerinin üzerinde, gaz akış hızının etkisi ortadan kalkmaktadır. Bu sonuçlar aynı sıcaklıklarda benzer lignoselülozik malzeme içerisindeki selüloz ve hemiselüloz içeriğine kıyasla alglerin düşük molekül ağırlıklı kütleye sahip olmalarından dolayı olabilir.

6. Elde edilen katı ürün verim değerleri karşılaştırıldığında makroalglerin verimleri %65'lere kadar çıkarken mikroalgin verim değerleri en fazla %45 'lere kadar çıkmıştır. Bunun nedeni olarak makroalglerin kül içeriğinin (%11-13), mikroalglere göre (%4) çok daha fazla olmasından kaynaklandığı görülmüştür.

7. *Ulva lactuca*'nın farklı koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleri ile sıcaklık, ısıtma hızı, azot gazı debisi ve reaktörde kalma süresi karbonizasyon koşulları arasındaki ilişkinin istatiksel olarak değerlendirilmesi sonucu korelasyon katsayısı 0,914 olan ampirik eşitlik elde edilmiş ve eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan sıcaklık bağımsız parametresi, katı ürün verimini en çok etkileyen parametre olmuştur. Sıcaklık etkisinden sonra sırasıyla azot debisi, ısıtma hızı, reaktörde kalma süresi katı ürün verimini etkilemektedir.

Elde ettiğimiz eşitliği $\underline{C5 = 0{,}526 - 0{,}0544\ C1 + 0{,}0169\ C2 - 0{,}0156\ C3 + 0{,}0244)}$ incelediğimizde sıcaklığın (C_1,) katsayısının negatif çıkması (-0,0544), artan sıcaklık ile veriminin ters orantılı olduğunu göstermektedir ki bu da karbonizasyon deneyletirindeki değerlerle uygundur. Isıtma hızının (C_2) katsayısı ise pozitiftir (+0,0169). Bu da artan ısıtma oranı ile verimin arttığını göstermektedir. Bu da verilerle örtüşmektedir. Reaktörde kalma süresinin (C_3) katsayısına baktığımızda sıcaklıkla aynı yönde yani negatif etki göstermektedir (-0,0156). Azot debisinin(C_4) katsayısı ise pozitif yönde etkili olduğunu göstermektedir (+0,0244). Bu da artan azot debisi ile verimin de arttığını göstermektedir.

8. *Chlorella Vulgaris*'in farklı koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleri ile sıcaklık, ısıtma hızı, azot gazı debisi ve reaktörde kalma süresi karbonizasyon koşulları arasındaki ilişkinin istatiksel olarak değerlendirilmesi sonucu korelasyon katsayısı 0,967 olan ampirik eşitlik elde edilmiş ve eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan sıcaklık bağımsız parametresi, katı ürün verimini en çok

etkileyen parametredir. Sıcaklık etkisinden sonra sırasıyla ısıtma hızı, azot debisi ve reaktörde kalma süresi katı ürün verimini etkilemektedir.

9. *Codium Fragile*'nin farklı koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleri ile sıcaklık, ısıtma hızı, azot gazı debisi ve reaktörde kalma süresi karbonizasyon koşulları arasındaki ilişkinin istatiksel olarak değerlendirilmesi sonucu korelasyon katsayısı 0,945 olan ampirik eşitlik elde edilmiş ve eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan sıcaklık bağımsız parametresi, katı ürün verimini en çok etkileyen parametredir. Sıcaklık etkisinden sonra sırasıyla azot debisi, ısıtma hızı ve reaktörde kalma süresi katı ürün verimini etkilemektedir.

10. En yüksek *Ulva lactuca* katı ürün verimi % 65, 300°C sıcaklık, 20°C/dk ısıtma hızında, 300 ml/dk azot debisinde ve 10 dk reaktörde kalma süresi koşullarında elde edilmiştir. En yüksek *Chlorella vulgaris* katı ürün verimi % 45, 300°C sıcaklık, 20°C/dk ısıtma hızında, 0 ml/dk azot debisinde ve 30 dk reaktörde kalma süresi koşullarında elde edilmiştir. En yüksek *Codium fragile* katı ürün verimi % 55, 300°C sıcaklık, 20°C/dk ısıtma hızında, 300 ml/dk azot debisinde ve 30 dk reaktörde kalma süresi koşullarında elde edilmiştir. Üç alg türü için de en yüksek verimde karbonizasyon katı ürün verimi 300°C sıcaklık ve 20°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir.

11. Biyokütle numunelerinin FTIR sonuçları, karbonizasyon katı ürünlerinin FTIR sonuçları ile karşılaştırıldığında daha fazla –OH ve C-O bağları içermektedir. Bunun nedeni hammadderin içerdiği uçucu madde ve su içeriğidir. Artan sıcaklık ile uçucu maddeler sistemden uzaklaşmış, -OH ve C-O bağları kırılarak C=C bağlarını içeren daha aromatik yapılar oluşmuştur. *Ulva lactuca* ham maddesinin FTIR grafiğinde 3365 cm^{-1} de çıkan –OH gerilmesi bandı *Chlorella vulgaris* ham maddesinde 3275 cm^{-1} de çıkan –OH gerilmesi bandına göre ve *Codium fragile* ham maddesininde 3284 cm^{-1} çıkan –OH gerilmesi bandına göre daha geniş olup, bu durum *Ulva lactuca*'nın yapısında diğer alg türleri numunelerine göre daha fazla su içerdiğinin göstergesidir. Kısa analiz sonuçları da bunu desteklemektedir. Biyochar FTIR sonuçları hammadde sonuçları ile karşılaştırıldığında, artan sıcaklık ile birlikte alifatiklikten aromatik yapıya geçiş, aromatik halka oluşumu ve H deformasyonu

ile sonuçlanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda H ve O içeren fonksiyonel gruplar yok olmuş, ve daha aromatik yapılar meydana gelmiştir.

12. Biyokütle numunelerinin TGA sonuçları, karbonizasyon katı ürünü TGA sonuçları ile karşılaştırıldığında daha fazla uçucu madde bileşeni içermektedir. Termal bozundurma işlemi ile uçucu maddeler uzaklaşmış, sabit karbon içeriğinde artış meydana gelmiştir. Aynı zamanda termal bozundurma işleminden sonra kül miktarında artış meydana gelmiştir.

13. Kısa Analiz sonuçları incelendiğinde *Ulva lactuca*'nın karbon içeriği % 6.44'ten % 11.14'te, *Codium fragile*'nin karbon içeriği % 12.65'ten % 27.70'e ve *Chlorella vulgaris*'in ise % 6.12'ten % 37.46'ya yükselmiştir. Elde edilen veriler ışığında algal hammaddeden elde edilen biyocharların diğer biyokütle hammaddeleriyle kıyaslandığında daha düşük sabit karbon içeriğine sahip olduğu, bu bağlamda biyoyakıt amaçlı biyochar olarak kullanımının yanısıra daha başka alternatif kullanımlarının geliştirilebileceğinin de uygun olduğu düşünülmektedir.

14. Algal biyocharların adsorbent olarak kullanımlarını araştırmak amacıyla, üç farklı alg türünden elde edilen biyocharlarla Remazol Blue boyasının adsorpsiyonu için hesaplanan korelasyon katsayıları 0,9779-0,9991 aralığındadır. Adsorpsiyon kinetik eğrilerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, adsorpsiyon kinetiğinin sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik modele uyduğu görülmektedir. Türkiye' de ve Dünya'da atık olarak görülen ve çevre kirliliğine neden olan alglerin fazlaca miktarda olduğu düşünüldüğünde ekonomiye kazandırılması gerekliliği vardır. Çevre açısından zararlı etkileri olan endüstriyel atıklardaki ağır metallerin giderimi için adsorpsiyon başarılı bir yöntemdir. Alg gibi biyokütlelerden adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorban üretimi mümkündür. Elde edilen sonuçlara dayanılarak biyocharlar ticari adsorban sınıfına girebilir ve ticari karbonların yerine ekonomik olarak tercih edilebilir.

15. Algal biyocharlar toprak iyileştirme materyali olarakta kullanılabilir. Biyocharın toprak için önemi de Amazon ormanlarının koyu renkli "Terra Preta" (Kara Toprak) topraklarının keşfedilmesi ile ortaya çıkmıştır. Araştırmacılar, Terra Preta toprağının normal toprağa oranla 2,7 kata kadar daha fazla organik karbon

içerdiğini keşfetmiştir. Dünyanın birçok bölgesinde, çiftçiler bu olaydan esinlenerek biyocharı toprak düzenleyici olarak kullanmaktadır. Biyochar toprak düzenleyicisi olarak kullanıldığında, atmosfere karbon eklenmesini negatif hale getirmesinin yanında, topraktaki karbon miktarını düzenleyerek küresel ısınma ile savaşta önemli bir yardımcı olarak kullanılabilir. Sonuç olarak; çalışmada kullanılan ve yeni nesil biyokütle hammadde kaynağı olan alglerden elde edilen algal biyocharlar çok farklı kullanım alanlarında değerlendirilebilirler.

KAYNAKLAR

[1] Demirbaş, A., 2001. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals. Energy Conversion and Management, Issue 42:. 1357-1378.

[2] Pütün, A., Uzun, B., Apaydin, E. ve Pütün, E., 2005. Bio-oil From Olive Oil İndustry Wastes: Pyrolysis of Olive Residue Under Different Conditions. Fuel Processing Technology, Issue 87, pp. 25-32.

[3] Apaydın, E., Pütün, E. ve Pütün, A., 2007. Slow Pyrolysis of Pistachio Shell. Fuel, Issue 86, pp. 1892-1899.

[4] Şimşek, Y. E., (2006). C3 Enerji Bitkisi Olan Enginar Saplarının Pirolizi ve Biyoyakıt Üretiminin İncelenmesi. Doktora Tezi: Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[5] Özçimen, D., (2007). Çeşitili Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[6] Raviv, M. ve Lieth, J.H., (2008). Soilles Culture: Theory and Practice, First Edition, Elsevier Science, Burlington.

[7] Weerdhof, M. v. d., (2010). Modeling the Pyrolysis Process of Biomass Particles. Eindhoven: Eindhoven University of Technology Department of Mechanical Engineering.

[8] Yaman, S., (2004). Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and chemicals feedstocks. Energy Conversion and Management,45.

[9] Demiral, İ., (2004). Gıda Sanayi atıklarından Biyoyakıt Eldesi. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[10] Matthew, R. J., (1989). Biomass For Energy. %1 içindeBiomass Handbook. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publisher, 97-107.

[11] Graber, E.R., Harel, Y.M., Kolton, M., Cytryn, E., Silber, David, D.R., Tsechansky, L., Borenshtein, M. ve Elad, Y., (2010). ''Biochar Impact on Development and Productivity of Pepper and Tomato Grown in Fertigated Soilless Media'', Plant Soil, 337: 481-496.

[12] Üçgül, İ. ve Akgül, G., (2010). Biyokütle Teknolojisi. Yerakum Dergi, Issue 1, 3-11.

[13] Hoffman, J. J., (1983). Aridlands Plants as Feedstocks for Fuel and Chemicals. CRC Crit. Rev. Plant Science, Issue 1, 95-116.

[14] Hagen, M. ve Polman, E., (2001). Adding Gas From Biomass to the Gas Grid. GasTec NV, XVII(4), 99-412.

[15] Türe, S., (2001). Biyokütle Enerjisi, Ankara: Tübitak Matbaası.

[16] Bridgwater, A. ve Peacocke, G., (2000). Fast Pyrolysis Process for biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Issue 4: 1-73.

[17] McKendry, P., (2002). Energy Production From Biomass: Conversion technologies. Bioresource Technology, Issue 83: 47-54.

[18] Greenwell, H. et al., (2009). Placing Microalgae on the Biofuels Priority list: a Review of the Technological Challenges. J. R. Soc. Interface, Issue 7, 703–726.

[19] Encinar, J., Beltran, F., Ramiro, A. & Gonzalez, J., (1995). Combustion Kinetics of Agricultural Wastes. J. Chem. Tech. Biotech, Issue 64: 181-187.

[20] Blasi, C.D., (2009). ''Combustion and Gasification Rates of Lignocellulosic Chars'', Progress in Energy and Combustion Science, 35:121-140.

[21] Fu, P., Hu, S., Xiang, J., Sun, L., Su, S. ve Wang, J., (2012). ''Evaluation of the Porous Structure Development of Chars from Pyrolysis of Rice Straw: Effects of Pyrolysis Temperature and Heating Rate'', Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 98: 177–183.

[22] Blasi, C.D., (2008). ''Modeling Chemical and Physical Processes of Wood and Biomass Pyrolysis'', Progress in Energy and Combustion Science, 34: 47-90.

[23] Prins, M., Ptasinski, K. ve Janssen, F., (2006). Torrefaction of wood Part 2. Analysis of products. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Issue 77: 35-40.

[24] Bracmort, K., (2009). Biochar: Examination of an Emerging Concept to Mitigate Climate Change, s.l.: Congressional Research Service.

[25] Edmunds, C. W., (2012). The Effects of Biyochar Amendment to Soil on Bioenergy Crop Yield and Biomass Composition. University of Tennessee,

Knoxville: Master Theses.

[26] Koçer, A., (2013). Enerji Bitkilerinden Biyoyakıt Eldesi. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, Biyomühendislik Bölümü, Proje.

[27] Gaunt, J. ve Lehmann, J., 2008. Energy Balance and Emissions Associated With Biyochar Sequestration and Pyrolysis Bioenergy Production. Environmental Science & Technology, Issue 42: 4152-4158.

[28] Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E. ve Bol, R., 2009. Biochar, Climate Change and Soil: A Review to Guide Future Research, Newcastle: CSIRO.

[29] Fushimi, C., K.Araki, Yamaguchi, Y. & Tsutsumi, A., 2003. Effect of Heating Rate on Steam Gasification of Biomass 2. Thermogravimetric-mass spectrometric (TG-MS) Analysis of Gas Evolution. Industrial & Engineering Chemistry Research, Issue 42: 3929-3936.

[30] Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L. ve Gómez-Barea A., (2011). ''Characterization and Prediction of Biomass Pyrolysis Products'', Progress in Energy and Combustion Science, 37: 611-630.

[31] Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J. O., Thies, J., Luizao, F.J., Petersen, J., Neves, E.G., (2006). ''Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils'', Soil Science Society of America Journal, 70: 1719–1730.

[32] Topsak, E., (2011). Pyrolysis Process Effects on the Structural Properties of Biomass and Its Functional Group Distribution, Master of Science Thesis, Istanbul Technical University Institute of Science and Technology, İstanbul.

[33] Kwapinski, W., Byrne, C.M.P., Kryachko, E., Wolfram, P., Adley, C., Leahy, J.J., Novotny, E.H. ve Hayes, M.H.B., (2010). ''Biochar from Biomass and Waste'', Waste Biomass Valor, 1: 177-189.

[34] Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C. and Crowley, D., (2011). ''Biyochar Effects on Soil Biota - A Review'', Soil Biology & Biochemistry, 43: 1812-1836.

[35] Schmidt, M.W. ve Noack, A.G., (2000). ''Black Carbon in Soil and Sediments: Analysis, Distribution, Implications and Current Challenges'', Global Biogeochemical Cycles, 14: 777-793.

[36] Cheng, C.H., Lehmann, J. ve Engelhard, M.H., (2008). ''Natural Oxidation of Black Carbon in Soils: Changes in Molecular Form and Surface Charge along A Climosequence'', Geochimica et Cosmochimica Acta, 72: 1598–1610.

[37] Wimmer, J., (2011). Biochar Research and a Case Study in Kansas, Master of Arts, Kansas University Geography, Kansas.

[38] Novotny, E.H., de'Azevedo, E.R., Bonagamba, T.J., Cunha, T.J.F., Madari, B.E., Benites, V.M. ve Hayes, M.H.B., (2010). ''Studies of the Compositions of Humic Acids from Amazonian Dark Earth Soils'', Environmental Science and Technology, 41: 400–405.

[39] Kwapinski, W., Byrne, C.M.P., Kryachko, E., Wolfram, P., Adley, C., Leahy, J.J., Novotny, E.H. ve Hayes, M.H.B., (2010). ''Biochar from Biomass and Waste'', Waste Biomass Valor, 1: 177-189.

[40] Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J. O., Thies, J., Luizao, F.J., Petersen, J., Neves, E.G., (2006). ''Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils'', Soil ScienceSociety of America Journal, 70: 1719–1730.

[41] Duku, M.H., Gua, S. and Haganb, E.B., (2011). ''Biochar Production Potential in Ghana—A Review'', Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15: 3539–3551.

[42] Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D. ve Hipss, N.A., (2010). ''Potential Mechanisms for Achieving Agricultural Benefits from Biochar Application to Temperate Soils: A Review'', Plant Soil, 337: 1-18.

[43] Glaser, B., Lehmann, J. ve Zech, W., (2002). ''Ameliorating Physical and Chemical Properties of Highly Weathered Soils in the Tropics with Charcoal-A Review'', Biol Fertils Soils, 35: 219-230.

[44] Lin, Y., Munroe, P., Joseph, S., Henderson, R. ve Ziolkowski, A., (2012).''Water Extractable Organic Carbon in Fresh and Chemical Treated Biyochars'', Chemosphere, 87: 151-157.

[45] Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C. andCrowley, D., (2011). ''Biyochar Effects on Soil Biota - A Review'', Soil Biology& Biochemistry, 43: 1812-1836.

[46] Choi, J., Woo, H. & Suh, D., (2014). Pyrolysis of Seaweeds for Bio-oil and Bio-char Production. Chemical Engineering Transactions, Issue 37, pp. 121-126.

[47] Chaiwong, K., Kiatsiriroat, T., Vorayos, N. ve Thararax, C., (2012). Biyochar production from freshwater algae by slow pyrolysis. Maejo International Journal of Science Technologies, Issue 6: 186-195.

[48] Ronsse, F., Hecke, S. V., Nachenius, R. ve Prins, W., (2011). Production and characterization of slow pyrolysis biyochar. 19th European biomass conference and exhibition proceedings, pp. 1681-1685.

[49] Bird, M., Wurster, C., Silva, P. d. P. ve Bass, A., (2010). Algal biyochar – production and properties. Bioresource Technology, Issue 10: 1016.

[50] Grierson, S. et al., (2009). Thermal characterisation of microalgae under slow pyrolysis conditions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Issue 85, pp. 118-123.

[51] Miao, X., Wu, Q. ve Yang, C., (2004). Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Issue 71: 855-863.

[52] Özçimen, D. ve Meriçboyu, A.E., (2008).''A Study on the Carbonization of Grapeseed and Chestnut Shell'', Fuel Processing Technology, 89: 1041-1046.

[53] Kim, K.H., Kim, J.Y., Cho, T.S., Choi, J.W., (2012).''Influence of Pyrolysis Temperature on Physicochemical Properties of Biochar Obtained from the Fast Pyrolysis of Pitch Pine (Pinus Rigida)'', Bioresource Technology, 118: 158-162.

[54] Manya, J.J, Roca, F.X., Perales, J.F., (2012).''TGA Study Examining the Effect of Pressure and Peak Temperature on Biochar Yield during Pyrolysis of Two-phase Olive Mill Waste'', Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, ''(in press)''.

[55] Imam, T. ve Capareda, S., (2012).''Characterization of Bio-oil, Syn-gas and Bio-Char from Switchgrass Pyrolysis at Various Temperatures'', Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 93: 170–177.

[56] Wannapeera, J., Fungtammasan, B. ve Worasuwannarak, N. (2011).'Effects of Temperature and Holding Time during Torrefaction on The Pyrolysis Behaviors of Woody Biomass'', Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 92: 99-105.

[57] Fu, P., Hu, S., Xiang, J., Sun, L., Su, S. ve Wang, J., (2012). ''Evaluation of the Porous Structure Development of Chars from Pyrolysis of Rice Straw: Effects of Pyrolysis Temperature and Heating Rate'', Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 98: 177–183.

[58] Al-Wabel, M.I., Al-Omran, A., El-Naggar, A.H., Nadeem,M. ve Usman, A.R.A., (2013). ''Pyrolysis Temperature Induced Changes in Characteristics and Chemical Composition of Biyochar Produced from Conocarpus Wastes'', Bioresource Technology, 131: 374–379.

[59] Anderson, C.R., Condron, L.M., Clough, T.J., Fiers, M., Stewart, A., Hill, R.A., Sherlock, R.R., (2011). ''Biyochar Induced Soil Microbial Community Change: Implications for Biogeochemical Cycling of Carbon, Nitrogen and Phosphorus'', Pedobiologia - International Journal of Soil Biology, 54: 309–320.

[60] Mohamed, A.R., Hamzah, Z., Zulkali, M., Daud, M. ve Zakaria, Z., (2013). ''The Effects of Holding Time and The Sweeping Nitrogen Gas Flowrates onThe Pyrolysis of EFB Using A Fixed Bed Reactor'', Procedia Engineering, 53:185 – 191.

[61] Lee, Y., Eum, P.R.B., Ryu, C., Park, Y.K., Jung, J.H. ve Hyun, S., (2013). ''Characteristics of Biyochar Produced from Slow Pyrolysis of Geodae-Uksae 1'', Bioresource Technology, 130: 345–350.

[62] Olgunoğlu, M. P., (2008). İskenderun Körfezi kırsalındaki bazı makroalg türleri ve çökelinde ağır metal birikimlerinin mevsimsel değişimi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Su Bilimleri Anabilim Dalı, Adana.

[63] İrkin, L., (2009). Çanakkale Boğazında yayılış gösteren bazı makroalglerin kimyasal kompozisyonun araştırılması. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Biyoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.

[64] Sze, P., (1998). A Biology of the Algae. Third Edition dü. Georgetown University: s.n.

[65] Pal, D., Parakash, D. ve Amla, D., (1998). Chemical Composition of Green Seaweeds of Saurashtra Coast. Botanica Marina, Issue 20: 359-362.

[66] Mata, T., Martins, A. ve Caetano, N., (2010). Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Issue 14: 217-232.

[67] Önal, T., (2010). Bazı mikroalglerin yağ içeriğine etki eden faktörlerin belirlenmesi. Ege Üniversitesi Biyomühendislik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.

[68] Chisti, Y., (2007). Biodiesel from microalgae. Biotechnology Advances, Issue 25: 294-306.

[69] Richmond, A., (2004). Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology. Blackwell Publishing Ltd.

[70] Sukatar, A., (2002). Alg Kültür Yöntemleri. Ege Üni. Fen Fak. Kitapları, Cilt 184.

[71] ASTM-D E871-82 (2006). Direct moisture content measurament of wood and woodbase materiasl, Annual Book of ASTM Standarts.

[72] ASTM-E 1755-01, (2007). Ash in biomass, Annual Book of ASTM Standarts.

[73] ASTM-D E872-82 (2006). Ash in biomass, Annual Book of ASTM Standarts.

[74] Angın, D., (2013).''Effect of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on Biochar Obtained from Pyrolysis of Safflower Seed Press Cake'', Bioresource Technology, 128: 593–597.

[75] Thangalazhy - Gopakumar, S., Adhikari, S., Ravindran, H., Gupta, R.B., Fasina, O., Tu, M. ve Fernando, S.D., (2010). ''Physiochemical Properties of Bio-oil Produced at Various Temperatures from Pine Wood Using An Auger Reactor'', Bioresource Technology, 101: 8389–8395.

[76] Li, W., Yang, K., Peng, J., Zhang, L., Guo, S., Xia, H., (2008).''Effects of Carbonization Temperatures on Characteristics of Porosity in Coconut Shell Chars and Activated Carbons Derived from Carbonized Coconut Shell Chars'', Industrial Crops and Products, 28: 190-198.

[77] Kumar, S., Masto, R.E., Ram, L.C., Sarkar, P., George, J., Selvi, V.A., (2013). ''Biyochar Preparation from Parthenium Hysterophorus and Its Potential Use in Soil Application'', Ecological Engineering, 55: 67– 72.

[78] Haykiri-Açma, H., Yaman, S., (2009). ‘’Effect of the Heating Rate on the Morphollogy of the Pyrolytic Char From Hazelnut Shell’’, International Journal of Green Energy, 6: 508–511.

[79] K. Chaiwong, T. Kiatsiriroat, N. Vorayos, C. Thararax, (2013). ‘’ Study of Bio-oil and Bio-char Production From Algae by Slow Pyrolysis’’, Biomass and Bioenergy 56: 600-606.

[80] Karakaş, C., (2013). Bitkisel Atıklardan Karbonizasyon Yoluyla Farklı Kullanım Amaçlı Katı Materyallerin Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[81] Şensöz, S., (2003). Slow Pyrolsis of Wood Barks From Pinus Brutia Ten. And Product Compositions, Bioresource Technology, 89: 307-311.

[82] Beis, S.H., Onay, Ö. And Koçkar, Ö.M., (2002). Fixed-bed pyrolysis os safflower seed: influence of Pyrolysis Parameters on Product Yields and Compositions, Renewable Energy, 26: 21-32.

[83] Demirbas, A., (2004). ''Effects of Temperature and Particle Size on Bio-char Yield from Pyrolysis of Agricultural Residues'', Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72: 243–248.

[84] Mohanty, P., Nanda, S., Pant, K.K., Naik, S., Kozinski, J.A. ve Dalai, A.K., (2013). ''Evaluation of the Physiochemical Development of Biochars Obtained from Pyrolysis of Wheat Straw, Timothy Grass and Pinewood: Effects of Heating Rate'', Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, _‘(in press)‘‘.

[85] Katyal, S., Thambimuthu, K. ve Valix, M., (2003). ''Carbonisation of Bagasse in A Fixed Bed Reactor: Influence of Process Variables on Char Yield and Characteristics'', Renewable Energy, 28: 713–725.

[86] S. Daneshvar, F. Salak, and K. Otsuka, (2012). Pyrolytic Behavior of Green Macro Algae and Evaluation of Its Activation Energy, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 3, No. 4.

[87] Kyle Crombie, Ondrej Masek, (2014). Investigating the Potential for a Self-Staining Slow Pyrolysis System Under Varying Operating Conditions, Bioresource Technology 162:148-156.

[88] Ting Yang and Aik Chong Lua, (2003). Characteristics of Activated Carbons Prepared from Pistachio-nut Shells by Physical Activation, Journal of Colloid and Interface Science 267: 408–417

[89] Lukas Gasparovic, Zuzana Korenova, Ludovit Jelemensky, (2010). Kinetic study of Wood Chips Decomposition by TGA, Chemical Papers 64: 174–181.

[90] Yang, H., Yan, R., Chin, T., Liang, D. T., Chen, H., and Zheng, C.,Thermogravimetric Analysis-Fourier Transform, Infrared Analysis of Palm Oil Waste Pyrolysis, Energy & Fuels, 2004, 18: 1814-1821.

[91] Yang, T. and Lua, A. C.,2003. Characteristics of Activated Carbons prepared from Pistachio-nut Shellsby Physical Activation, Journal of Colloid and Interface Science ,267 (2003) 408–417.

[92] Haimour, N. M., Emeish, S., 2006 . Utilization of Date Stones for Production of Activated Carbon Using Phosphoric Acid , Waste Manangement, 26, 651- 660.

[93] Demirbaş, A., 2004. Effects of Temperature and Particle Size on Bio-char Yield From Pyrolysis of Agricultural Residues, J. Anal. Appl. Pyrolysis 72 (2004) 243–248.

[94] Yu Z, Ming Z, Xinyu W, Jiawei S, Peng D, Pengbin L, and Qunyi Z, 2015. Preparation and Characerisitcs of Biomass Char, Bioresources 10(2), 3017-3026.

[95] Sha W, Ximun J, Xiangxin H, Jianhui T, Effect of Residence Time on Product Yield and Characteristic of Shale Oil and Gases produced by low-temperature Retorting of Dachenngzi Oil Shale, Oil Shale, 2013, Vol. 30, No. 4: 501–516.

[96] Cora G, Cosmin M, Adrian B, Cristian D, Tiberiu A, Effect of Pyrolysis Conditions on Bio-Char Production from, Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conf. On.

[97] Pütün, A., Apaydin, E., Pütün, E., 2004. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis, Energy 29: 2171–2180.

[98] Yang, H., Yan, R., Chin, T., Liang, D. T., Chen, H., and Zheng, C.,Thermogravimetric Analysis-Fourier Transform, Infrared Analysis of palm Oil Waste Pyrolysis, Energy & Fuels, (2004). 18:, 1814-1821.

[99] Aranda, A., Murillo, R., Garcıa, T., Callen, M.S., Mastral, A. M.,2006. Steam Activation of Tyre Pyrolytic Carbon Black: Kinetic Study in a Thermobalance, Chemical Engineering Journal,126 (2007) 79–85.

[100] Xiang Ji, Bin Liu, Guanyi Chen, Wenchao Maa, 2015. The Pyrolysis of Lipid-Extracted Residue of Tribonema Minus in a Fixed-bed Reactor, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 116 (2015) 231–236.

[101] SKOOG, DA., LEARY, JJ., 1992, Principles of Instrumental Analysis, 4th ed., Saunders College Publishing, New York.

[102] JANG, BN., WILKIE, CA., 2005, The Thermal Degradation of Polystyrene nanocomposite. Polymer, 46, 2933-2942.

[103] WENDLANDT, WW., 1964, Thermal Methods of Analysis, Wiley-Interscience, New York.

[104] Campanella, A., Muncreif, R., Harold, M.P., Griffith, D.C., Weber, R.S., 2012.Thermolysis of Microalgae and Duckweed in a CO2-swept Fixed-bed Reactor:bio-oil Yield and Compositional Effects. Bioresour. Technol. 109, 154-162.

[105] Ankit A, Saikat C, (2013). A Kinetic Study of Pyrolysis and Combustion of Microalgae Chlorella Vulgaris Using Thermo-gravimetric Analysis, Bioresource Technology 128: 72–80.

[106] Peng, W., Wu, Q., Tu, P., (2001). Pyrolytic Characteristics of Heterotrophic Chlorella Protothecoidesfor Renewable Bio-fuel Production. J. Appl. Phycol. 13: 5–12.

[107] Shao, J., Yan, R., Chen, H., Wang, B., Lee, D. H., and Liang, D. T.,2007. Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Sewage Sludge by Thermogravimetry Fourier Transform Infrared Analysis, Energy Fuels, (2008). 22: 38–45.

[108] Benbouzid, M., Hafsi, S.,(2007). Thermal and Kinetic Analyses of pure and Oxidized Bitumens. Fuel 87:1585–159.

[109] Nanda, S., Azargohar, R., Kozinski, J.A. ve Dalai, A.K (2013). 'Characteristic tudies on The Pyrolysis Products from Hydrolyzed Canadian Lignocellulosic Feedstocks'', BioEnergy Research, '(in press)''.

[110] Varol, E.A., Pütün, A.E., (2012). ''Preparation and Characterization of Pyrolytic Chars from Different Biomass Samples'', Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 98: 29-36.

[111] Elbeyli, G.Y., (2005). Düşük Ranklı Kömürlere Mikroorganizma ve Enzim Etkisi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[112] Lehmann, J. ve Joseph, S., (2009). Biochar for Environmental Management, I. Baskı, Earthscan, Londra.

[113] H. Haykiri-Acma, S. Yaman, S. Kucukbayrak, 2013. ''Production of Biobriquettes From Carbonized Brown Seaweed'', Fuel Processing Technology 106 (2013) 33-40.

[114] Topsak, E., (2011). Pyrolysis Process Effects on the Structural Properties of Biomass and Its Functional Group Distribution, Master of Science Thesis, Istanbul Technical University Institute of Science and Technology, İstanbul.

[115] Deniz, F., Karaman, S., (2011). "Removal of Basic Red 46 Dye from Aqueous Solution by Pine Tree Leaves", Chemical Engineering Journal, 170: 67–74.

[116] Repoa, E., Warcholc, J.K., Kurniawana, T.A.,Sillanpaaa, M.E.T., (2010). "Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DTPA-Modified Chitosan: Kinetic and Equilibrium Modeling", Chemical Engineering Journal, 161: 73–82.

[117] Huanga,X.Y., Binb, J.P., Buc, H.T., Jianga,G.B., Zengd, M.H., (2011). "Removal of Anionic Dye Eosin Y from Aqueous Solution Using Ethylenediamine Modified Chitosan", Carbohydrate Polymers, 84: 1350–1356.

[118] Ola Abdelwahab, 2007. Kinetic and Isotherm Studies of Copper(II) Removal From Wastewater Using Various, Egyptian Journal of aquatic research vol. 33 NO. 1, 2007: 125-143.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Burak MUTLU

Doğum Tarihi ve Yeri : 08.07.1987

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : burakmutlu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Selçuk Üniversitesi	2013
	Makina Mühendisliği (yandal)	Yıldız Teknik Üniversitesi (Farabi Bursu)	
	İşletme	Anadolu Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Sağmalcılar Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016	Elif Holding A.Ş.	İş Geliştirme Uzmanı
2013	Elif Plastik Ambalaj San. Ve Tic. A.Ş.	Proses Kontrol Mühendisi

YAYINLARI

Bildiri

1. Koçer A.T., Özçimen D., İnan B., Mutlu B., Balkanlı N.E., Reyimu Z., "Utilization of Macroalgae via Thermochemical Process for Adsorbent Production" in 3rd International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science, Valencia, Spain, June 2015.

2. Sevgli E., Mutlu B., Kocabaş A., Sadi G., Yıldız H.B., Martı M.E., Karaman M., '' Hot Filament Vapor Deposition of Polymeric Tertiary Amine Containing Nanocoatings For Antibacterial Textile Applications, NANOTR10 Nanoscience and Nanotechnology Conference, 2014, İstanbul.

3. Mutlu B., Sevgili E., Karaman M., '' Kimyasal Buhar Biriktirme (HFCVD) Yöntemi ile Anti bakteriyel Nano-Kaplamaların Tekstil Yüzeylerinde Büyütülmesi'' TÜBİTAK Sanayi Odaklı Lisans Bitirme Projeleri Yarışması, Temmuz 2013.

Ödülleri

1. TÜBİTAK Sanayi Odaklı Lisans Bitirme Projeleri Yarışması Türkiye 2.liği, 2013.

2. Kimya Mühendisliği Bölüm Birinciliği

3. Mühendislik Fakültesi Tarafından Düzenlenen "Uygulama Projeleri Poster Yarışması'' Birincilik Ödülü