

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİNANIN HİDROTERMAL KARBONİZASYON  
YÖNTEMİ İLE KÖMÜRLEŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bilge BİRİNCİ**

**Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Aliye Suna  
ERSES YAY**

**Mayıs 2019**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PIRİNANIN HİDROTERMAL KARBONİZASYON  
YÖNTEMİ İLE KÖMÜRLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

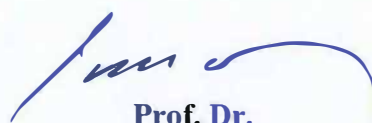
Bilge BİRİNCİ

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

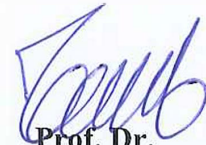
Bu tez 27.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Dr. Öğr. Üyesi  
A. Suna ERSES YAY  
Jüri Başkanı



Prof. Dr.  
İ. Ayhan ŞENGİL  
Üye



Prof. Dr.  
Bülent KESKİNLER  
Üye

## BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Bilge BİRİNCİ

27.05.2019

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, gerek akademik anlamda gerekse manevi anlamda tüm deneyimlerimden yararlandığım, yanında çalışmaktan her zaman onur ve gurur duyduğum, kendisini insani ve ahlaki değerleri ile örnek edindiğim ve edineceğim değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Aliye Suna ERSES YAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince yanımda olan arkadaşım Sebile AÇIKALIN'a, cihazlardaki teknik sorunlarda yardımlarını esirgemen Sayın Osman YİĞİT'e ve proje araştırmacımız Sayın Dr. Kubilay YAY hocama tüm yardım ve desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Her ihtiyaç duyduğum anda yanımda olan, her zaman beni destekleyip bana daha çok güç veren ve tez aşamamın her anında sabırla bana yardım eden değerli hayat arkadaşım Abdullah ATICI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm öğrenim hayatım boyunca desteğini maddi ve manevi olarak esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) (Proje No: 116Y141) teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLolar LİSTESİ .....	x
ÖZET .....	xii
SUMMARY .....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
ENERJİ .....	4
2.1. Dünya’da ve Türkiye’de Enerji .....	4
2.2. Biyokütle Enerjisi .....	6
BÖLÜM 3.	
BİYOKÜTLE .....	8
3.1. Biyokütle Nedir? .....	8
3.1.1. Zeytinyağı üretim atığı (Pirina) .....	10
3.1.1.1. Dünya’da ve Türkiye’deki pirina üretimi .....	12
3.1.1.2. Pirinanın kullanım alanları .....	16

## BÖLÜM 4.

BİYOKÜTLEDEN ENERJİ ELDE ETME METOTLARI .....	17
4.1. Biyokimyasal Metotlar .....	17
4.1.1. Biyometanizasyon .....	17
4.1.2. Fermantasyon .....	18
4.2. Termokimyasal Metotlar .....	18
4.2.1. Yakma (Doğrudan yakma) .....	18
4.2.2. Gazlaştırma .....	18
4.2.3. Piroliz .....	19
4.2.4. Sıvılaştırma .....	19
4.2.5. Hidrotermal karbonizasyon .....	20

## BÖLÜM 5.

HİDROTERMAL KARBONİZASYON (HTK) .....	21
5.1. Hidrotermal Karbonizasyon İşleminde Tepki Mekanizmaları .....	22
5.1.1. Hidroliz .....	22
5.1.2. Dehidrasyon .....	22
5.1.3. Dekarboksilasyon .....	23
5.1.4. Polimerizasyon .....	23
5.1.5. Aromatizasyon .....	24
5.2. HTK'nın Diğer Termal Dönüşüm Yöntemleriyle Karşılaştırılması ...	24
5.3. Hidrotermal Karbonizasyon Üzerinde Etkili Olan Çalışma Parametreleri .....	26
5.3.1. Sıcaklık .....	26
5.3.2. Bekletme süresi .....	26
5.3.3. Katı yükü .....	27
5.3.4. Basınç .....	27
5.3.5. pH .....	28
5.4. Hidrotermal Karbonizasyon Sonrası Oluşan Ürünler .....	28
5.4.1. Katı ürün .....	28
5.4.1.1. Katı ürünün kullanım alanları .....	29

5.4.2. Sıvı ürün .....	30
5.4.2.1. Sıvı ürünün kullanım alanları .....	30
5.4.3. Gaz ürün .....	30
BÖLÜM 6.	
YAŞAM DÖNGÜ ANALİZİ .....	31
6.1. Yaşam Döngü Analizi Nedir? .....	31
6.2. Yaşam Döngü Analizi'nin Aşamaları .....	32
6.2.1. Amaç ve kapsam tanımı .....	32
6.2.2. Envanter analizi .....	32
6.2.3. Etki değerlendirmesi .....	33
6.2.3.1. Kategori seçimi ve tanımlanması .....	34
6.2.3.2. Sınıflandırma .....	35
6.2.3.3. Karakterizasyon .....	35
6.2.3.4. Normalizasyon .....	36
6.2.3.5. Gruplandırma .....	36
6.2.3.6. Ağırlıklandırma (Değerlendirme) .....	36
6.2.3.7. YDEA sonuçlarını değerlendirme ve raporlandırma ....	37
6.2.4. Yorumlama .....	37
6.3. Yaşam Döngü Analizi Metotları .....	38
6.3.1. GABI Education yazılımı .....	39
6.3.2. Simapro yazılımı .....	39
BÖLÜM 7.	
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	40
7.1. Hidrotermal Karbonizasyon Çalışmaları .....	40
BÖLÜM 8.	
MATERYAL VE YÖNTEM .....	46
8.1. Materyal .....	46
8.1.1. Hammadde .....	46

8.2. Yöntem .....	47
8.2.1. Çalışmalarda kullanılan hidrotermal karbonizasyon reaktörü ..	47
8.2.2. İşletme parametreleri .....	51
8.2.3. Çalışmada kullanılan analitik yöntemler .....	51
8.2.3.1. Nem muhtevası .....	51
8.2.3.2. Toplam katı madde (TKM) .....	54
8.2.3.3. Toplam uçucu katı madde (TUKM) deneyi .....	54
8.2.3.4. Kalorifik (Isıl) değer .....	54
8.2.3.5. Elementel analiz .....	55
8.2.3.6. pH ölçümü .....	55
8.2.3.7. İletkenlik ölçümü .....	56
8.2.3.8. Gaz kompozisyonu .....	56
8.2.3.9. Gaz hacmi .....	56
8.2.3.10. Biyokütle ve hidrokömürlerin verim hesaplamaları....	57
8.2.3.11. Spesifik metan aktivite testi (SMA) .....	58
8.2.4. Yaşam Döngüsü Analizi .....	59
8.2.4.1. Amaç ve kapsamın belirlenmesi .....	59
8.2.4.2. Yaşam döngüsü envanter analizi .....	60
8.2.4.3. Etkilerin değerlendirilmesi .....	60
8.2.4.4. Yorum .....	61

## BÖLÜM 9.

BULGULAR VE TARTIŞMA .....	62
9.1. Pirininin Hidrotermal Karbonizasyonu .....	62
9.1.1. %25 katı oranı ile pirina deneyleri .....	62
9.1.2. %50 katı oranı ile pirina deneyleri .....	65
9.1.2.1. Katı ürün analiz sonuçları .....	66
9.1.2.2. Sıvı ürün analiz sonuçları .....	74
9.1.2.2.1. Anaerobik artılabilirlik .....	78
9.1.2.3. Gaz ürün analiz sonuçları .....	79
9.1.2.4. Karbon kütle dengesi .....	82
9.2. Yaşam Döngüsü Analizi (LCA) .....	83



BÖLÜM 10.	
SONUÇ .....	89
KAYNAKLAR .....	92
ÖZGEÇMİŞ .....	102

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

HHV	: Üst ısıl değer
HMF	: Hidroksimetil furfural
HTK	: Hidrotermal karbonizasyon
ISO	: Uluslararası standardizasyon kurumu
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon
PID	: Oransal, integral, türevsel denetleyici
SMA	: Spesifik metan aktivite testi
TCD	: Termal iletkenlik dedektörü
TEP	: Ton eşdeğer petrol
TKM	: Toplam katı madde
TOK	: Toplam organik karbon
TUKM	: Toplam uçucu katı madde
UZK	: Uluslararası zeytin konseyi
YDA	: Yaşam döngü analizi
YDD	: Yaşam döngü değerlendirmesi
YDE	: Yaşam döngü envanteri
YDEA	: Yaşam döngü etki analizi

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Türlerine göre fosil yakıt rezervlerinin kalan ömürleri .....	5
Şekil 2.2. Kaynak bazında Türkiye birincil enerji tüketimi .....	5
Şekil 2.3. Türkiye yenilenebilir enerji kurulu gücü .....	6
Şekil 2.4. Türkiye’de biyokütle enerjisi elektrik üretimi .....	7
Şekil 3.1. Biyokütle kaynaklarının sınıflandırılması .....	9
Şekil 3.2. Zeytinyağı üretim yöntemleri .....	11
Şekil 4.1. Biyokütleden enerji üretiminde kullanılan termal sistemler .....	17
Şekil 5.1. Hidrotermal karbonizasyon yöntemleri ve elde edilen ürünler .....	21
Şekil 6.1. Yaşam döngü envanter analizi adımları .....	33
Şekil 8.1. Deneyleerde kullanılan pirina örneği .....	46
Şekil 8.2. PID kontrollü hidrotermal reaktör .....	48
Şekil 8.3. PT100 sıcaklık sensörü .....	48
Şekil 8.4. Çevresel üst konik yüzey .....	48
Şekil 8.5. Çevresel alt konik yüzey .....	48
Şekil 8.6. HTK işleme sonrası gaz ürünün toplanması .....	49
Şekil 8.7. Vakumlu süzme seti .....	50
Şekil 8.8. Katı ürün .....	50
Şekil 8.9. Proses suyu .....	50
Şekil 8.10. Deneyleerde kullanılan kalorimetre cihazı .....	55
Şekil 8.11. Kalorimetre cihazı yakma bombası .....	55
Şekil 8.12. HTK sonrası gaz kompozisyonu ölçümü .....	56
Şekil 8.13. HTK sonrası gaz ürünün gazmetre ile hacim ölçümü .....	57
Şekil 8.14. Manyetik karıştırıcı su banyosu ve anaerobik reaktörler .....	59
Şekil 8.15. Yaşam döngüsü analizi sistem sınırları .....	60
Şekil 9.1. Hidrotermal karbonizasyon işleme giriş ve çıkış ürünleri .....	62

Şekil 9.2. Farklı sıcaklık ve bekletme sürelerinde hidrokömür enerji değerleri .....	68
Şekil 9.3. Hidrokömür verimine karşı hidrokömür enerji değerleri grafiği .....	69
Şekil 9.4. Değişken sıcaklık değerlerinde enerji yoğunlaştırma oranları .....	70
Şekil 9.5. Ham pirina ve çeşitli sıcaklık, bekletme sürelerinde elde edilen hidrokömürlerin Van Krevelen Diyagramı .....	73
Şekil 9.6. Farklı sıcaklık ve bekletme sürelerinde oluşan proses suyu KOİ .....	
grafiği .....	77
Şekil 9.7. Farklı proses koşullarında oluşan gaz hacmi .....	81
Şekil 9.8. Hidrokömür karbon kütle dağılımı .....	83
Şekil 9.9. Yaşam döngüsü analizi karakterizasyon sonuçları grafiği .....	85
Şekil 9.10. Yaşam döngüsü analizi normalizasyon sonuçları grafiği .....	86

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Kaynak bazında Türkiye'nin biyokütle potansiyeli .....	10
Tablo 3.2. Zeytinyağı üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları .....	11
Tablo 3.3. Dünya zeytinyağı üretimi .....	12
Tablo 3.4. Türkiye zeytin ve zeytinyağı üretimi .....	14
Tablo 3.5. Ham pirinanın temel karakteristikleri .....	15
Tablo 5.1. Ham pirinanın temel karakteristikleri .....	25
Tablo 5.2. Karbonizasyon işlemi sonrasında ürün dağılımı .....	28
Tablo 6.1. Yaşam döngüsü değerlendirmesi için kullanılan hesaplama araçları ....	38
Tablo 8.1. Pirina karakterizasyonu .....	46
Tablo 8.2. Pirinanın elementel analiz değerleri .....	47
Tablo 8.3. Atık karakterizasyonu, hidrotermal karbonizasyon prosesi ve oluşan ürünlerin izlenmesi esnasında kullanılacak analitik metotlar .....	52
Tablo 8.4. Seyrelme suyu .....	58
Tablo 9.1. %25 katı oranı ile yapılan HTK deney sonuçları .....	64
Tablo 9.2. %25 katı oranı ile üretilen hidrokömür elementel analiz sonuçları .....	65
Tablo 9.3. %25 katı oranı ile üretilen hidrokömür atomik oranları .....	65
Tablo 9.4. %50 katı oranı ile karbonizasyon çalışmaları sonucu oluşan katı ürünün bazı özellikleri .....	66
Tablo 9.5. %50 katı oranı ile üretilen hidrokömür elementel analiz sonuçları .....	70
Tablo 9.6. %50 katı oranı ile üretilen hidrokömür atomik oranları .....	72
Tablo 9.7. HTK öncesi ve sonrası pH ve iletkenlik değerleri .....	74
Tablo 9.8. Farklı sıcaklık ve bekletme sürelerinde oluşan proses suyu KOİ değerleri .....	76
Tablo 9.9. Farklı sıcaklık değerlerinde 24 saatlik bekletme süresinde TOK değerleri .....	77

Tablo 9.10. HTK sonrası oluşan sıvı ürün analiz sonuçları .....	78
Tablo 9.11. Farklı sıcaklık ve bekletme sürelerinde oluşan gaz ürün kompozisyonları .....	80
Tablo 9.12. 0,05 kg'lık atık biyokütlesi için HTK yöntemi normalizasyon sayısal verileri .....	83
Tablo 9.13. 1 ton atık biyokütlesi için HTK yöntemi normalizasyon sayısal verileri .....	84
Tablo 9.14. Farklı özelliklerde HTK reaktör birim maliyetleri .....	90

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Hidrotermal Karbonizasyon, Pirina, Enerji

Türkiye'nin içinde bulunduğu Akdeniz ülkelerinin ekonomisinde önemli bir yer tutan zeytinyağı üretimi esnasında yan ürün olarak pirina oluşmaktadır. Sabun sanayi, yem sanayi gibi birçok alanda kullanılan pirina, enerji değerinin yüksek olması sebebi ile biyokütleden elde edilen yakıt kaynağı olarakta kullanılmaktadır. Atıkların enerjiye dönüştürülmesinde kullanılan teknolojinin basit ve çabuk uygulanabilir olması önemli bir faktördür çünkü bugüne kadar atık yönetiminde yaşanan en büyük sıkıntı kompleks teknolojilerin kurulmadan rafa kaldırılması olmuştur. Son yıllarda milyonlarca yılda oluşan fosil yakıtların yerine geçecek yakıtın kömür kalitesinde laboratuvar şartlarında yüksek nem içerikli atıklardan birkaç saat içerisinde elde edilmesini sağlayan hidrotermal karbonizasyon (HTK) yöntemi araştırma konusu olmuştur. Bu çalışma da pirinanın hidrotermal karbonizasyon yöntemi kullanılarak yenilenebilir yakıt kaynağına dönüştürme potansiyeli üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Hidrotermal karbonizasyon işlemi sırasında değişen sıcaklık (220°C, 240°C, 260°C, 280°C, 300°C), bekletme süresi (1, 2, 4, 8, 12, 16, 24 sa) ve atık/su (%25-50) oranı gibi proses parametrelerinin hidrokömür kalitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Karbonizasyon işlemi sonrasında oluşan hidrokömürün enerji değerleri bomba kalorimetrede ölçülmüş ve pirinanın üst ısıl değerine kıyasla yaklaşık %57 civarında artış olmuştur. Enerji değerlerindeki artışlar elementel analiz sonuçları ile desteklenmekte olup linyit kömüre oranla daha yüksek karbon içeriğine sahip hidrokömür elde edilmiştir.

# **COALIFICATION OF OLIVE POMACE BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION METHOD**

## **SUMMARY**

Keywords: Hydrothermal Carbonization, Olive Pomace, Energy

Olive pomace consists as a side product during the production of olive oil which holds an important place in the economy of the Mediterranean countries in which Turkey is located. Olive pomace which is used in many areas such as the soap industry and feed industry, is used as a source of fuel obtained from biomass because of its high energy value. It is an important factor that the technology used to transform waste into energy is simple and quick implementation, since the biggest hardship ever experienced in waste management has been to be shelved without the establishment of complex technologies. In recent years, hydrothermal carbonization method providing a coal quality fuel that obtained in laboratory conditions within a few hours as a substitute to fossil fuels created in millions of years has been the subject of research. In this study, the potential of converting the olive pomace into a renewable fuel source by using hydrothermal carbonization (HTK) method has been studied. During the hydrothermal carbonization process the varying temperature (220°C, 240°C, 260°C, 280°C, 300°C), holding time (1, 2, 4, 8, 12, 16, 24 hr) and waste / water The effect of process parameters such as (25-50%) ratio on hydrocarbon quality was investigated. The energy values of the hydrocarbon formed after the carbonization process were measured in the bomb calorimeter and increased by approximately 57% compared to the upper thermal value of the olive pomace. Increases in energy values are supported by the results of the elemental analysis, and coal with a higher carbon content than lignite coal has been obtained.



## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

18.yy'da gerçekleşen Sanayi Devrimi ile üretim hızı ve gelir düzeylerinde paralel bir artış olmuştur. Gelir düzeylerindeki artış yaşam koşullarını iyileştirirken ölüm oranlarında da azalma meydana getirmiş ve buna bağlı olarak nüfus miktarlarında artış yaşanmıştır. Nüfus artışı, teknolojik ilerleme, kentsel gelişim ve sanayileşmeyle birlikte enerji tüketimlerinin artması, fosil yakıt kaynaklarının daha da hızlı tükenmesine neden olmuştur. Fosil yakıtların tükenme riski ile birlikte kullanımlarındaki çevresel sorunları da (küresel ısınma, iklim değişikliği, hava kirliliği vb.) beraberinde getirmesi son yıllarda yatırımları yeni ve temiz enerji kaynaklarına yönlendirmiştir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle enerjisi; birçok gelişmiş ülke tarafından çevresel, ekonomik ve sosyal açıdan olumlu özellikleri nedeniyle geleceğin enerjisi durumunda görülmektedir. Özellikle 2000'li yılların başında gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar, biyokütleden enerji üretiminin uygulanabilirlik açısından önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Biyolojik kökenli fosil olmayan bütün organik maddelere biyokütle denilmektedir. Biyokütle için; kanola, mısır, ayçiçek gibi özel olarak yetiştirilen bitkiler, tarım ve orman atıkları, denizdeki algler, hayvan dışkıları, gübre ve sanayi atıkları, evlerden atılan tüm organik çöpler (meyve ve sebze artıkları) kaynak oluştururken biyoetanol, biyogaz, biyodizel, gübre, hidrojen, metan ve odun briketi ise biyokütleden elde edilen biyoyakıtlardır.

Biyoyakıtların elde edilmesinde termokimyasal ve biyokimyasal enerji dönüşüm teknolojileri kullanılmaktadır. Biyokütlenin biyokimyasal dönüşümü, sırasıyla biyogaz ve biyoetanolu üretmek için biyometanizasyon ve fermantasyon işlemlerini

içerir. Termokimyasal işlemler ise doğrudan yakma, gazlaştırma, piroliz, esterleşme ve hidrotermal karbonizasyon proseslerinden oluşmaktadır. Yakma, gazlaştırma ve piroliz proseslerinde ya biyokütlenin kurutulması ya da kuru biyokütle gerekmektedir. Islak atıklar için bu proseslerin kullanımı enerji verimliliği açısından uygun olmamaktadır. Hidrotermal karbonizasyon (HTK) termal dönüşüm metodu olup, kapalı sistemlerde basınç ve sıcaklığın etkisi ile biyokütle/organik atık gibi su ve organik içeriği yüksek maddelerin hidroliz, susuzlaştırma, dekarboksilasyon, aromatisasyon ve yeniden yoğunlaştırma reaksiyonları ile değerli ürünlere çevrilmesidir (Berge ve ark., 2011). HTK işlemi sonrasında oluşan katı ürün (hidrokömür) karbon temelli olup, özellikleri (enerji değeri, kimyasal yapısı) yüksek oranda karbonizasyon koşullarına ve kullanılan biyokütlenin türüne bağlıdır.

Türkiye tarım ve hayvancılık ülkesi olarak kabul edilmekte olup her yıl yaklaşık olarak 96.451.594 ton bitkisel atık ve 163.297.308 ton hayvansal atık miktarı oluşumu ile önemli bir yer tutmakta ancak bu atıkların verimli bir şekilde değerlendirilmesi konusunda ciddi eksiklikler bulunmaktadır. Bitkisel atık türünden olan pirina, zeytinyağı üretimi sonrasında geriye kalan zeytin çekirdeği ve posasından oluşan bir katı atık türüdür. Dönemsel olarak gerçekleştirilen zeytinyağı üretimi sonrasında yüksek miktarda pirina ortaya çıkmaktadır. İçerdiği yüksek organik madde, yağ içeriği ve yüksek kalorifik değeriyle Akdeniz ülkeleri için önemli bir ekonomik değere sahiptir. Ancak bu özellikleri değerlendirilmediği takdirde pirina ciddi çevresel sorunlara sebep olabilecek bir atık türüdür. Yüksek fenol içeriği nedeniyle deniz, göl, akarsu gibi sulara deşarj edildiğinde sudaki canlılar için ölümcül etkilere sebep olmaktadır. Pirinanın kompost olarak toprağa uygulanması durumunda ise yağ ve çekirdeğindeki lignin kolayca humik maddelere dönüşmemekte ve ortamın karbon kaynağını artırarak büyük miktarda azot immobilizasyonuna neden olmaktadır. Bu durum bitkiler için gerekli olan azot miktarı üzerinde olumsuz etki meydana getirmektedir (Başkan, 2010). Bunun gibi çevresel etkilerinden dolayı son dönemlerde pirinanın ısıl dönüşüm teknikleri ile katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülerek kullanımı üzerine araştırmalar yürütülmektedir.

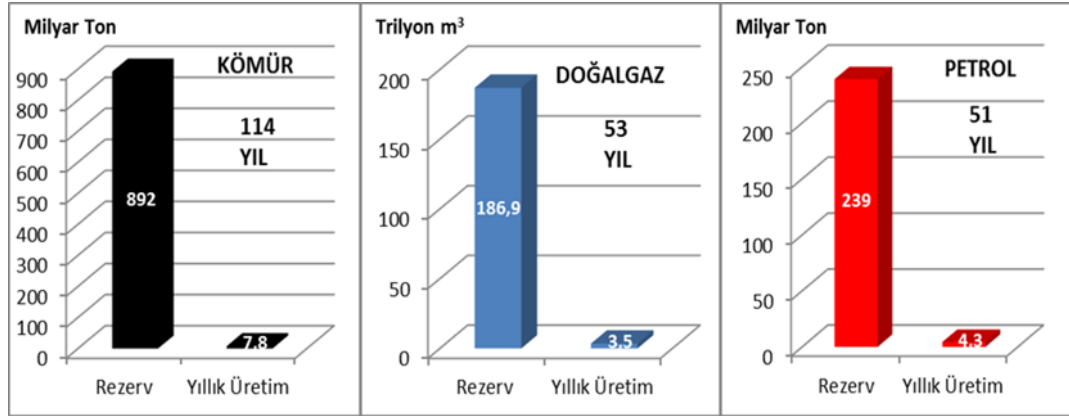
Bu çalışma kapsamında da pirinin fosil yakıtlar gibi kömürleştirilerek ısı değerlerinin artmasını sağlamak amacıyla hidrotermal karbonizasyon teknolojisinin uygulanması araştırılmıştır. Çalışma sırasında hidrotermal karbonizasyonu etkileyen sıcaklık, bekleme süresi, biyokütle/su oranı gibi parametrelerin karbon oluşumuna etkisi incelenmiştir. Atıkların karbonizasyonu sırasında oluşacak katı, sıvı ve gaz atıkların çevresel etkileri incelenerek farklı oranlarda kullanılmasının karbon içeriği yüksek kömür elde etme verimi üzerine etkisi tanımlanmıştır.

## **BÖLÜM 2. ENERJİ**

### **2.1. Dünya’da ve Türkiye’de Enerji**

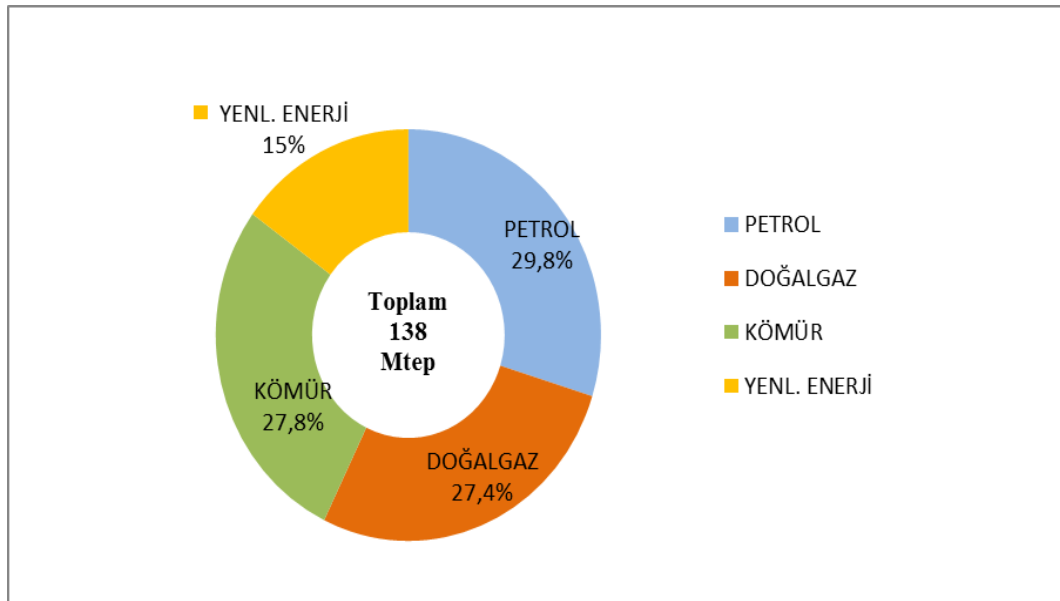
Enerji, bir ülkenin sosyal, kültürel ve ekonomik gelişmesindeki en önemli etmenlerden birisidir. Gelişen sanayi, teknoloji ve nüfusun artmasıyla birlikte enerji tüketimi artmıştır ve artmaya devam etmektedir. Enerji tüketiminin giderek artması enerji ihtiyacını her geçen gün daha önemli bir hale getirmektedir. Dünya enerji tüketimine baktığımızda toplam birincil enerji tüketiminin %85,5’i fosil yakıtlardan (%33,3 petrol, %28,1 kömür, %24,1 doğalgaz), %10’u yenilenebilir enerji kaynaklarından, %4,5’i ise nükleer enerji kaynaklarından karşılanmaktadır (TETAŞ,2017).

Türkiye de henüz nükleer kaynaklardan enerji üretimi yapılmamakla birlikte enerji potansiyeli sadece fosil ve yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmaktadır. Türkiye’de fosil enerji kaynakları; maden kömürü, linyit, asfaltit, bitümlü kömür, petrol ve doğal gazdır. Fakat Türkiye linyit dışında diğer fosil yakıt türleri açısından zengin bir ülke olmadığından enerji ihtiyacının yeterli düzeyde karşılanmasında sorunlar yaşanmaktadır. Bu sorunların ana kaynağı olarak enerjide dışa bağımlı bir ülke olmamız kabul edilmektedir. Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü tarafından yapılan araştırmalara göre ülkemizin enerji dışa bağımlılığı %75 civarlarındadır (<https://www.enerji.gov.tr>). Şekil 2.1.’de görüldüğü gibi fosil yakıtların tükenme riski ile birlikte kullanımlarındaki çevresel sorunları da (küresel ısınma, iklim değişikliği, hava kirliliği vb.) beraberinde getirmesi son yıllarda yatırımları yeni ve temiz enerji kaynaklarına yönlendirmiştir.



Şekil 2.1. Türlerine göre fosil yakıt rezervlerinin kalan ömürleri (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2017)

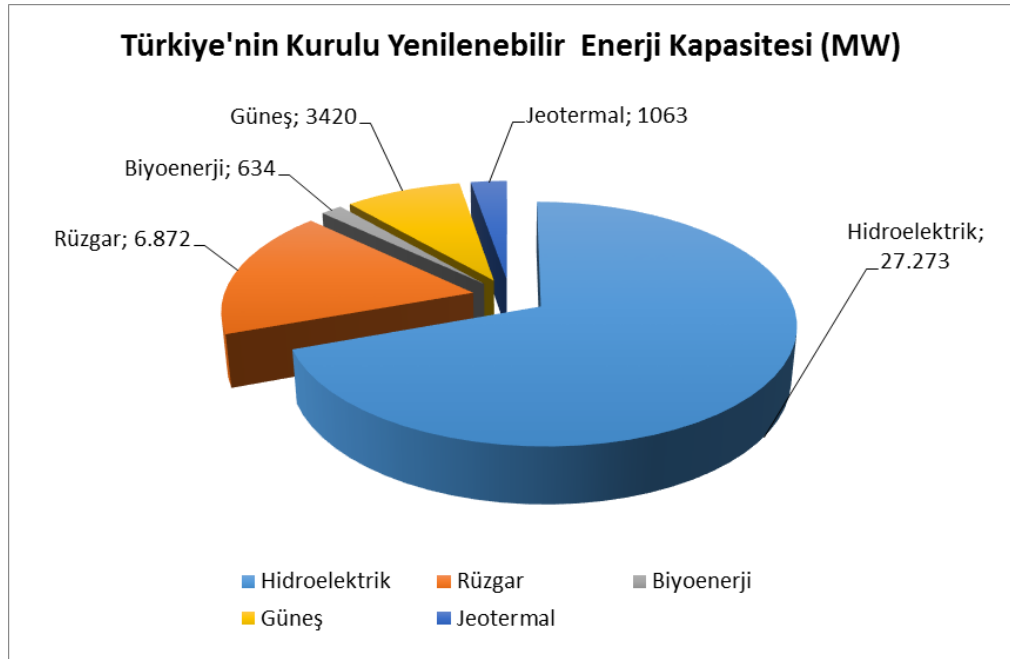
TETAŞ 2017 raporuna göre Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji miktarı toplam birincil enerji talebinin %15’ini oluşturmaktadır (Şekil 2.2.). Ülkemizin hidrolik, biyokütle, rüzgâr, jeotermal ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları açısından önemli potansiyeli bulunmaktadır.



Şekil 2.2. Kaynak bazında Türkiye birincil enerji tüketimi, 2016 (TETAŞ, 2017)

Enerji ihtiyacının yerli kaynaklardan karşılanması, enerjide dışa bağımlılık oranlarını azaltmakla beraber sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanımının geliştirilmesi ve artırılması ile enerji üretimi sırasında oluşabilecek çevresel zararları da ortadan kaldırmış olacaktır.

Şekil 2.3.'te ise Türkiye yenilenebilir enerji kaynaklarının kurulu gücü verilmiştir. 2017 yılı dönemi içerisinde yenilenebilir enerji kaynaklarından oluşan işletmedeki santrallerin kurulu gücünde yaşanan artış 2.128 MW olarak hesaplanmış olup, bu kaynaklar kullanılarak elde edilen elektrik enerjisi 2002 yılında 34 milyar kWh iken, 2017 yılı sonu döneminde 69,4 milyar kWh olmuştur.



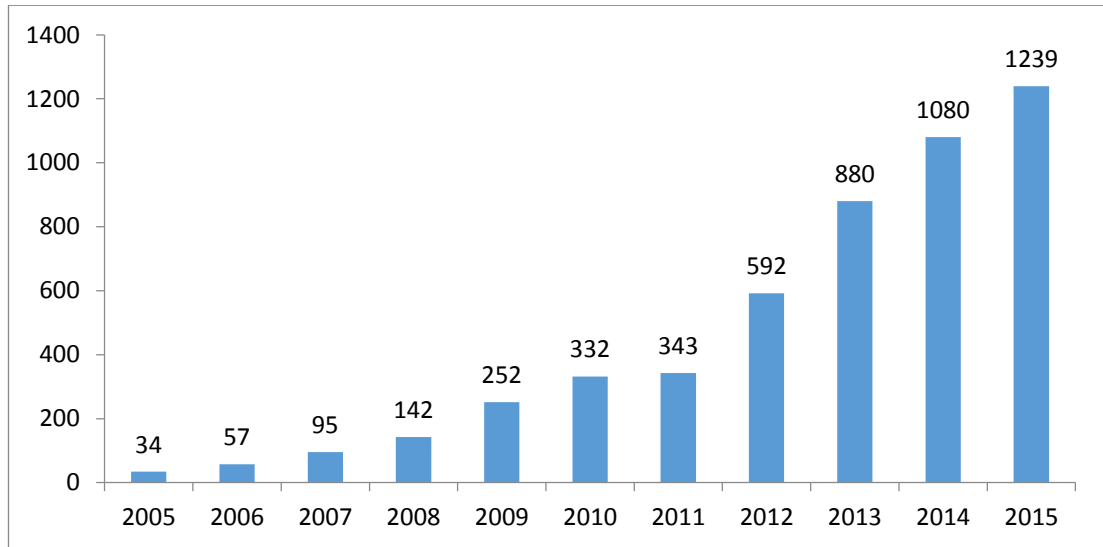
Şekil.2.3. Türkiye yenilenebilir enerji kurulu gücü (Koç ve ark., 2018)

## 2.2. Biyokütle Enerjisi

Son dönemlerde yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde büyük bir önem kazanan biyokütle enerjisi; yeşil bitkilerin güneşten aldıkları enerjiyi, fotosentez aracılığı ile kimyasal enerji biçiminde depolamalarıyla oluşmaktadır. En önemli avantajlarından bir tanesi biyokütle üretimi esnasında atmosferden aldığı karbondioksiti, enerji üretimi için yakıldığında tekrar atmosfere vermesiyle kapalı bir karbondioksit çevrimi oluşturmasıdır. Bunun yanında biyokütlenin; çevre kirliliği açısından sorun oluşturmaması, depolanabilir olması, sosyo-ekonomik gelişmelerde önemli olması, doğada bol bulunması ve atık durumunun dahi değerlendirilmesi gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Biyokütle enerjisinden ısı, elektrik üretimi ve taşıtlar için yakıt kaynağı gibi birçok alanda yararlanılmaktadır.

Dünya, toplam enerji tüketiminin %14'ünü biyokütle enerjisinden karşılamaktadır. Bunun %4'ü işlenmiş bitkisel yağlar, %22'si biyodizel ve %74'ü etanolden oluşmaktadır. Türkiye'de ise 2017 yılı son verilerine göre yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı toplam elektrik üretiminin %0,95'i biyokütle kaynaklarından elde edilmektedir (Bayraç ve Özarslan, 2018).

Şekil 2.4.'te görüldüğü üzere biyokütle enerjisinden elektrik üretimi giderek artmaktadır. Bu artışın sebebi yenilenebilir enerji bilincinin artması ve 2005 yılından sonra yürürlüğe giren 5346 sayılı “Yenilenebilir Enerjiden Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanımına İlişkin Kanun” olarak gösterilebilir.



Şekil 2.4. Türkiye’de biyokütle enerjisi elektrik üretimi, GWh (Bayraç ve Özarslan, 2018)

## **BÖLÜM 3. BIYOKÜTLE**

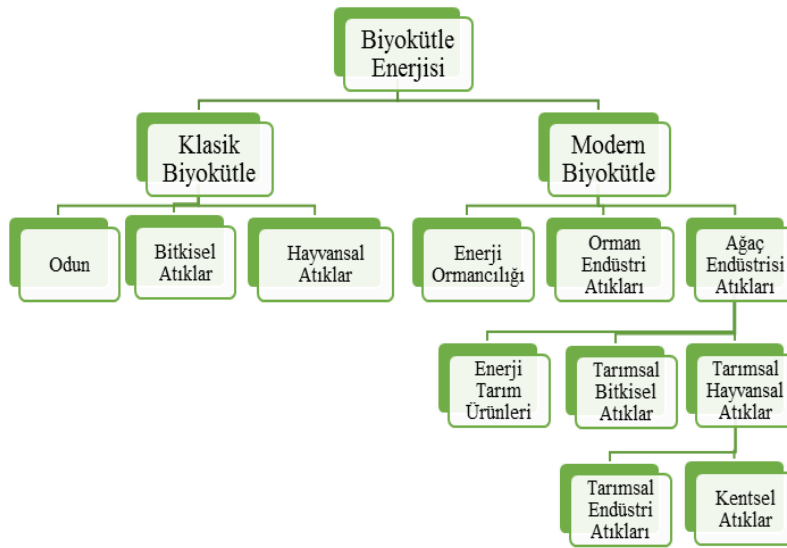
### **3.1. Biyokütle Nedir?**

Biyokütle, yapı taşları olan karbonhidratların üretildiği fotosentez işleminde havadaki CO<sub>2</sub>, su ve güneş ışığı arasındaki reaksiyondan elde edilen bitkisel materyaldir. Tipik olarak fotosentez işlemi, mevcut güneş ışığının %1'inden daha azını depolanmış kimyasal enerjiye dönüştürür. Fotosentezde kullanılan güneş enerjisi, biyokütlenin yapısal bileşenlerinin kimyasal bağlarında depolanır. Biyokütle kimyasal ya da biyolojik olarak verimli bir şekilde işlenirse kimyasal bağlarda depolanan enerjiyi ve sonraki enerji ürününü özütleyerek karbon, CO<sub>2</sub> ve su üretmek için oksitlenir. Yeni biyokütlenin üretiminde CO<sub>2</sub> tekrar kullanıldığından proses döngüseldir (McKendry, 2001).

Biyokütle, hidrojen ve oksijen içeren çeşitli organik moleküllerin yanı sıra azot, kükürt ve az miktarda alkali, toprak alkali ve ağır metalleri de içermektedir (Yumak, 2016). Biyokütlenin temel yapı taşları selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır (McKendry, 2001; Yumak, 2016). Odunsu bitki türleri tipik olarak yavaş büyüme gösteren sert dış yüzeye sahip sıkıca bağlı liflerden oluşmaktadır. Otsu bitkiler genellikle çok uzun ömürlü ve selülozik lifleri birbirine bağlayan daha düşük lignin oranı içermektedir. Biyokütlenin yapısındaki selüloz ve ligninin oranları, daha sonra enerji bitkileri olarak işlenmesi için uygunluğunun belirlenmesinde belirleyici faktörlerden biridir (McKendry, 2001).

Biyokütle kaynakları; klasik biyokütle ve modern biyokütle olarak iki sınıfta incelenmektedir. Klasik biyokütle; odun, bitkisel atıklar ve hayvansal atıklardan oluşurken modern biyokütle; orman endüstri atıkları, ağaç endüstri atıkları ve enerji ormancılığı atıklarından (Şekil 3.1.) oluşmaktadır.





Şekil 3.1. Biyokütle kaynaklarının sınıflandırılması (Hatipoğlu,2017)

Biyokütle için kanola, mısır, ayçiçek gibi özel olarak yetiştirilen bitkiler, tarım ve orman atıkları, hayvan dışkıları, gübre ve sanayi atıkları, evlerden atılan tüm organik çöpler (meyve ve sebze artıkları) kaynak oluşturmaktadır. Bu kaynaklar içerisinde; insan ve hayvan beslenmesinde önemli bir yer tutan bitkisel biyokütlenin yakıt olarak kullanılması açlık ve yoksulluğu arttırıp, insanlık için tehdit olacağından atık biyokütlenin kullanımı daha güvenilir olacaktır. Atık biyokütlerle yakılarak ısınma amaçlı kullanılacağı gibi, yanma esnasında meydana çıkan ısı borulardan geçirilerek sistemde ısı üretiminde ve buhar türbinleri yardımıyla elektrik enerjisi eldesinde de kullanılabilir (Pande ve Bhaskarwar 2012).

Türkiye tarım ve hayvancılık ülkesi olarak kabul edilmekte olup her yıl tonlarca hayvansal, bitkisel ve endüstriyel atık oluşmaktadır. Bir yılda tarla ve bahçelerdeki toplam kullanılabilir bitkisel biyokütle miktarı 96.451.594 ton olup 163.297.308 ton da hayvansal biyokütle oluşmaktadır (<http://bepa.yegm.gov.tr>). Başta tarımsal atıklar olmak üzere, hayvansal atıklar, ormancılık atıkları, insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkan katı atık ve arıtma çamurları gibi farklı türdeki biyokütle kaynakları enerji üretimi için önemli bir potansiyele sahiptir. Tablo 3.1.'de de Türkiye'de bulunan potansiyel biyokütlenin toplam enerji değerleri görülmektedir.

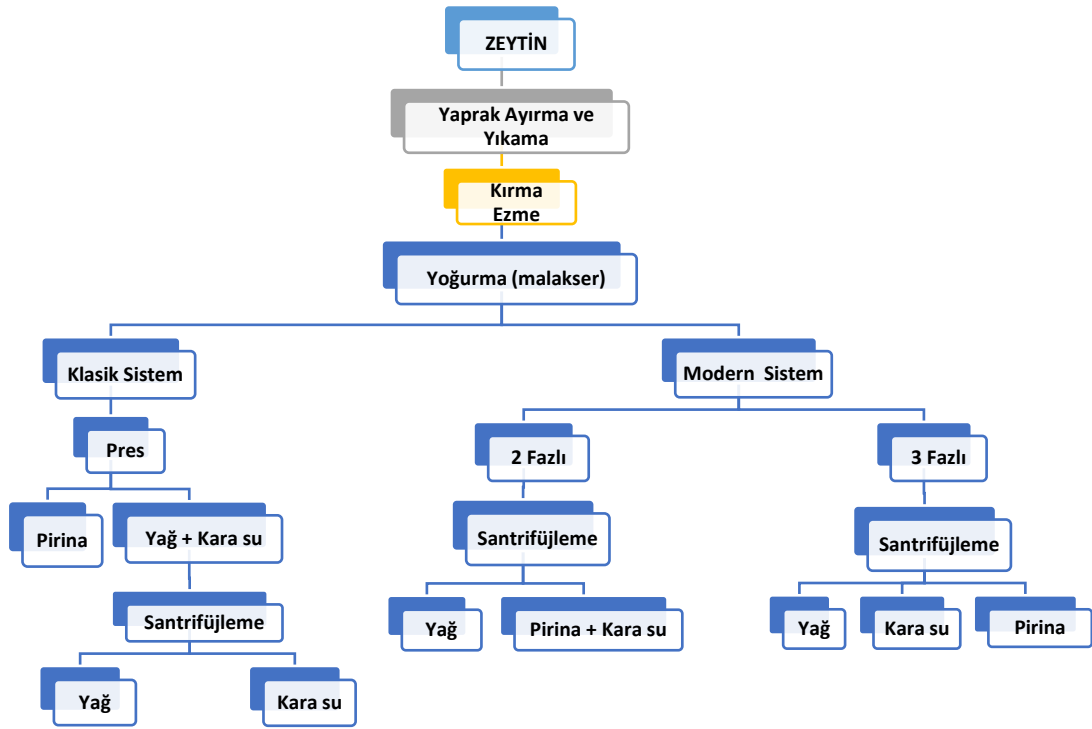
Tablo 3.1. Kaynak bazında Türkiye'nin biyokütle potansiyeli (<http://bepa.gov.tr>)

Kaynak	Potansiyel (TEP/Yıl)	Potansiyel (%)
Hayvansal Atıkların Enerji Değeri	1.176.198	2,66
Bitkisel Atıkların Enerji Değeri	39.877.285	90,16
Kentsel Organik Atıkların Enerji Değerleri	2.315.414	5,24
Orman Atıklarının Enerji Değeri	859.899	1,94
Toplam	44.228.796	100

### 3.1.1. Zeytinyağı üretim atığı (Pirina)

Türkiye'nin de içinde bulunduğu Akdeniz ülkelerinin ekonomisinde önemli bir yer tutan pirina; zeytinyağı üretimi esnasında oluşan bir yan üründür. İlk olarak yıkama işleminden geçen zeytinler aspiratör yardımıyla yapraklardan ayrılmaktadır. Yıkanan zeytinler çekirdeği ile birlikte çekiçli değirmenlerle kırılarak hamur elde edilmektedir. Yoğrulup ısıtılan hamur santrifüj dekantörle yağ, karasu ve pirinaya ayrıştırılmaktadır.

Zeytinyağı üretiminde geleneksel ve modern olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır. Geleneksel yöntem; zeytinin öğütülüp ezilmesinden sonra zeytinyağı elde edilme işlemidir. Modern yöntem; üç fazlı ve iki fazlı sistem olarak ikiye ayrılmaktadır. Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi üç fazlı sistemlerde, zeytinyağı, karasu ve pirina oluşurken iki fazlı sistemlerde zeytinyağı ve sulu pirina (karasu+pirina) oluşmaktadır (Hatipoğlu 2017; Hoccoğlu ve ark., 2018).



Şekil 3.2. Zeytinyağı üretim yöntemleri (Karaca ve ark., 2015)

Zeytinyağı üretim yöntemlerinden modern sistemin 3 fazlı veya 2 fazlı işletilmesi farklı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Tablo 3.2.'de bu özellikler ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 3.2. Zeytinyağı üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Üretim Prosesi	Avantajları	Dezavantajları
3 Fazlı	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dekantörde su kullanıldığı için işletilmesi daha kolaydır.</li> <li>• Oluşan pirinanın taşınma ve kurutma maliyeti düşüktür.</li> <li>• Pirinanın kurutulması daha kolaydır.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Daha fazla atık su oluşur.</li> <li>• Oluşan atık suyun kirlilik yükü çok yüksektir.</li> <li>• Atık su kirliliğe sebep olabilir, kontrol edilebilirliği zordur. (yeterli buharlaşma sağlanamamakta ve alıcı ortama deşarjlar olabilmektedir.)</li> <li>• Pirinanın nem içeriği daha düşük olduğu için çekirdek ayrımı için su ilavesi gerekir.</li> </ul>
2 Fazlı	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pirinanın solvent ekstraksiyonu tesislerine satış fiyatı daha yüksektir.</li> <li>• Daha az atık su oluşur.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pirina miktarı 3 fazlı üretime göre daha fazladır ve pirina daha nemlidir.</li> </ul>

Tablo 3.2. (Devamı)

Üretim Prosesi	Avantajları	Dezavantajları
2 Fazlı	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oluşan atık suyun kirlilik yükü düşüktür.</li> <li>• Su tasarrufu sağlar.</li> <li>• Doğal antioksidan olan ve suda çözünen polifenollerin çoğu yağın içinde kaldığı için daha dayanıklı zeytinyağı oluşur.</li> <li>• Pirina sulu olduğu için çekirdek kolay ayrılır. (teknoloji mevcut)</li> <li>• Oluşan pirinanın hayvan yemi maddesi olarak değerlendirilme potansiyeli daha yüksektir.</li> <li>• Atık su bertarafı açısından kontrol edilebilirliği daha kolaydır.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pirinanın solvent ekstraksiyon tesislerine birim satış fiyatı daha düşüktür.</li> <li>• Zeytinyağı işletmelerinde üretimin aksamaması için pirinanın toplanması iyi organize edilmelidir.</li> <li>• Dekantörde su kalmadığı için işletilmesi 3 fazlı dekantöre göre bir miktar daha uzmanlık gerektirir.</li> </ul>

(<http://zeytinay.csb.gov.tr/zeytinyagi-uretim-proseslerinin-karsilastirilmesi-i-5620>)

### 3.1.1.1. Dünya’da ve Türkiye’deki pirina üretimi

Dünyada 900 milyon zeytin ağacından yaklaşık 17 milyon ton zeytin elde edilmekte olup ortalama 2,85 milyon ton zeytinyağı üretimi yapılmaktadır. Zeytinyağı üretiminde önemli ülkeler arasında sırasıyla, İspanya, İtalya, Yunanistan, Portekiz, Tunus, Türkiye ve Suriye yer almaktadır (Tablo 3.3.).

Tablo 3.3. Dünya zeytinyağı üretimi (bin ton)

Zeytinyağı Üretimi	2013/14	2014/15	2015/16	2016/17*	2017/18**
AB Ülkeleri	2482,5	1434,5	2324	1751,5	1896,0
İspanya	1781,5	842,2	1403,3	1283,6	1150
İtalya	463,7	222	474,6	182,6	320

Tablo 3.3. (Devamı)

Zeytinyağı Üretimi	2013/14	2014/15	2015/16	2016/17*	2017/18**
Yunanistan	132,0	300,0	320,0	195,0	300
Portekiz	91,6	61,0	109,1	76,4	110
Diğer UZK Ülkeleri	531,5	855,5	658,0	606,0	764,5
Tunus	70	340,0	140,0	100,0	220,0
Türkiye	135,0	160,0	143,0	177,0	263,0***
Fas	130,0	120,0	130,0	110,0	120,0
Cezayir	44,0	69,5	82,0	63,0	80,0
Arjantin	30,0	30,0	24,0	21,5	37,5
Ürdün	19,0	23,0	29,5	20,0	25,0
Filistin	17,5	24,5	21,0	19,5	19,0
UZK üyesi olmayan Ülkeler	238	168,0	175,0	178,5	166,0
Toplam	3252,0	2458,0	3157,0	2536,0	2826,5

UZK: Uluslararası Zeytin Konseyi \* Tahmin \*\* Öngörü \*\* Nisan 2018 itibari ile

(2017 Yılı Zeytin Ve Zeytinyağı Raporu Nisan)

Türkiye’de Ege, Marmara, Akdeniz, Güneydoğu Anadolu Bölgeleri önemli zeytin üretimi bölgeleridir. 2017-2018 yılları arasında Türkiye de zeytinyağı üretimi 263 bin tondur (Tablo 3.4.).

Tablo 3.4. Türkiye zeytin ve zeytinyağı üretimi

Sezonlar	Ağaç Başına Zeytin Danesi (kg)	Elde Edilen Zeytin (Ton)	Yemekliğe Ayrılan Zeytin (Ton)	Yağlığa Ayrılan Zeytin (Ton)	Elde Edilen Zeytinyağı (Ton)	1 kg Zeytinyağı için Zeytin Miktarı (kg)
2005/06	8,6	1.200.000	400.000	800.000	101.094	7,9
2006/07	14,5	1.766.749	555.749	1.211.000	166.324	7,3
2007/08	5,7	1.075.854	455.385	620.469	72.021	8,6
2008/09	10,6	1.464.248	512.103	952.145	159.366	5,9
2009/10	11,7	1.290.654	460.013	830.641	169.752	4,8
2010/11	9,7	1.415.000	375.000	1.040.000	158.384	6,5
2011/12	9,7	1.750.000	550.000	1.200.000	191.000	6,2
2012/13	9,7	1.820.000	480.000	1.340.000	195.000	6,8
2013/14	6,7	1.676.000	390.000	1.286.000	160.000	8,0
2014/15	12,5	1.768.000	438.000	1.330.000	190.000	7,0
2015/16	11,7	1.700.000	400.000	1.300.000	175.000	7,4
2016/17	9,0	1.730.000	430.000	1.300.000	175.000	7,4
2017/18*	13,4	2.100.000	460.000	1.640.000	263.000	6,25

\*Öngörü

Türkiye, önemli biyokütle kaynaklarından olan ve zeytinyağı üretiminden oluşan pirina açısından oldukça zengindir. Yaklaşık 100 kg zeytinden 20-25 kg zeytinyağı ve 40-45 kg yaş pirina elde edilebilmektedir (Hatipoğlu, 2017).

Tablo 3.4.'ten yola çıkarak Türkiye'nin 2017-2018 yılları arasında ortalama 2.100.000 ton zeytin, zeytinyağı üretiminde kullanılmakta ve işlem sonucunda yıllık ortalama 473.400-526.000 ton arasında pirina (yaş) oluşmaktadır.

Bu sonuçlar dikkate alındığında Türkiye'de açığa çıkan pirina miktarı oldukça yüksektir ve değerlendirilmesi gerekmektedir. Tablo 3.5.'te ham pirinanın karakteristikleri verilmiştir. Pirina yüksek organik madde, yağ içeriği ve yüksek kalorifik değeri ile önemli bir yan üründür.

Tablo 3.5. Ham pirinanın temel karakteristikleri

Parametreler	Miktar Aralığı
Nem (%)	55,6-74,5
pH (suda)	4,86-6,45
Elektriksel iletkenlik (dSm <sup>-1</sup> )	0,88-4,76
Organik madde (gKg <sup>-1</sup> )	848,9-976,0
Lignin (gKg <sup>-1</sup> )	323,0-556,5
Selüloz (gKg <sup>-1</sup> )	140,2-249,0
Hemiselüloz (gKg <sup>-1</sup> )	273,0-415,8
Toplam organik karbon (gKg <sup>-1</sup> )	495,0-539,2
Toplam azot (gKg <sup>-1</sup> )	7,0-18,4
C/N oranı	28,2-72,9
Toplam yağ (gKg <sup>-1</sup> )	77,5-194,6
Suda çözünebilir karbonhidratlar (gKg <sup>-1</sup> )	12,9-164,0
Suda çözünebilir fenoller (gKg <sup>-1</sup> )	6,2-23,9
Fosfor (gKg <sup>-1</sup> )	0,7-2,2
Potasyum (gKg <sup>-1</sup> )	7,7-29,7
Kalsiyum (gKg <sup>-1</sup> )	1,7-9,2
Magnezyum (gKg <sup>-1</sup> )	0,7-3,8
Sodyum (gKg <sup>-1</sup> )	0,5-1,6
Demir (gKg <sup>-1</sup> )	78-1462
Bakır (gKg <sup>-1</sup> )	12-29
Mangan (gKg <sup>-1</sup> )	5-39
Çinko (gKg <sup>-1</sup> )	10-37

### 3.1.1.2. Pirinanın kullanım alanları

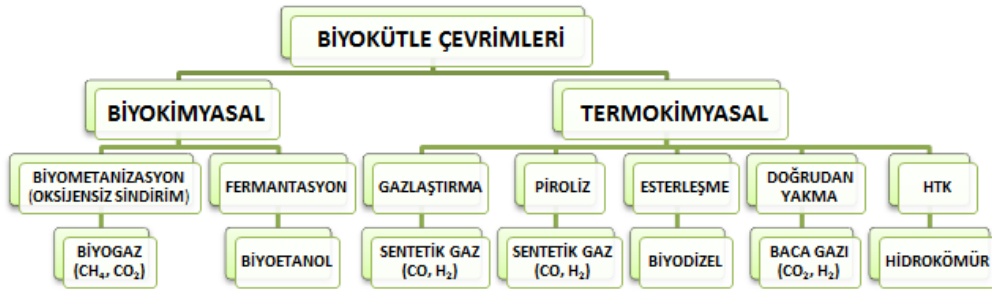
Pirinanın günümüzde en yaygın kullanımlarının başında, yakıt, enerji üretimi, gübre ve büyükbaş hayvan yemlerinde katkı maddesi olarak yer alması gelmektedir. Pirina içerdiği besin değerinin yüksek olması (1,6 kg) ile 1 kg kepeğe karşılık gelmektedir (Karaca ve ark., 2015; Hoccoğlu ve ark., 2017; Hatipoğlu, 2017). Bununla birlikte içerdiği yüksek yağ miktarı ile ekonomik değeri yüksek bir atık olarak değerlendirilmiştir. Pirinadan elde edilen yağ kozmetik ve sabun sektöründe kullanılmaktadır (Çıtak, 2006). Toksik madde içermeyen ve organik madde içeriği yüksek olan pirina bahçe bitkilerinin yetiştirilmesinde ve toprağın güçlendirilmesinde de kullanılmaktadır. Bir diğer kullanımında pirinadan fermantasyon yoluyla lipaz enzimi elde edilmektedir. Hidroliz edildikten sonra damıtılarak metanol, aktif karbon ve asetik asite dönüştürülür.

Ülkemizde ise pirina yağı alındıktan sonra sadece yakıt olarak kullanılmaktadır. Yakıt olarak kullanılan pirinanın nem içeriği %20 nin altında olması gerekirken alt ısı değeri 18,76 MJ/kg'dır. Briket halinde kullanılan pirinada ise nem içeriği %15, alt ısı değeri 15,49 MJ/kg'dır (Akın,2005). Biyokütlenin doğrudan yakma amaçlı kullanıldığı zaman elde edilen ısı değeri kömürün ısı değerine (27 MJ/kg) oranla daha düşüktür (Yumak, 2016). Pirinanın uçucu bileşenlerinin yüksek olmasıyla yakma sistemlerinde tam yanma gerçekleşmediği için karbonmonoksit ve polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) emisyonlarının yüksek olmasına sebep olur. Yakma sistemindeki bu zorlukları ve düşük yanma sıcaklığı gibi dezavantajları nedeniyle biyokütlenin doğrudan yakma amaçlı kullanımı oldukça verimsiz bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu durumda biyokütlenin daha verimli ürünlere dönüştürülerek kullanılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.



## BÖLÜM 4. BİYOKÜTLEDEN ENERJİ ELDE ETME METOTLARI

Biyokütleden enerji üretiminde termokimyasal ve biyokimyasal enerji dönüşüm teknolojileri kullanılmaktadır. Biyokütlenin biyokimyasal dönüşümü, sırasıyla biyogaz ve bioetanolu üretmek için biyometanizasyon ve fermantasyon işlemlerini içerir. Termokimyasal işlemler ise doğrudan yakma, gazlaştırma, piroliz, esterleşme ve hidrotermal karbonizasyon proseslerinden oluşmaktadır (Şekil 4.1.).



Şekil.4.1. Biyokütleden enerji üretiminde kullanılan termal sistemler (www.enerji.gov.tr)

### 4.1. Biyokimyasal Metotlar

#### 4.1.1. Biyometanizasyon

Biyometanizasyon, organik maddelerin oksijensiz ortamda anaerobik mikroorganizmalarla ayrışması sırasında meydana gelen çok adımlı biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda biyogaz olarak adlandırılan metan ve karbondioksit karışımı ve az miktarda hidrojen sülfid gibi diğer gazlara dönüştürülmesidir (McKendry, 2001).

### 4.1.2. Fermantasyon

Fermantasyon, şeker bitkilerinden (örn. Şeker kamışı, şeker pancarı) ve nişasta mahsullerinden (örneğin mısır, buğday) çeşitli biyolojik süreçler yoluyla etanol gibi sıvı yakıtların üretimi için kullanılmaktadır. Bu biyolojik süreçler, selülozun asidik/enzimatik hidroliz yoluyla glikoza dönüşümü ve glikozun fermantasyon ile alkole dönüşümünü içermektedir (McKendry, 2001; Aydınçak, 2012; Yumak, 2016).

## 4.2. Termokimyasal Metotlar

Termokimyasal dönüşüm metotları temel olarak yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen dönüşüm işlemleri olarak kabul edilerek üç ana basamak altında incelenir. Bunlar yakma, piroliz ve gazlaştırmadır (Sınağ 2012). Bu metotlara kıyasla daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşen bir diğer termal dönüşüm metodu da hidrotermal karbonizasyon işlemi olup uzun yıllardan beri bilinmesine rağmen son yıllarda teknolojik gelişmelerle birlikte önemi artmıştır ve daha çok araştırma konusu olmuştur.

### 4.2.1. Yakma (Doğrudan yakma)

Biyokütlenin doğrudan yakılması ile enerji üretimi, bilinen en eski yöntemlerdendir. Biyokütle içerisinde bulunan yanabilir maddelerin oksijenle kimyasal tepkimeye girmesi sonucunda yanma olayı gerçekleşmektedir. Bu kimyasal tepkime sonucunda ortaya karbondioksit, su buharı ve bazı metal oksitler çıkmaktadır. 800-1000°C sıcaklıklar arası gerçekleşen yanma olayı nem oranı %50'nin altında olan biyokütleler için uygundur. Tesis verimi %20-40 arasında değişkenlik gösterir (McKendry, 2001).

### 4.2.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma 18.yy'ın sonlarından beri bilinen; karbon içeren biyokütle türlerinin yüksek (800-900°C) sıcaklıklar altında bozulmasıyla yanabilir gaz haline

dönüştürülmesidir. Yüksek ısıtma işlemi sırasında biyokütle içerisindeki karbon su buharıyla tepkimeye girerek CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> üretir. Gazlaştırma işlemi; oksidasyon, piroliz, karbonlaştırma, indirgenme olarak dört safhada gerçekleşmektedir. Üretilen gazlar temizlendikten sonra türbinlerde, motorlarda ısı ve güç üretiminde kullanılmaktadır. Böyle bir tesis yaklaşık olarak %40-50 verimle çalışarak 30-60 MW elektrik üretmektedir (McKendry, 2001; Üçgül ve Akgül, 2010; Yumak, 2016).

#### **4.2.3. Piroliz**

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda 900°C sıcaklık altında sıvı, katı, gaz ürünlere dönüştürülme işlemidir. Dönüşüm esnasında basınç 0,1-0,5 MPa arasında değişiklik göstermekte olup işlem sıcaklıkları 650-800°C arasındadır. Piroliz işlemi yavaş ve hızlı yöntem olarak iki yöntemle gerçekleştirilebilir. Yavaş piroliz yöntemi atık kok, hızlı piroliz yöntemi ise sıvı ürün elde etmek için kullanılmaktadır. Hızlı piroliz ile üretilen sıvı ürünler elektrik üretimi için kullanılırken oluşan katı ürün (char) ise endüstriyel ve evsel amaçlı karbonca zengin bir yakıt olarak kullanılmaktadır. Piroliz işlemi sonucunda oluşan gaz ürün; H, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O içerir (McKendry, 2001; Yaman, 2004; Sınağ, 2010; Üçgül ve Akgül, 2010; Ulu 2011).

#### **4.2.4. Sıvılaştırma**

Sıvılaştırma işlemi, pirolize benzer biçimde biyokütleyi sıvıya dönüştüren bir prosestir. Pirolizden farklı olarak biyokütlenin daha düşük işlem sıcaklıklarında (500-600°C) ve yüksek proses basınçlarında (5-20 MPa) sıvı hidrokarbonlara dönüştürülmesidir. Biyokütlenin sıvılaştırılmasıyla enerji içeriği yüksek, kolayca depolanabilen, başka kimyasal ve yakıtların üretilmesi için kullanılabilen yağlar üretilmektedir (Sınağ, 2010; Özay, 2014).

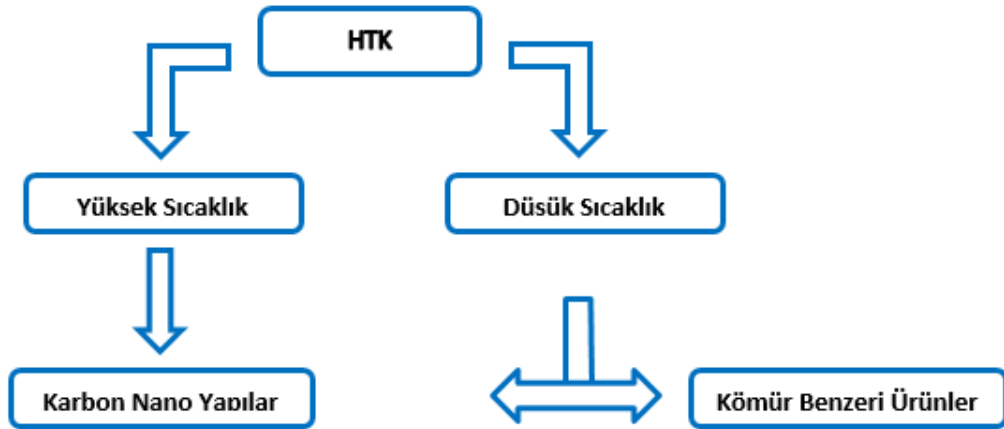
#### **4.2.5. Hidrotermal karbonizasyon**

Hidrotermal karbonizasyon termal dönüşüm metodu olup kapalı sistemlerde basınç ve sıcaklığın etkisiyle su ve organik içeriği yüksek maddelerin (biyokütle, organik atık) hidroliz, suyuşlaştırma, dekarboksilasyon, aromatisasyon, ve yeniden yoğunlaştırma reaksiyonları ile değerli ürünlere çevrilmesidir (Berge ve ark., 2011).

## BÖLÜM 5. HİDROTERMAL KARBONİZASYON (HTK)

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi üzerine ilk araştırmalar 1913 yılında Bergius ve arkadaşları tarafından yapılan selülozun kömür benzeri yapılara dönüştürülmesi çalışmalarına dayanmaktadır (Bergius ve ark., 1913).

Hidrotermal karbonizasyon işlemleri ıslak biyokütlenin kapalı bir kap içerisinde sıcaklık ve otojen basınç altında kömür benzeri ürünlere veya karbon nano yapı malzemelere dönüşümünü sağlayan termal dönüşüm yöntemlerinden birisidir. Hidrotermal karbonizasyon yöntemi iki biçimde uygulanır. İlki yüksek sıcaklıklarda (300-800°C) biyokütleden nano yapı karbon malzemeler üretilirken ikinci yöntemde ise 300°C altındaki sıcaklıklarda biyokütleden kömür benzeri ürünler üretilmektedir (Şekil 5.1.). Hidrotermal karbonizasyon işlemi ekzotermik bir işlem olup bir dizi kimyasal reaksiyon içerir. Bu reaksiyonlar; hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, polimerizasyon ve aromatisasyondur (Titirici, 2007; Funke ve Ziegler, 2010; Libra ve ark. , 2011; Berge ve ark., 2011 ; Aydınçak, 2012 ; Reza ve ark., 2014 ; Danso-Boateng ve ark., 2015 ; Berge, 2015).



Şekil 5.1. Hidrotermal karbonizasyon yöntemleri ve elde edilen ürünler

## 5.1. Hidrotermal Karbonizasyon İşleminde Tepki Mekanizmaları

### 5.1.1. Hidroliz

Hidrolitik reaksiyonlar 1 mol su ilavesiyle biyomakromoleküllerin ester ve eter bağlarının bölünmesine yol açar (Funke ve Ziegler, 2010). HTK sırasında selüloz ve lignin 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, hemiselüloz ise 180°C'deki sıcaklıklarda hidroliz olmaktadır (Ying ve ark.,2011; Basso, 2016). HTK sırasında selülozun hidrolizi, farklı oligomerleri ve glukozu üretir (Garrote ve ark., 1999; Ogihara ve ark., 2005). Hemiselülozun hidrolizi asetik asit, D-ksiloz, D-manoz, D-galaktoz ve D-glukoz üretir ve bunlar HMF'i (hidroksimetil furfural) oluşturur (Takeda ve ark., 1990). HMF glikozun ve fruktozun bozunmasından meydana gelmektedir.

### 5.1.2. Dehidrasyon

Hidrotermal karbonizasyon sırasında dehidrasyon (kurutma), hem kimyasal reaksiyonları hem de fiziksel oluşumları kapsar. Bu mekanizma biyokütlenin kimyasal yapılarını değiştirmeden içeriğinden suyu uzaklaştırır. 300°C'tan düşük sıcaklıkların dehidrasyon için daha uygun olduğu çalışmalarla desteklenmiştir (Yu ve ark., 2008). Kimyasal dehidrasyon genelde H/C ve H/O oranlarını düşürerek biyokütlenin önemli ölçüde karbonlaştırılmasını sağlar (Lau ve ark., 1987; Kabyemela ve ark., 1999; Funke ve Ziegler, 2010).

Van Krevelen diyagramında dehidrasyon yolu, sağdan sola doğru hareket ederek hem H/C hem de O/C oranlarını azaltan düz bir çizgi izler. Dekarboksilasyon ise alt sağdan sola doğru hareket eder, böylece H/C oranını artırır ve O/C oranını düşürür. HTK işlemi sırasında, tipik olarak dehidrasyon dekarboksilasyondan daha önemli bir mekanizma olarak kabul edilir. Bu gerçek, HTK ürünlerinin esas olarak neden sol altta yer aldığını açıklamaktadır (Basso, 2016).

### 5.1.3. Dekarboksilasyon

Hidrotermal karbonizasyonda dekarboksilasyon mekanizması karboksil (-COOH) gruplarının kısmen yok edilmesine neden olur (Blazsó ve ark., 1986; Lau ve ark., 1987; Funke ve Ziegler, 2010; Basso,2016). Van Krevelen diyagramında dekarboksilasyon reaksiyon mekanizması alt sağdan sola doğru hareket eder, böylece H/C oranını arttırır ve O/C oranını düşürür (Basso, 2016). Karboksil ve karbonil grupları 150°C üstünde hızlıca bozunur ve sırasıyla CO<sub>2</sub> ve CO üretirler (Murray, 1972). HTK sırasında CO<sub>2</sub> üretimi, yoğunlaşma tepkimelerinden ya da selülozun bozunması sırasında CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O üretmek için daha büyük miktarlarda üretilen formik asidin ayrışmasından da kaynaklanabilir (Danso-Boateng, 2015).

Hidrotermal karbonizasyon işlemi sırasında yapılan çalışmalarda, düşük tepkime sıcaklıkları dekarboksilasyon mekanizması için etkili olmazken dehidrasyona ulaşabileceği sonucuna varmışlardır (Titirici ve ark., 2007). HTK sırasında, dehidrasyon gerçekleştikten sonra dekarboksilasyon reaksiyonları oluşmaktadır. Anaerobik sindirilmiş atık durumunda, HTK'nın esas olarak dekarboksilasyon işlemi tarafından yönetildiği gözlenmiştir (Berge ve ark., 2011).

### 5.1.4. Polimerizasyon

HTK sırasında hidrokömür oluşumunun başlıca yollarından biri polimerizasyon mekanizmasıdır (Kruse ve Gawlik, 2003). Hidrotermal koşullar altında biyomakromoleküllerin bozunmasından oluşan parçaların bir kısmı oldukça reaktiftir; bu hem kökenlerine hem de dönüştürme derecelerine bağlıdır. Kolayca polimerize olan doymamış bileşikler karboksil ve hidroksil gruplarının ortadan kaldırılmasıyla oluşturulmaktadır. Sert bir çökelti oluşturan polimerizasyon, yaygın olarak istenmeyen yan reaksiyon olarak kabul edilir ve bu nedenle diğer hidrotermal proseslerde büyük ölçüde aşağıya indirilir (Funke ve Ziegler, 2010).

### 5.1.5. Aromatizasyon

Aromatik yapılar hidrotermal koşullar altında yüksek bir kararlılık sergiler ve bu nedenle ortaya çıkan HTK kömürünün temel yapı taşı olarak kabul edilmektedir (Funke ve Ziegler, 2010). Selüloz ile yapılan bazı karbonizasyon çalışmalarında aromatik yapıların yoğun miktarda oluşumu gözlenmiştir (Tsukashirna, 1967; Luijckx, 1994; Sevilla ve Fuertes, 2009). Ayrıca <sup>13</sup>C-NMR analiz ölçümleri sonucunda reaksiyon sıcaklığı ve zamanındaki artışla karbon yapılarının aromatikliğinin arttığı sonucuna varmışlardır (Sugimoto ve Miki, 1997). Başka bir çalışmada da alkalın koşulların, aromatik yapıların oluşumunu arttırdığı gözlemlenmiştir (Nelson, 1984).

### 5.2. HTK'nın Diğer Termal Dönüşüm Yöntemleriyle Karşılaştırılması

Tablo 5.1.'de görüldüğü üzere daha düşük sıcaklıklarda reaksiyonların gerçekleşmesi, düşük enerji ihtiyacı ve katı üründe yüksek karbon içeriğinin elde edilmesi hidrotermal karbonizasyon işleminin avantajlarıdır. HTK'nın termokimyasal dönüşüm yöntemlerine kıyasla en büyük avantajlarından biri de hammaddenin ön kurutma işlemlerine gerek duyulmadan ıslak olarak kullanılmasıdır. Piroliz, gazlaştırma ve yanma proseslerinde hammadde işlem öncesi kurutulduğundan ek enerji maliyetine neden olmaktadır.

Ayrıca HTK işleminde kimyasallara ihtiyaç duyulmaması, proses sonrası oluşan hidrokömür fiyatının ve işletme maliyetinin düşük olmasından dolayı prosesin ucuz ve kolay ölçeklendirilebilir olması gibi avantajları da mevcuttur (Titirici ve ark., 2007; Libra ve ark., 2011; Aydınçak,2012). Hidrotermal karbonizasyon sırasında açığa çıkan gazın, diğer termal dönüşüm sistemlerine kıyasla daha az miktarda olması ve bu sebeple karbonun daha az kısmının gaz fazına geçmesi demektir. Ayrıca işleminin kapalı ortamda gerçekleşmesinden dolayı sera gazı emisyonları da en aza indirgenmiş olmaktadır (Bridle ve ark., 1990; Cantrell ve ark., 2007).



Tablo 5.1. Piroliz, gazlaştırma, yakma ve htk için parametrelerin ve ürün dağılımının karşılaştırılması

Süreç	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Zamanı	Reaksiyon Ortamı	Hammadde Nem İçeriği	Ürün Dağılımı						
					Katı			Sıvı		Gaz	
					Dağılım (%)	Karbon (%)	Enerji (MJ/kg)	Dağılım (%)	Enerji (MJ/kg)	Dağılım (%)	Enerji (MJ/m <sup>3</sup> )
Piroliz	300-500	Saniye-hafta	İnert	Kuru	12-35	24-95	11-35	30-75	10-35	13-35	5-30
Gazlaştırma	500-800	Saniye	Hava/O <sub>2</sub>	Kuru	10	4-46	Bilgi yok	5	Bilgi yok	85	2-20
Yakma	850-1200	Saniye-dakika	Hava/O <sub>2</sub>	Kuru	15-20	2-10	-	-	-	80-90	12-16 MJ/kg
HTK	180-250	Saat-gün	İnert/Sınırlı O <sub>2</sub>	Islak	50-80	58-83	18-36	5-20 (TOK olarak)	Bilgi yok	2-5	Bilgi yok

### 5.3. Hidrotermal Karbonizasyon Üzerinde Etkili Olan Çalışma Parametreleri

#### 5.3.1. Sıcaklık

Sıcaklık, hidrotermal karbonizasyonda reaksiyon hızını ve ürün özelliklerini etkileyen en önemli parametre olarak kabul edilir (Landais ve diğerleri, 1994; Peterson, 2008; Funke ve Ziegler, 2010; Yan ve diğerleri, 2010; Mumme ve ark. , 2011).

Literatürde yapılan çalışmalarda HTK'nın sıcaklığın reaksiyon basamaklarına etkisi incelenmiştir. Hemiselüloz 180-200°C sıcaklıklarda hidroliz olurken 180-220°C arasında lignin ve 220°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda selüloz hidrolize edilmiştir (Bobleter, 1994; Hashaikh ve diğerleri, 2007; Funke ve Ziegler, 2010; Ying ve ark., 2011; Basso, 2016). Polimerizasyon oranı sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterirken reaksiyon hızına bir etkisi bulunmamaktadır (Masselter ve ark., 1995).

#### 5.3.2. Bekletme süresi

Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyon çalışmalarında bekletme süreleri; dakika, saat ve gün türünden değişiklik göstermektedir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelediğinde bekletme süresinin değişkenlik göstermesinin karbonizasyon işleminin önemli bir parametresi olduğunu göstermektedir. Bu çalışmalardan bazılarında bekletme süresinin reaksiyon şiddetini ve hidrokömür karbon içeriğini artırdığı sonuçlarını elde etmişlerdir (Schuhmacher ve ark., 1960; Sevilla ve Fuertes, 2009; Erlach ve Tsatsaronis, 2010; Funke ve Ziegler, 2010; Erlach ve ark., 2012; Lu ve Berge, 2014; Gao ve ark., 2016; Nakason ve ark., 2017). Bu sonuçlar devam etmekte olan polimerizasyon reaksiyonu ile açıklanabilmektedir (Funke ve Ziegler, 2010).

Fakat bu sonuçların aksine bekletme süresinin hidrokömür karbon içeriğini azalttığı (Mumme ve ark., 2011; Zhang ve ark.,2014), bazı çalışmalarda ise neredeyse hiç

etkisi olmadığı (Heilmann ve ark., 2010; Berge ve ark.,2011) sonuçları da literatürde yer almaktadır.

Araştırmalardan anlaşılacağı üzere hidrokömür oluşumunda bekletme süresinin etkisini incelemek daha yüksek enerjili hidrokömür elde edebilmek için önemli olacaktır.

### **5.3.3. Katı yükü**

Katı yük, biyokütlenin suya oranı şeklinde tanımlanmaktadır. Su oranındaki artış hammadde nem içeriğini yükselterek karbonizasyon işlem verimliliğini ve hidrokömür özelliklerini etkiler (Basso,2016; Missaoui, 2017). Yüksek nem içerikli biyokütlenin sıvı fazı yüksek karbon kaybı ile sonuçlandığı gözlemlenmiştir. Sıvı üründeki karbon kaybı hidrokömür verimini düşürürken yüksek KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) içeren sıvı ürün sorunu meydana getirecektir (Libra ve ark., 2011). Sıvı fazda monomer konsantrasyonunun yükselmesi polimerizasyon mekanizmasının erken başlamasına sebep olur (Venderbosch ve Sander, 2000; Funke ve ark., 2010). Buda bekletme süresini olumlu yönde etkilemektedir.

### **5.3.4. Basınç**

Hidrotermal karbonizasyon reaktöründe basınç kendiliğinden oluşur ve ısıtma sırasında otomatik olarak artış gösterir. Ayarlanan sıcaklığa erişildiğinde basınç tepe noktasını verir. Bekletme süresinde, sıcaklık sabit olmasına rağmen, gaz oluşumu nedeniyle basınç artar, gazlar sürecin tamamı boyunca oluşur. Bu sebeple basınç sürecin dolaylı bir parametresi olarak düşünülmektedir.

Reaksiyon basıncının, Le Chatelier ilkesine göre bir HTK sürecinin dengesini sağladığı düşünülmektedir. Karbonizasyon işlemi sırasında meydana gelen reaksiyonların artan basınç değerlerinde zayıfladığı bulunmuştur. Biyokütleden ayrılabilen maddelerin çözünme işleminin yüksek basınçlarda daha da kolaylaştığı sonuçlarına varılmıştır (Hashaikeh ve ark., 2007).

### 5.3.5. pH

Hidrotermal karbonizasyon işlemi sırasında asetik, formik, levulinik ve laktik asitler gibi çeşitli asidik bileşiklerin oluşması nedeniyle pH genellikle düşer. Asidik koşulların biyokütlenin hidrolizini kolaylaştırdığı bilinmekle beraber hidroliz sonucu oluşan yan ürünler katalizör olarak işlev görebilir (Kuster, 1990; Sevilla ve Fuertes, 2009; Boateng, 2015; Basso, 2016).

### 5.4. Hidrotermal Karbonizasyon Sonrası Oluşan Ürünler

HTK işleminden sonra öncelikle hidrokömür denilen karbonca zengin katı ürün, çözülmüş organik bileşikler içeren sıvı ürün ve ağırlıklı olarak karbon dioksitten oluşan gaz ürün olmak üzere 3 çeşit ürün ortaya çıkmaktadır. Tablo 5.2.'de ağırlık bazında yüzde dağılımları sunulmuştur.

Tablo 5.2. Karbonizasyon işlemi sonrasında ürün dağılımı (Libra ve ark., 2011)

Ürün Dağılımı	HTK
Reaksiyon koşulları	180-250°C; 1-12 saat
Katı (% ağırlıkça)	50-80
Sıvı (% ağırlıkça)	5-20
Gaz (% ağırlıkça)	2-5

#### 5.4.1. Katı ürün

HTK prosesinin ana ürünü, yüksek kalorifik değeri (21,1-30,6 MJ/kg) ile bilinen 'hidrokömür' adı verilen linyit benzeri bir malzeme olan karbon içeriği yüksek (%55-74 karbon) bir katıdır. HTK işlemi sonrasında sıvıdan filtrasyon işlemi ile ayrılmaktadır (Funke ve ark., 2010; Missaoui ve ark., 2017). Karbonizasyon işlemi sonrasında oluşan hidrokömür, ilk baştaki biyokütleyle oranla daha yüksek karbon oranı ve daha düşük H/C ile O/C oranı içermektedir. Bunun sebebi hidrotermal karbonizasyon işlemi sırasında gerçekleşen dehidrasyon ve dekarboksilasyon mekanizmalarıdır. HTK işlemi sonrasında oluşan katı hammaddeye kıyasla daha az

su oranı içerdiği için susuzlaştırma işlemleri daha kolay gerçekleşmektedir. Bütün bunlar göz önünde bulundurulduğunda biyokütle örneklerinin HTK prosesi ile ekonomik değeri daha yüksek ürünlere dönüştürülebileceği ortaya çıkmaktadır.

#### **5.4.1.1. Katı ürünün kullanım alanları**

HTK sonrası ortaya çıkan yüksek enerji içeriğine sahip katı ürün alternatif yakıt kaynağı olarak çimento ve çelik fabrikalarında, enerji santrallerinde ve yakma tesislerinde kullanılabilir. HTK sonrası ortaya çıkan yüksek enerji içeriğine sahip katı ürün alternatif yakıt kaynağı olarak çimento ve çelik fabrikalarında, enerji santrallerinde ve yakma tesislerinde kullanılabilir.

Hidrokömür; kimyasal özellikleri, fiziksel özellikleri ve yüksek karbon içeriğinden dolayı toprak düzenleyici olarak kullanılabilir. Toprağın kation değişim kapasitesini artırarak solucan varlığını artırır. Solucan sayısının artmasıyla toprağın havalanmasında artmış olur. Aynı zamanda kömürün yüksek gözenekli yapısından dolayı geniş bir alana sahip olması toprağın su tutma kapasitesini de artırır. Böylece toprağın verimliliği artmış olur (Liang ve ark., 2006; Libra ve ark., 2011; Danso-Boateng, 2015).

HTK prosesinde kullanılan biyokütle örnekleri oluşumları sırasında atmosferdeki CO<sub>2</sub>'i kullanırlar. Karbonizasyon işleminde biyokütlenin ayrışması sırasında CO<sub>2</sub> salınımı gerçekleşir (Titirici ve ark., 2007). Karbonun bir kısmı da katıya geçmektedir. Oluşan hidrokömür toprağa uygulandığında, içerisindeki karbon oranı aromatik yapıdan dolayı uzun yıllar stabil kalabilmektedir. Böylelikle toprağa verilen hidrokömür içerisindeki karbon atmosferdeki karbondioksit çevrimine kaynak oluşturmuş olur.

Hidrotermal karbonizasyon konusunda yapılan bazı çalışmalarda ise farklı biyokütle örneklerinin bu işlem ile nanoyapılı karbonlu materyal üretimi için de kullanılabilirliği sonucuna varmışlardır (Titirici ve ark., 2007).

### 5.4.2. Sıvı ürün

Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu sırasında oluşan süspansiyondan kömürün filtrasyon yoluyla ayrılmasıyla geriye sıvı kısım kalır. Bu işlem sırasında oluşan H<sub>2</sub>O miktarının CO<sub>2</sub> miktarından oldukça yüksek olduğu örnek çalışmalarda belirtilmiştir. Kullanılan su hem reaktan hem de çözücü olarak kullanılmış olur. Sıvı üründe fazla miktarda inorganik madde ve organik maddeler bulunmaktadır. Bunlardan birçoğu değerli kimyasalları oluşturur (Funke ve Ziegler, 2010; Reza 2011). Literatürde karbon içeriği yüksek proses suyunun anaerobik arıtım yöntemiyle biyogaz üretimi üzerine başarılı çalışmalar yer almaktadır (Libra ve ark., 2011; Mumme ve ark., 2011; Oliveira ve ark., 2013; Wirth ve Mumme, 2013).

#### 5.4.2.1. Sıvı ürünün kullanım alanları

HTK proses suyu azot, fosfor ve hammaddede bulunan diğer mineralleri de içerdiğinden (Glasner ve ark., 2011) gerekli geri kazanım çalışmaları ile sıvı gübre olarak kullanılabilirliği araştırılmaktadır.

Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonunda atık su karışımları hazırlanırken distile su yerine bir önceki karbonizasyon işlemindeki proses suyunun kullanımını biyogaz verimini artırabilmektedir (Wirth ve ark., 2012).

### 5.4.3. Gaz ürün

Hidrotermal karbonizasyon sırasında oluşan gazın büyük çoğunluğu CO<sub>2</sub>'dir. Bunun yanında az oranlarda CO, CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> oluşmaktadır (Funke ve Ziegler, 2010). Literatürde incelenen örnek çalışmalarda artan reaksiyon sıcaklıklarında oluşan gaz miktarının arttığı sonucuna varılmıştır (Basso, 2016; Niemann ve Michael, 2017).

## **BÖLÜM 6. YAŞAM DÖNGÜ ANALİZİ**

### **6.1. Yaşam Döngü Analizi Nedir?**

Son dönemlerde çevresel konularda toplumsal duyarlılığın artmasıyla birlikte, proje uygulamalarında verilen tüm kararların çevresel boyutu daha da önem kazanmıştır. Çevre duyarlılığının artmasıyla paralel olarak teknoloji ve yaşam düzeylerindeki gelişmeler sonucunda her tür projenin topluma maliyeti, performansı gibi parametrelerin yanı sıra doğal kaynakların kullanımı ve küresel çevre sorunlarına yol açma olasılığı gibi bileşenler de karar verme süreçlerinde etkili hale gelmiştir. Yaşam döngü analizi yaklaşımı hakkında ilk çalışmalar 1960'ların sonuna doğru yapılmış ve 1990'lı yıllardan beri karmaşık sistemlerde gittikçe daha çok tercih edilen ve sürekli geliştirilen, yenilenen bir yöntem haline gelmiştir. 1996 yılında Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO) ISO 14040 Çevre Yönetimi-Hayat Boyu Değerlendirme İlkeler ve Çerçeve ve ISO 14044 Çevre Yönetimi-Hayat Boyu Değerlendirme-Gerekler ve Kılavuz isimli standartları yayımlamış ve YDA çalışmalarında uygulanacak adımları belirlemiştir (Taşkın, 2013; Bayrak, 2014; Tangüler ve ark., 2015; Erses Yay, 2017; Mammadov ve Cılız, 2017).

Yaşam döngü analizi; bir ürünün, hizmetin veya sistemin yaşam döngüsü boyunca çevresel etkileri ve kaynaklarını değerlendiren bir araçtır. YDA beşikten mezara yani hammadde temini aşamasından başlayarak imalat, kullanım, geri dönüşüm ve nihai bertaraf gibi süreçleri içine alarak kullanıcılar tarafından değerlendirilmesini sağlayan faydalı bir yöntemdir. Bu süreçler boyunca enerji, malzeme ve çevresel etkilerin miktarını belirlemede ve karar alma mekanizmalarında kullanılmaktadır (Taşkın, 2013; Banavente ve ark., 2017; Irbaş, 2018).

## **6.2. Yaşam Döngü Analizi'nin Aşamaları**

YDD çalışmaları ISO 14040 ve 14044 standartlarına göre yürütülür. YDD'ler dört adımdan oluşur:

- 1) Amaç ve Kapsam
- 2) Envanter Analizi
- 3) Etki Değerlendirmesi
- 4) Yorumlama

### **6.2.1. Amaç ve kapsam tanımı**

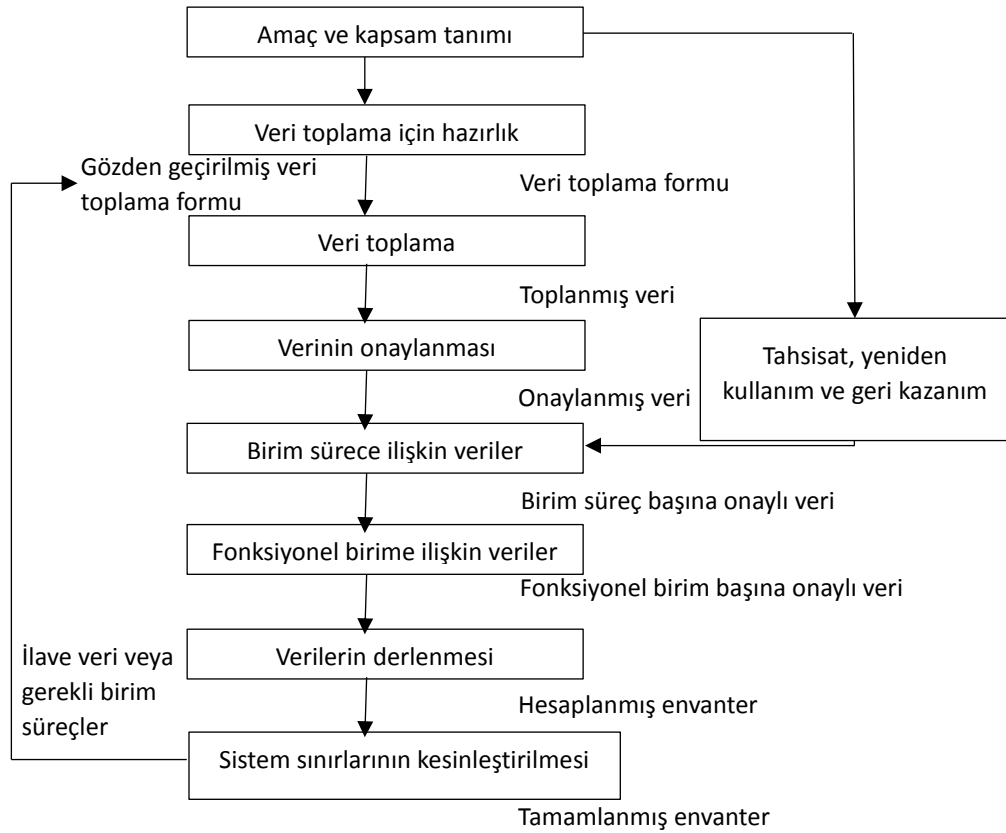
Yaşam döngü analizinin ilk aşaması olan bu bölümde yapılan çalışmanın amacı ve kapsamı açıkça belirtilmelidir. Amaç tanımında genellikle çalışmanın yapılma nedeniyle çalışma sonunda ulaşılmak istenen hedefler ve analizin sunulacağı hedef kitle verilmedir. Çalışmanın kapsamı amaca yönelik olmalı ve tanımında; süreç sisteminin sınırları (üretim, dağıtım, atık bertarafı), fonksiyonel birim, varsayımlar ve sınırlamalar belirtilmelidir. Aynı zamanda kapsam, çalışmanın hedefini desteklemelidir (Çokaygil, 2005; Gündüz Balpetek ve ark., 2012; Taşkın, 2013; Bayrak, 2014; Banavente ve ark., 2017; Irbaş, 2018).

### **6.2.2. Envanter analizi**

Envanter analizi, sistemin tamamında gerekli olan verilerin toplanmasını, sistem sınırlarının incelenmesini, verilerin geçerliliğini ve hesaplamaları içermektedir. Yaşam döngü analizi ileri/geri beslemeli ve tekrarlı bir süreç olduğu için envanter analizinde elde edilen veriler sonucunda sistem sınırları, çalışmanın amaç ve kapsamı da değişebilmektedir (Çokaygil, 2005; Gündüz Balpetek ve ark., 2012; Taşkın, 2013). Bu nedenle toplanan verilerin doğruluğu çalışma açısından önem arz etmektedir.



Şekil 6.1.'de ISO 14040'a göre yaşam döngü envanterinin oluşturulma aşamaları görülmektedir.



Şekil 6.1. Yaşam döngü envanter analizi adımları (TS 14044, 2007)

Sistemin tamamında veriler toplandıktan sonra ürün sisteminin YDE tablosu oluşturulur. Enerji, malzeme girdileri ile ürün, yan ürün, atık, havaya, suya ve toprağa olan emisyon çıktıları toplanarak yaşam döngü analizi programına kaydedilir (Çokaygil, 2005; Gündüz Balpetek ve ark., 2012; Taşkın, 2013; Bayrak, 2014).

### 6.2.3. Etki değerlendirmesi

Etki değerlendirmesi yaşam döngü analizinin üçüncü aşaması olup envanter analizi sonucu toplanan verilerin, potansiyel çevre etkilerinin değerlendirilmesine ilişkin esasları içermektedir (Gündüz Balpetek ve ark., 2012). Bu esaslar doğrultusunda yaşam döngü analizinin son kısmı olan yorum safhası için bilgiler oluşturulur. Etki değerlendirmesi sonucunda elde edilen verilerden çalışmanın amaç ve kapsamının

gerçekleşip gerçekleşemeyeceği değerlendirilir, amaç ve kapsam bu doğrultuda gözden geçirilir (Irbaş, 2018).

Yaşam döngüsü etki analizinin aşamaları yedi bölümde oluşmaktadır. Bunlar;

- 1) Etki kategorilerinin seçilmesi ve tanımlanması
- 2) Sınıflandırma
- 3) Karakterizasyon
- 4) Normalizasyon
- 5) Gruplandırma
- 6) Ağırlıklandırma
- 7) YDEA sonuçlarını değerlendirme ve raporlandırma.

ISO (Uluslararası Standardizasyon Kurumu), etki analizi için Yaşam Döngüsü Etki Analizi ISO 14002 adlı bir standart geliştirerek (1998) YDEA'nın zorunlu olan ilk üç aşamasını şu şekilde açıklamıştır: etki kategori seçimi, sınıflandırma ve karakterizasyon. ISO standardında bu üçüne ek olarak veri değerlendirme aşaması zorunlu kılınarak diğer aşamalar opsiyonel olarak bırakılmıştır.

#### **6.2.3.1. Kategori seçimi ve tanımlanması**

Etki değerlendirmesi yapılırken ilk aşamada meydana çıkan çevresel etkilerinin hangi kategoride yer alacağı belirlenmektedir. Kategorilerin seçimi, çalışmanın amaç ve kapsamıyla tutarlı olmalıdır. Etki kategorisinin seçiminde ele alınan ürün veya ürün sisteminden kaynaklanacak olan etkilerin tanımlanmasına dikkat edilmelidir. Ele alınan etki kategorileri; abiyotik kaynaklar, biyotik kaynaklar, kaynak tüketimi, iklim değişikliği, küresel ısınma, partikül madde, insanlar üzerinde toksikolojik etkiler, fotokimyasal oksidasyon oluşumu, asidifikasyon ve ötrofikasyondur (Bayrak, 2014; Çokaygıl, 2015; Demirel ve ark., 2018).

### 6.2.3.2. Sınıflandırma

Yaşam döngüsü etki analizinin ikinci aşamasında envanter girdi ve çıktı verilerinin sınıflandırılması yer almaktadır. Bu sınıflandırmada, envanter girdi ve çıktıları çalışma amacına uygun olarak seçilen etki kategorilerine ayrılır. Kategorilerin ayrılması, yaşam döngüsü etki değerlendirmesinin en basit seviyesi olup envanter girdi ve çıktı verileriyle ilgili konuların belirlenmesinde kullanılır.

Yaşam döngü analizinin envanter aşamasının sonuçları birden fazla emisyon içermektedir. Etki kategorisi seçimi yapıldıktan sonra sonuçlar birden fazla etki kategorisine katkıda bulunuyorsa bu aşamada sınıflandırma aşamasından yararlanır. Örneğin, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub>'ın her ikisi de "Küresel Isınma Potansiyeli" etki kategorisine atanırken, NO<sub>x</sub> emisyonları hem "Ötrofikasyon" hem de "Asidifikasyon" etki kategorilerine katkı yapacak şekilde sınıflandırılır. Diğer taraftan SO<sub>2</sub> "İnsan Sağlığı" ve "Asidifikasyon" etki kategorilerine paylaştırılır (Bayrak, 2014; Çokaygıl, 2015; Demirel ve ark., 2018).

### 6.2.3.3 Karakterizasyon

Yaşam döngüsü etki analizinin üçüncü aşaması olarak karakterizasyon; incelenen sisteminin çevresel etkilerini ortak birimde ifade edebilmek için envanter girdi ve çıktı verilerinin ilgili kategoriye sayısallaştırılmış şekilde modellenmesidir. Her bir emisyonun hangi etki kategorisine katkıda bulunduğu belirlendikten sonra, katkı düzeyi karakterizasyon faktörleri kullanılarak belirlenir. Karakterizasyon faktörlerini CML veya TRACI gibi etki kategorisi yöntemleri içermektedir. YDE'nin sonuçları karakterizasyon faktörleri kullanılarak referans birimlere dönüştürülür. Her bir emisyonun kendi karakterizasyon faktörü bulunmaktadır. Örneğin, CML metoduna göre metan gazının karakterizasyon faktörü 25'tir. Yani CML'ye göre 100 yıllık bir zaman dilimini dikkate alacak olursak metanın küresel ısınma potansiyeline olan katkısı CO<sub>2</sub>'in katkısına göre 25 kat daha fazladır (Bayrak, 2014; Çokaygıl, 2015; Demirel ve ark., 2018).

#### **6.2.3.4. Normalizasyon**

Normalizasyon, bu aşamadaki etki göstergelerinin seçilen bir referans değerine bölünmesiyle elde edilen birimsiz etki değeridir. Bu şekilde etki göstergelerinin farklı etki kategorileri arasında karşılaştırma yapılabilmesi sağlanmış olur. Normalize edilmiş veriler sadece bir etki kategorisi için karşılaştırılabilmektedir. Örneğin asidifikasyon etki kategorisine ait sonuçlar sucul yaşam toksisite etki kategorisi ile doğrudan karşılaştırma yapılamamaktadır. Çünkü karakterizasyon faktörleri farklı bilimsel metotlar kullanılarak hesaplandığı için uygun referans değer seçimi gerekebilir (Bayrak, 2014; Çokaygıl, 2015; Demirel ve ark., 2018).

#### **6.2.3.5. Gruplandırma**

Gruplandırma basamağında, toplanan veriler çevresel etkilerine göre etki kategorilerinde belirli alanlar için daha iyi yorumlanabilmek üzere birden fazla başlık altında gruplandırılır. Aynı veriler farklı çevresel etkiler ortaya çıkarabilmektedir ve böyle durumlarda veri her iki etki gurubunda da yer almaktadır (Çokaygıl, 2015; Demirel ve ark., 2018).

YDEA sınıflandırılması için iki yöntemi mevcuttur (ISO, 1998). Göstergelerin özelliklerine (hava, su emisyonları vb.) veya lokasyonlarına (yerel, bölgesel, küresel) göre gruplandırılması ve göstergelerin öncelik sistemine (düşük, orta veya yüksek öncelikli) göre gruplandırılmasıdır (ISO, 1998).

#### **6.2.3.6. Ağırlıklandırma (Değerlendirme)**

Değerlendirme ilgili aşamada, farklı etki kategorilerini, önem sırasına göre sıralamak, ağırlıklandırmak ve gruplandırmaktır. Örnek olarak aynı miktar hava kirleticisi, hava kalitesinin daha düşük olduğu bir bölgede, daha yüksek olduğu bir bölgeye göre daha fazla tehlike içerebilir. Değerlendirme, standart bir bilimsel süreç olmadığından, kullanılan ağırlıklandırma metodunun anlaşılır biçimde açıklanması

ve raporlanmasına dikkat edilmelidir (Çokaygıl, 2015; Demirer, 2017; Demirel ve ark., 2018).

Ağırlıklandırma, üç ana bakış açısı;

- Politikalara, hedef ve amaçlara, kişisel veya grup fikirlerine dayanarak bir işletmenin veya paydaş grubunun önceliklerini açıklamak,
- Prosesin görülebilir, dökümanite edilebilir ve rapor edilebilir olduğunu garantilemek,
- Bu konularla ilgili bilgiye dayanan sonuçların önemini belirtmek için ele alınmaktadır (EEA 1997).

#### **6.2.3.7. YDEA sonuçlarını değerlendirme ve raporlandırma**

Etki değerlendirmesinin son aşamasında seçilen her bir kategori için etki potansiyelleri hesaplanarak sonuçların doğruluğu belli bir kanıta dayandırılmalıdır. Verilerin doğruluğu, yaşam döngü analizinin amaç ve kapsam bölümüyle uyumlu olmalıdır. Etki analiz sonuçları raporlanırken analizlerde kullanılan metot ayrıntılı olarak açıklanmalı, çalışılan sistemin sınırları açıkça belirtilmelidir. YDEA içerisinde yapılan tüm varsayımlar ve sadeleştirmelerde rapora eklenmelidir (Çokaygıl, 2015; Demirer, 2017).

#### **6.2.4. Yorumlama**

Yorumlama, envanter analizi ve etki değerlendirmesi aşamalarından elde edilen veriler kapsamında değerlendirmelerin yapıldığı bölümdür. ISO tarafından yorumlama aşamasının amacı; elde edilen bulguların değerlendirilmesi, sonuçların belirlenmesi, kısıtların tanımlanması, önerilerin yapılması ve YDA çalışması sonuçlarının şeffaf bir biçimde raporlanması şeklinde tanımlanmıştır (ISO 2000).

Bu amaç doğrultusunda ilk olarak önemli çevresel konuların belirlenmesi yapılır. Daha sonra bütünsellik, hassasiyet ve tutarlılık kapsamında sonuçlar değerlendirilip sonuçların hedef ve kapsam tanımındaki gereksinimlerle uyumluluğu kontrol

edilmelidir. Eğer bu işlemler sağlanıyorsa sonuç olarak rapor yazılabilir, sağlanmıyorsa 1. ve 2. basamağa geri dönülmelidir. Bu süreç 3. basamak sağlanıncaya kadar tekrarlanmalıdır.

### 6.3. Yaşam Döngü Analizi Metotları

Yaşam döngü analizini gerçekleştirmek amacıyla ISO 14040 standardında tanımlanan yöntem esas alınarak sürekli yöntemler ve araçlar geliştirilmektedir. Araçlar kendi içerisinde farklı olarak kullanıcı ara yüzleri, etki kategori sınıflandırmaları ve veri tabanlarını içermektedirler. Bu araçlar, üç düzeyde ele alınmaktadır. Düzey 1 de ürün karşılaştırması ve veritabanları ile yaşam döngüsü analizi yapabilen araçlar yer almaktadır. Düzey 2, yapı elemanı veya malzeme seçimine yönelik kararın destek araçları yer alırken Düzey 3'te ise tüm binayı değerlendiren ve sertifikalandıran araçlar yer alır (Günaydın, 2011). Düzey 1, Düzey 2 ve Düzey 3 araçları Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Yaşam döngüsü değerlendirmesi için kullanılan hesaplama araçları (Günaydın, 2011)

Düzey	Program	Ülke
1	GaBi	Almanya
	SimaPro	Hollanda
	TEAM	Fransa
	BEAT	Danimarka
	Ecoinvent	İsviçre
2	BEES	ABD
	MIPS	Almanya
	TWIN	Hollanda
	Athena	Kanada
	Envest	İngiltere
	EcoQuantum	Hollanda
3	LISA	Avustralya
	LEED	ABD
	BREAM	İngiltere
	SBTool	Kanada
	CASBEE	Japonya
	DGNB	Almanya
	Green Star	Avustralya
	SEDA	Avustralya

### 6.3.1. GABI Education yazılımı

GABI Education yazılımı Almanya merkezli Stuttgart Üniversitesiyle PE International firması tarafından 1992 yılında geliştirilerek ürün veya süreçlerin yaşam döngü değerlendirmesiyle sürdürülebilirlik kapsamında incelenmesini ve seçilen değerlendirme yöntemine göre çevresel etki kategorileri değerlerinin belirlenmesini sağlayan bir yazılımdır. Gabi; diğer endüstri ürünlerinin yanı sıra yapı malzemelerini ve sistemlerini yaşam döngüsü değerlendirme sistemiyle modellemektedir. Kullanıcılar tarafından yapı malzemelerinin süreçleri için, hammadde ve enerji akışlarını içeren modeller oluşturulabilmektedir. Veri tabanı sekiz yüz farklı enerji ve hammadde akışını içermekte olup her bir akış, hiyerarşik bir sistemi geliştirmesi için kullanıcıya izin veren bir akış grubu oluşturmayı sağlar. Geniş bir veri tabanına sahip bu model, birçok değerlendirme yöntemi ve çevresel ürün raporlarının hazırlanması için kullanılan bir araçtır (Günaydın, 2011; Bayrak, 2014).

### 6.3.2. SimaPro yazılımı

System for Integrated Environmental Assessment of Products (SimaPro) yazılımı; 1990 yılında PRe Consultant tarafından geliştirilmiştir. Hollanda kökenli olan SimaPro, ürünlerin bütüncül bir çevresel değerlendirmesini yapan bir yazılımdır. Karbon ayak izi hesaplamasında, ürün tasarımı ve eko-tasarım, çevresel ürün beyanları, ürün veya hizmetlerin çevresel etkileri, çevresel raporlama, temel performans göstergelerinin belirlenmesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Program içerisinde çeşitli etki kategorilerini ve veri tabanlarını kullanır. Analiz, tüm yaşam döngüsünü içerdiği gibi, kullanım ömrünün sona ermesinden sonraki (söküm ve geri dönüşüm) aşamaları da için de senaryolar içermektedir. Analiz sonrası sonuçları hem metin ve hem de grafik olarak vermektedir. Analizler; sera gazı etkisi, enerji, hava, ozon tükenimi, katı atık gibi etki kategorilerini içerirken süreçler; zaman ve tedarik zinciriyle birbirine bağlanarak akış şemaları oluşturulmaktadır. Yazılım; kullanıcılara bu akıştaki zayıf noktaları gösterir (Guggemos, 2003; Günaydın, 2011).

## **BÖLÜM 7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI**

### **7.1. Hidrotermal Karbonizasyon Çalışmaları**

Hidrotermal karbonizasyon konusunda literatürde daha önceden yapılmış çalışmalar incelendiğinde;

Nakason ve arkadaşları (2017) hindistan cevizi kabuğu ve pirinç kabuğuna çeşitli işlem sıcaklıklarında (140-200°C) ve farklı bekletme sürelerinde (1-4 saat) hidrotermal karbonizasyon işlemi uygulamışlardır. İşlem sıcaklığının 140°C'den 200°C'ye yükselmesi ile hindistan cevizi kabuğu ve pirinç kabuğunun hidrokömür verimi sırasıyla %77,1'den %67,8'e ve %86,7'den %69,0'a kadar önemli bir düşüş ile sonuçlanırken, bekletme süresindeki 1 ila 4 saatlik artışında hidrokömür verimlerinde sırasıyla %70,9'dan %67,8'e, %70,1'den %69,0'a hafif bir düşüş gözlenmiştir. Ayrıca, 200°C 4 saatlik HTK sonucunda hindistan cevizinin ısı değeri hammadde haline göre %25,1'lik artış gösterirken pirinç kabuğunun ısı değeri %16,7 artmıştır. Literatürde sıcaklık ve bekletme süresi artışının hidrokömür verimini düşürdüğüne yönelik benzer birçok çalışma bulunmaktadır (Mumme vd., 2011; Funke ve ark., 2013; Malatak ve Dlabaja, 2015; Gao ve ark., 2016; Paneque ve ark., 2017).

Basso 2016 yılında yaptığı çalışmasında farklı biyokütle çeşitleri için sıcaklık ve bekletme süresinin etkisini incelemiştir. Üzüm posası için 180°C reaksiyon sıcaklığında 0,5-8 saat bekletme süresinde hidrokömür ısı değeri 21,51 MJ/kg'dan 23,52 MJ/kg artarken 250°C'de 0,5-8 saat arasındaki bekletme sürelerinde ısı değeri 23,24 MJ/kg'dan 26,19 MJ/kg'a çıkmıştır. Sonuç olarak bekletme süresi ve reaksiyon sıcaklığının ısı değerleri üzerinde olumlu bir etkisi vardır. Basso bir başka HTK çalışmasında belediye katı atıklarını incelemiş, artan bekletme süreleri ve sıcaklıklarda hidrokömürün karbon içeriğinin arttığını bulmuştur.



Zhai ve arkadaşları (2016) anaerobik çürütülmüş çamurun farklı biyokütle (talaş, mısır sapı, mısır koçanı) türleri ile karıştırarak çeşitli sıcaklıklarda (220-300°C) hidrotermal karbonizasyonunu incelemiş ve en yüksek enerji verimini yüksek sıcaklık değerinde mısır koçanı ile yaptığı çalışmada elde etmiştir. Benzer bir sonuç olarak Fakkaew ve arkadaşları (2015) arıtma çamuruna uyguladığı karbonizasyon işleminde sıcaklığın artışıyla enerji veriminin yükseldiğini fakat bekletme süresinin artışı ile de enerji değerlerinin düştüğü sonucuna varmışlardır.

Zhang ve arkadaşları (2014) kanalizasyon çamurunun hidrotermal karbonizasyonunda artan bekletme ve sıcaklık süreleri ile karbon oranında düşük bir miktar artış gözlemlemişlerdir. Bu çalışmanın aksine Danso-Boateng ve arkadaşları (2015) ise 140-200°C arası sıcaklıklarda ve 120-240 dk arası bekletme sürelerinde yaptıkları çalışmalar sonucunda artan sıcaklık, bekletme sürelerinde karbon miktarlarında %50 den fazla artış yaşandığını raporlamışlardır.

Reza 2011 yılında yaptığı çalışmasında, lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonunu araştırmıştır. Lignoselülozik biyokütle olarak loblly çamını seçerek 200-230-260°C reaksiyon sıcaklıklarında farklı bekletme sürelerinde çalışmıştır. 5 dk bekletme süresi için; kütle verimleri ile sıcaklık artışı sırasıyla %64, %58 ve %54'e düşerken, oluşan hidrokömürün ısıl değerleri sıcaklık artışı ile 21,91-23,44-26,16 MJ/kg şeklinde artış göstermiştir.

Hoekman ve arkadaşları (2011) biyokütle olarak ormansal atıkları kullanarak 380°C'de HTK işlemi uygulamışlardır. Deney sonrası elde edilen hidrokömürün hammaddeye göre daha yüksek ısıl değere sahip olduğunu, sıcaklık ve deney süresinin artmasıyla hidrokömür ısıl değerinin arttığını gözlemlemişlerdir. Hoekman ve arkadaşlarının (2012) yapmış olduğu diğer bir araştırmada ise odunsu (ardıç, Loblolly çamı) ve otsu (şeker kamışı, pirinç kabuğu, mısır silajı) biyokütle örnekleri için bekletme süresi (30 dakika) sabit tutularak 175-295°C arası sıcaklıklarda HTK işlemi uygulanmıştır. Artan sıcaklıklarda oluşan katı ürünlerin kütlelerinin azaldığını enerji yoğunluklarının ise arttığını bulmuşlardır. 255°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda odunsu hammaddelerden üretilen hidrokömürlerin alt bitümlü kömürle

karşılaştırılabilir (28-30 MJ/kg) enerji değerlerindeyken otsu bitkilerden üretilen hidrokömürlerin enerji içeriklerinin daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Enerji değerlerindeki artışla bağlantılı olarak işlem sırasında artan sıcaklıklarla, tüm numunelerin atomik O/C oranı, ham hammaddeye göre azalmıştır. Sonuç olarak HTK'nın 255°C'den yüksek işlem sıcaklıklarında, otsu hammaddelerin yaklaşık %60'lık bir enerji verimine sahip hidrokömürler ürettiğini, odunsu hammaddelerin ise yaklaşık %70 daha yüksek bir enerji verimi sağladığını raporlamışlardır. Literatürde benzer sonuçlar elde eden bir çok araştırma bulunmaktadır (Inoue ve ark., 2002; Thomsen ve ark., 2008; Yan ve ark., 2010).

Roman ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada biyokütle olarak ayçiçeği sapı ve ceviz kabuğu kullanılmıştır. Biyokütle örnekleri 190°C ve 230°C sıcaklıklarda, 20 ve 45 saat süreyle hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemler sonrasında oluşan biyokömürlerin ısı değerleri ile hidrokömür verimleri incelendiğinde sıcaklık ve biyokütle/su oranının etken değişkenler olduğu, deney süresinin ise etkili bir değişken olmadığı sonucuna varmışlardır.

Ghanim ve arkadaşları (2016) kümes hayvanları atıklarının 150-300°C sıcaklıklarda 30-120-480 dk bekletme sürelerinde hidrotermal karbonizasyonlarını incelemiş ve sıcaklığın hidrokömürün ısı değerinde önemli bir etki arz ederken, bekletme süresinin etkisinin az olduğu sonucuna varmışlardır. Ghanim ve arkadaşları (2017), kanatlı hayvan atıkları üzerine yaptığı bir başka çalışmada ise asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH) veya sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kullanarak pH'ın hidrokömür verimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. 250°C 2 saatlik reaksiyon sürelerinin sonucunda HTK'nın asitler (CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) varlığında hidrokömür verimini ve özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermişlerdir. Hidrokömürün karbon içeriği ve ısı değeri azalan pH ile artmıştır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> varlığında, kül içeriği önemli ölçüde azalırken, hidrokömür veriminin arttığı sonuçlarını elde etmişlerdir.

Oliveira ve arkadaşları (2013) mısır silajı, kanatlı hayvan gübresi, hayvan altlığı (saman ve gübre ile oluşan heterojen karışım), ormancılık atıkları, kuru saman gibi tarımsal artıkların hidrotermal karbonizasyonu üzerine çalışırken Guo ve arkadaşları

(2016) odun, mısır sapı, longan kabuğu ve üzüm posası; Seyedsadr ve arkadaşları (2018) arıtma çamuru, mısır ve arpa silajı; Xiao ve arkadaşları (2018) portakal kabuğu; Chen ve arkadaşları (2017, 2018) karpuz kabuğu, tatlı patates üzerinde çalışmış ve hidrotermal karbonizasyon alanında verimli sonuçlar elde etmişlerdir.

Missaoui ve arkadaşları (2017) proses parametrelerinin (bekleme süresi, sıcaklık ve biyokütle/su oranı) verim ve hidrokömür kalitesi üzerindeki etkilerini incelemiştir. 180-250°C sıcaklıklar arasında pirina üzerine çalışmış ve sıcaklık artışıyla oluşan hidrokömürün ısıl değerlerinde artış gözlemlemiştir. HTK yöntemi ile yaptığı farklı deneyler sonucunda maksimum enerji verimini, 215°C sıcaklık 30 dk bekleme süresi ve 1/6 biyokütle/su oranında %83 olarak elde etmiştir.

Smith ve arkadaşları (2016) gıda atıkları, ikincil kanalizasyon arıtma çamuru, belediye katı atığı, mikroalg, makroalg ve söğüt, meşe ağacı, Miscanthus içeren üç lignoselülozik biyokütle türleri üzerinde yaptığı HTK çalışmalarında daha yüksek lignin içeriği durumunda daha yüksek hidrokömür verimi olduğu sonucuna varmışlardır. Lignoselülozik malzemelerin hidrokömür enerji değerlerinin artan sıcaklıklarda yükseldiği sonucuna varmışlardır.

Benavente ve Fullana (2015) pirinanın 2 saat boyunca 225°C'de yüksek basınçlı bir reaktörde hidrotermal karbonizasyonunu gerçekleştirmiş ve girişe kıyasla hidrokömür ısıl değerinin %12 arttığı sonucuna varmıştır. Benzer şekilde literatürde pirina ile bir çok çalışma olmuştur (Aydınca, 2012; Poerschmann ve ark., 2013; Yumak, 2016; Benavente ve ark., 2017; Ouazzane ve ark., 2017).

Volpe ve Fiori (2017), 2 fazlı zeytinyağı çıkarma işleminden çıkan atık materyali üzerinde çalışmıştır. Sıcaklıkların 120°C ile 250°C arasında, biyokütle/su oranının %7'den %25'e kadar değişkenlik gösterdiği sabit bekleme süresinde (30 dakika) çalışmalar yürütmüştür. Proses sonrası oluşan hidrokömür enerji değerleri ve kütle verimlerinin 180-250°C sıcaklıklar arasında doğrusal olarak değiştiğini gözlemlemiştir. Artan biyokütle/su oranının ise hidrokömür enerji özelliklerini belirlemede önemli bir parametre olduğu sonucunu elde etmişlerdir.

Literatürde görüldüğü gibi hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile Dünya’da birçok çalışma yapılmıştır. Türkiye de yapılan ilk büyük çalışma ise Ankara Üniversitesi’nde Prof. Dr. Ali Sınağ tarafından 2007-2010 yılları arasında yapılan “Çeşitli biyokütlelerin piroliz ve hidrotermal işlemlerle değerli kimyasallara dönüşümünün incelenmesi” konulu TÜBİTAK 1001 projesidir. Proje kapsamında; odun talaşı, selüloz, bebek maması ve mısır model biyokütle olarak kullanılmış olup, seçilen biyokütlelerin hidrotermal karbonizasyonu ve pirolizi sonucunda oluşacak değerli kimyasallar tespit edilmeye çalışılmıştır. Ali Sınağ ve ark., deneysel aşamada sıcaklık, basınç, katalizör ve biyokütle türü gibi işletme parametrelerinin etkisini inceleyerek en yüksek verimi tespit etmeye çalışmış ve işlemler sırasında oluşan reaksiyonlardaki kimyasal mekanizmaların tespiti için de ayrıntılı çalışma yürütmüşlerdir.

Aydıncak ve arkadaşları (2012) tarafından yayımlanan benzer bir çalışmada model biyokütle olarak glikoz ve laktoz, gerçek biyokütle olarak fındıkkabuğu ve pirina, 180°C’de 4 saat bekletme süresinde hidrotermal karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen hidrokömürün yüzey özellikleri incelenerek element analizi ve ısıl değer hesapları yapılmış, biyokömürün H/C ve O/C oranlarının linyite oldukça benzer olduğu, ısıl değerlerin hammaddeye göre yüksek olduğu sonuçları elde edilmiştir.

Yakın zamanda yapılan bir diğer araştırma ise Ege Üniversitesi’nde Prof. Dr. Jale Yanık ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptığı “Sürdürülebilir Kaynak Olarak Biyokömür” başlıklı 114M001 nolu Tübitak projesidir. Biyokütle olarak, lignoselülozik bazlı (ayçiçek sapı ve cibre), hayvansal bazlı (tavuk gübresi) ve algal bazlı (deniz yosunu) seçilerek bu biyokütlelerden torrefikasyon yöntemi ile biyokömür ve hidrotermal karbonizasyon ile hidrokömür elde edilerek bunların yakıt ve toprak iyileştirici özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda hidrokömür ve biyokütlelerin verim ve özelliklerini etkileyen en önemli parametrenin sıcaklık olduğunu bulmuşlardır. Enerji verimleri incelendiğinde, HTK işlemi sonucu oluşan hidrokömür enerji verimliliği torrefikasyon işlemi sonucu üretilen biyokömüre oranla daha düşük çıkmıştır. Buna rağmen hidrotermal

karbonizasyon işleminde biyokütlenin kurutulmasına gerek olmaması enerji tüketimi açısından torrefikasyon işleminden daha uygun kabul edilmiştir. Hidrokömürlerin bitki büyümesi açısından istenen özellikleri barındırmasıyla” toprak iyileştirici olarak kullanılmasının mümkün olduğunu raporlamışlardır.

Ege Üniversitesi’nde yapılan bir diğer çalışmada zeytinyağı üretim atığı olan pirinanın iki farklı biyokütle dönüşüm yöntemiyle (hidrotermal karbonizasyon ve biyokömürleştirme) biyokömür ve hidrokömüre dönüşümü ve bu ürünlerin yapısal özelliklerinin karşılaştırılması araştırılmıştır. HTK denemeleri 180-200-220°C sıcaklıklarda 2, 3 ve 4 saat bekletme sürelerinde yapılmış ve pirinanın 20,34 MJ/kg olan üst ısı değerini karbonizasyon işlemi sonrasında 22,14-26,94 MJ/kg aralığına yükselterek başarılı sonuçlar elde etmişlerdir. Yüksek sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde bu O/C ve H/C oranlarının düştüğü ve linyite yakın değerlere ulaştığı görülmüştür. Biyokömürleştirme denemeleri 250, 275, 300 ve 350°C sıcaklıklarda 10, 20 ve 30 dakika bekletme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Biyokömür ısı değerlerinde 20,58-29,41 MJ/kg aralığında hammaddeye kıyasla önemli bir artış meydana gelmiştir. O/C ve H/C değerleri hidrokömür değerleri ile benzer sonuçlar vermiştir. Kül içerikleri incelendiğinde, hidrokömürün kül içeriğinin sıcaklıkla azaldığı biyokömürün kül içeriğinin ise sıcaklık ve reaksiyon süreleriyle doğru orantılı olarak arttığı sonuçları elde edilmiştir. Sonuç olarak benzer özellikler gösteren, enerji verimi, atomik O/C ve H/C oranları açısından benzer nitelikte olan katı yakıtların, hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile daha düşük sıcaklıklarda ve kurutma aşamasına gerek kalmadan üretilebileceği sonucuna varılmıştır (Gültekin, 2017).

## BÖLÜM 8. MATERYAL VE YÖNTEM

### 8.1. Materyal

#### 8.1.1. Hammadde

Deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan pirina, Bursa'da 150 ton/gün kapasiteli zeytin ambalajlanması ve 220 ton/gün zeytinyağı üretim yapan 3 fazlı dekantör sisteminden temin edilmiştir (Şekil 8.1.).



Şekil 8.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan pirina örneği

Deneysel aşama süresinde pirina 4°C buzdolabında muhafaza edilmiştir. Ham pirinanın karakteristiği belirlenmiş olup Tablo 8.1.'de verilmiştir.

Tablo 8.1. Pirina karakterizasyonu

Hammadde	Nem Muhtevası (%)	TUKM (%)	Kül (%)	Enerji Değeri (MJ/kg)
Pirina	39,58	97,18	2,82	20,73

Pirina 104°C'de ağırlık sabitlenene kadar etüvde kurutulduktan sonra toplam kütleli nem miktarı %39,576 olarak bulunmuştur. Sabit tartıma gelen pirina kül fırınında

550°C’de 120 dakika yakıldıktan sonra gerekli hesaplamalar yapılarak kütleli kül miktarı %2,82 olarak hesaplanmıştır.

Pirinanın üst ısıl değeri IKA C200 kalorimetre cihazında 20,733 MJ/kg olarak bulunmuştur. Elementel analiz değerleri Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı’nda LECO, CHNS-932 marka bir elementel analiz cihazı ile homojen ve az miktarda (~2mg) örnek kullanılarak ölçtürülmüştür (Tablo 8.2.).

Tablo 8.2. Pirininin elementel analiz değerleri

Bileşen	% (Ağırlıkça)
Karbon	48,30
Hidrojen	6,73
Azot	1,26
Oksijen	43,71
Kükürt	0

## 8.2. Yöntem

Ham pirininin termal dönüşüm sistemlerinden hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile hidrokömüre dönüştürme deneyleri yapılmıştır. HTK deneylerinde bekleme süresi, sıcaklık, atık/su oranları gibi proses parametrelerinin yakıt kalitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

### 8.2.1. Çalışmalarda kullanılan hidrotermal karbonizasyon reaktörü

Hidrotermal dönüşüm deneyleri, otojenik basınç altında 250 mL paslanmaz çelik otoklavında gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.2.).

Şekil 8.3., Şekil 8.4. ve Şekil 8.5.’te reaktörün alt ve üst reaktör kısımları ve bağlantı elamanları olan 6 adet vida, pul, somunları, sıcaklık sensörü (termokupl PT100) gösterilmiştir. Üst kapak ile alt numune koyulan teflon kabın koyulduğu kısmın sızdırmazlığının sağlanması amacıyla üst kapağın alt tarafında konik bir sıkışma yüzeyi tasarlanmıştır (Şekil 8.4. ve Şekil 8.5.). Bu konik yüzeyin sızdırmazlığının

tam sağlanması için alt ve üst kapağın vida ve somunlarının çevresel olarak homojen şekilde sıkılması gerekmektedir.



Şekil 8.2. PID kontrollü hidrotermal reaktör



Şekil 8.3. PT100 sıcaklık sensörü



Şekil 8.4. Çevresel üst konik yüzey



Şekil 8.5. Çevresel alt konik yüzey

Reaktör işletimi esnasında teflon kap içerisine numune hazırlanıp karıştırma işlemi manyetik olarak balık ile yapılmıştır. Hazırlanan numune reaktör içerisine yerleştirilmeden HTK öncesi karışımın ön analiz (pH, iletkenlik) ölçümleri yapılmıştır. Karışım reaktör içerisine yerleştirildikten sonra üst reaktör kapağı konik yüzeyleri örtüşecek biçimde kapatılmış ve üzerinde bulunan vidalar homojen bir



şekilde sıkılarak ısıtıcı üzerine yerleştirilmiştir. Daha sonra PID kontrol ünitesinden istenilen bekletme süresi ve sıcaklık ayarı yapılarak reaksiyon işlemi başlatılmıştır. Reaktör ayarlanan sıcaklık değerine kadar ısıtıldıktan sonra PID kontrol ünitesine girdiğimiz bekletme süresince sıcaklığı sabit tutulmakta ve süre sonunda sistem kendini otomatik olarak kapatmaktadır. Sistem kendini kapattıktan sonra reaktör fırın içerisinde alınıp oda sıcaklığına gelene kadar soğuması beklenilmiştir. Reaktör soğuduktan sonra oluşan gaz kapaktaki gaz toplama musluğundan (Şekil 8.6.) gaz toplama torbalarında toplanarak gaz hacmi ıslak gaz metre yardımı ile gaz kompozisyonu ise GC-TCD ile ölçülmüştür.



Şekil 8.6. HTK işlemi sonrası gaz ürünün toplanması

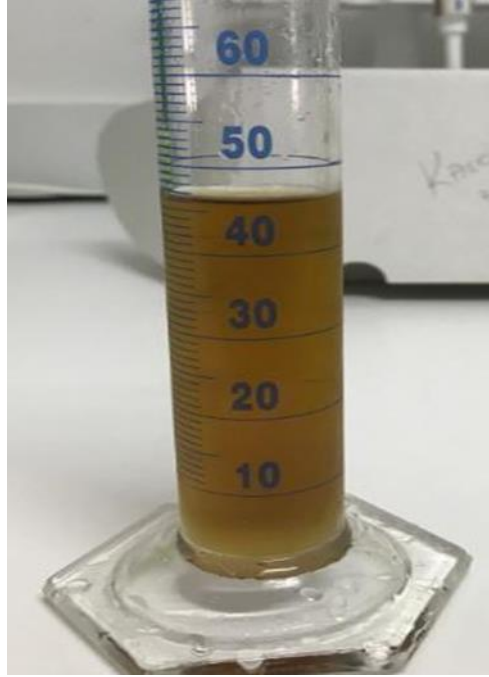
Gazı toplanan reaktör açılarak içinden karışımın bulunduğu teflon kap alınmıştır. Karışımın homojen olması için bir iki dakika karıştırılmış ve daha sonra HTK sonrası pH, iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonrasında karışım vakumlu süzme seti (Şekil 8.7.) yardımıyla katı (Şekil 8.8.) ve sıvı (Şekil 8.9.) olarak ayrılmıştır. Sonuç olarak HTK işlemi sonrasında katı, sıvı ve gaz ürün elde edilmiş ve gerekli analizler yapılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 8.7. Vakumlu süzme seti



Şekil 8.8. Katı ürün



Şekil 8.9. Proses suyu

### 8.2.2. İşletme parametreleri

Çalışma sırasında literatürden yola çıkarak hidrotermal karbonizasyonu etkileyen en önemli üç işletme parametresi; sıcaklık, bekletme süresi ve biyokütle/su oranı ele alınmıştır.

Hidrotermal karbonizasyon işlemi sırasında beş farklı sıcaklık (220, 240, 260, 280, 300°C) değeri, yedi farklı bekletme süresi (1, 2, 4, 8, 12, 16, 24 saat) ve iki farklı atık/su (%25-50) oranı ile farklı denemeler yapılmıştır.

### 8.2.3. Çalışmada kullanılan analitik yöntemler

#### 8.2.3.1. Nem muhtevası

Karbonizasyon işlemi sonrasında oluşan katı örneği, sabit tartıma getirilmiş cam numune kabında %0,2 duyarlılıkta bir miktar alınmıştır. Tartılan numune örneği 103°C'a ayarlanmış etüvde gece boyunca bekletilmiştir. Kuruma işlemi sonrasında etüvden alınan örnek desikatörde soğutularak tartım işlemi yapılmıştır. Nem miktarı yüzdesi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Nem (\%)} = [ (g_1 - g_2) / g_1 ] \times 100 \quad (8.1)$$

Burada;

$g_1$  = Numunenin başlangıç ağırlığı, (g)

$g_2$  = Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

Tablo 8.3. Atık karakterizasyonu, hidrotermal karbonizasyon prosesi ve oluşan ürünlerin izlenmesi esnasında kullanılacak analitik metodlar

Numune Türü	Parametre	Metot	Enstrüman	
Katı	Nem	Gravimetrik yöntem	Etüv	
	TKM, TUKM	2540-B-E Standart Metot	Etüv, Kül Fırını	
	Kalorifik Değer Elementel Analiz (C,H,O,N)		IKA C200 Elementel Analiz Cihazı	
Sıvı	pH	4500-H B Metot Elektrometrik (APHA, AWWA-WPCF-2012)	HACH HQ40d Multimetre	
	İletkenlik	2510 Metot Elektrometrik (APHA, AWWA-WPCF-2012)	HACH HQ40d Multimetre	
	Toplam Fosfor	Merck 14729 - (0,5 - 25,0 mg/L)	Merck Prove 100 Spektrofotometre	
	Fosfat	Merck 14729 - (1,5 - 76,7 mg/L)	Merck Prove 100 Spektrofotometre	
	Fenol	Merck 14551 - (0,10 - 2,50 mg/L)	Merck Prove 100 Spektrofotometre	
	KOİ		Merck 01797 -(5000 - 90000 mg/L)	Merck Prove 100 Spektrofotometre
				Merck 320 Spektroquant Termoreaktör

Tablo 8.3. (Devamı)

Numune Türü	Parametre	Metot	Enstrüman
Sıvı	TOK	Merck 14879 - (50 - 800 mg/L)	Merck Prove 100 Spektrofotometre
	Amonyak Azotu	Merck 14559 - (4,0 - 80,0 mg/L)	Merck 320 Spektroquant Termoreaktör Merck Prove 100 Spektrofotometre
	Nitrat (NO <sub>3</sub> )	Merck 14764 - (1,0 - 50,0 mg/L)	Merck 320 Spektroquant Termoreaktör Merck Prove 100 Spektrofotometre
	Nitrit (NO <sub>2</sub> )	Merck 00609 - (1,0 - 90,0 mg/L)	Merck Prove 100 Spektrofotometre
	Toplam Azot	Merck 14763 - (10,0 - 150,0 mg/L)	Merck Prove 100 Spektrofotometre
Gaz	Gaz kompozisyonu (CO <sub>2</sub> ,CH <sub>4</sub> ,CO)		Merck 320 Spektroquant Termoreaktör GC (TCD)
	Gaz hacmi		Islak gaz metre (Ritter)

### 8.2.3.2. Toplam katı madde (TKM)

Hassas terazide darası alınan saat camına deney sonrasında oluşan katı ürün konularak ölçüm yapılmış ve ıslak ağırlık olarak kaydedilmiştir. Tartımı yapılan katı ürün etüvde 105°C’de bir gece boyunca kurumaya bırakılmıştır. Etüvde kurutulan katı ürün daha sonra desikatöre alınarak 1 saat soğuması için bekletilir. Hassas terazide kuru katı ürün ağırlığının ölçümü yapılarak kaydedilmiş ve aşağıdaki formülle toplam katı madde miktarı hesaplanmıştır.

$$TKM (\%) = \frac{(A-B) \times 100}{C-B} \quad (8.2)$$

A=Kuru katı ürün ağırlığı, (g)

B= Saat camının ağırlığı, (g)

C= Islak katı ürün ağırlığı, (g)

### 8.2.3.3. Toplam uçucu katı madde (TUKM) deneyi

Toplam uçucu katı hesabı için ilk olarak sabit tartıma getirilmiş cam krozenin darası alınarak kaydedilmiştir. Kroze içerisinde kurutulmuş katı ürünün tartımı yapılarak 550°C’de 2 saat boyunca yakılmış ve Denklem 8.3 ile TUKM değeri hesaplanmıştır.

$$TUKM (\%) = \frac{(A-D) \times 100}{A} \quad (8.3)$$

A=Kuru katı ürün ağırlığı, (g)

D=Cam kroze ağırlığı, (g)

### 8.2.3.4. Kalorifik (Isıl) değer

Kalorifik ısıl değer deneylerinde IKA C200 kalorimetre cihazı kullanılmıştır (Şekil 8.10.). Karbonizasyon işlemi sonrası oluşan katı ürün etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulduktan sonra numune örneğinden 0,5 gram kroze içerisinde tartılmıştır.

Kroze tutucuya yerleştirilerek yakma teli üzerine bağlanan yakma ipi kroze içerisinde numuneye degecek şekilde ayarlanarak yakma bombası (Şekil 8.11.) içerisine yerleştirilmiştir. Yakma bombasının vidalı kapağı iyice sıkılıp kapatıldıktan sonra içerisi 30 bar oksijen ile doldurulmuştur. Daha sonra yakma adaptörü bombanın üzerine takılarak kalorimetre içerisine yerleştirilmiştir. Kalorimetrenin üzerinde su göstergesi max su seviyesini geçmeyecek şekilde kontrol edilerek su tankı 2 litre su ile doldurulmuş ve kalorimetrenin üst kapağı kapatılarak yakma işlemi başlatılmıştır. İşlem yaklaşık olarak 8 dakika sürmektedir. İşlem bitiminde enerji üst ısı değerimiz ekranda ayarladığımız birimde gösterilmektedir.



Şekil 8.10. Deneylerde kullanılan kalorimetre cihazı



Şekil 8.11. Kalorimetre cihazı yakma bombası

### 8.2.3.5. Elementel analiz

Katı ürünlerin C, H, N, O içeriklerinin ölçümleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında LECO, CHNS-932 marka bir elementel analiz cihazı ile homojen ve az miktarda (~2mg) örnek kullanılarak yaptırılmıştır.

### 8.2.3.6. pH ölçümü

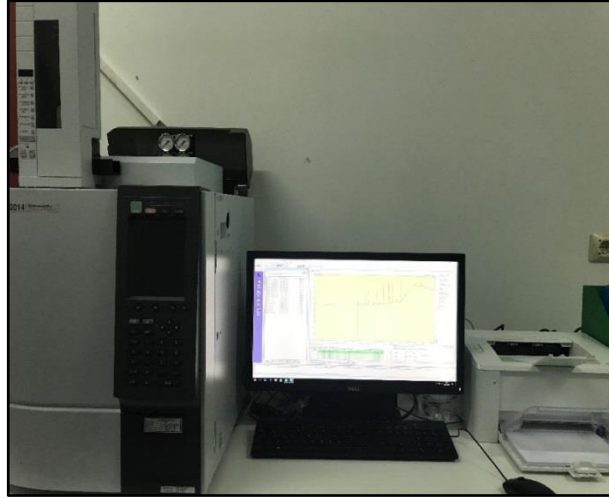
Analizler Hach Multimetre HQ 40d marka pH ölçer probu ile yapılmıştır.

### 8.2.3.7. İletkenlik ölçümü

Analizler Hach Multimetre HQ 40d marka iletkenlik ölçer probu ile yapılmıştır.

### 8.2.3.8. Gaz kompozisyonu

Gaz kompozisyonunun ölçümleri Shimadzu GC 2014 marka gaz kromatografisinde yapılmıştır. Karbonizasyon işlemi sonrasında reaktör açılmadan oluşan gaz, septumlu gaz torbalarına alınarak şırınga yardımıyla septumdan çekilen gaz GC-TCD cihazına (Şekil 8.12.) verilip gaz kompozisyonunun yüzdesel olarak ölçümü yapılmıştır. Gaz ayırma ve gaz analizi için sırasıyla bir Teknokroma 2m x 2m ID kolonu ve termal iletkenlik dedektörü kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı ilk önce 40°C’de 3 dakika bekletilmiş, daha sonra on dakikada 200°C’ye yükseltilerek 2 dakika tutulmuştur. TCD sıcaklığı 250°C’de tutularak analiz gerçekleştirilmiştir.

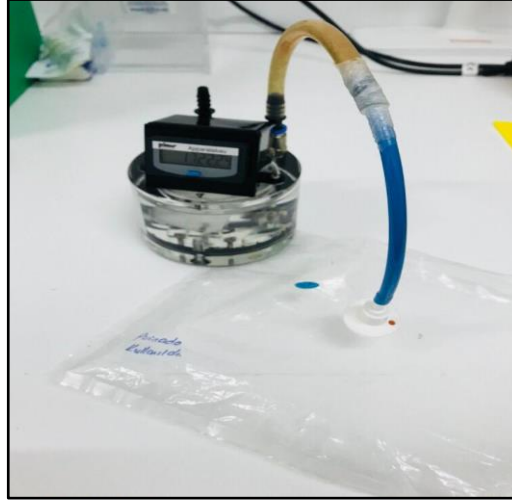


Şekil 8.12. HTK sonrası gaz kompozisyonu ölçümü

### 8.2.3.9. Gaz hacmi

Gaz hacmi ölçümü, gaz kompozisyonu işlemi bittikten sonra gaz torbalarında kalan gazın Şekil 8.13.’te görüldüğü gibi Ritter marka gazmetre cihazına verilmesi ile yapılmıştır.





Şekil 8.13. HTK sonrası oluşan gaz ürünün gazmetre ile hacim ölçümü

### 8.2.3.10. Biyokütle ve hidrokömürlerin verim hesaplamaları

Pirininin hidrotermal karbonizasyon işlemi sonrası oluşan hidrokömürlerin yakıt karakteristiklerini belirlemek için hidrokömür verimi, enerji yoğunlaştırma oranı ve enerji verimi hesaplamaları yapılmıştır. Hidrokömür verimleri deneyler sonucunda elde edilen katı ürünlerin kütlelerinin, giriş maddesi olarak kullanılan işlenmemiş biyokütlenin külesine oranlanarak eşitlik 8.4.'te gösterildiği gibi hesaplanmıştır. Enerji yoğunluğu, birim hacimde depolanan enerji miktarını tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Enerji yoğunlaştırma oranı ise eşitlik 8.5.'te gösterildiği gibi ürünün enerji değerinin ham biyokütlenin enerjisine oranını gösteren bir ölçümdür. Enerji veriminin değeri ise eşitlik 8.6 kullanılarak hidrokömür verimi ve enerji yoğunlaştırma oranı çarpılarak hesaplanmıştır (Yan ve ark., 2009; Reza, 2011; Aydınçak, 2012; Volpe ve Fiori, 2017).

$$\text{Hidrokömür verimi (\%)} = (\text{hidrokömür}_{\text{kuru}} \text{ (gr)} / \text{biyokütle}_{\text{kuru}} \text{ (gr)}) \times 100 \quad (8.4)$$

$$\text{Enerji yoğunlaştırma oranı (\%)} = \text{HHV}_{\text{biyokömür}} / \text{HHV}_{\text{biyokütle}} \quad (8.5)$$

### 8.2.3.11. Spesifik metan aktivite testi (SMA)

Hidrotermal karbonizasyon işlemi sonrasında oluşan atıksuyun anaerobik arıtılabilirlik çalışması için kullanılacak olan aşı çamurunun metan aktivitesini belirleyebilmek için SMA analizi yapılmıştır. Analize başlamadan önce aşı çamurunun en az 12 saat önce UAKM konsantrasyonu belirlenmiştir. Farklı konsantrasyon oranlarında kurulan reaktörlerin UAKM konsantrasyonları her birinde yaklaşık 5000 mg/L olacak şekilde Tablo 8.4.'te verilen değerler yardımıyla gerekli seyreltmeler yapılmıştır. 500 ml hacimli reaktörlerin 400 ml aktif olacak şekilde gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Reaktörler içerisindeki sıvının pH'ı 6,8-7 değerleri arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu işlemler sırasında reaktör içerisine giren oksijeni gidermek için azot gazı ile yıkama yapılmıştır. Reaktörler kauçuk tıpa ile kapatılarak 35°C deki su banyosu içerisine yerleştirilir. Mikroorganizmaların yeni ortama alışması için 12 saat beklenilmiştir. Süre sonunda reaktörler gerekli asetat konsantrasyonlarında beslenerek son kez azot gazı ile yıkama yapılmıştır. Gaz toplama sistemi kauçuk tıplar ile kapatılarak sızdırmazlık sağlanmıştır. Reaktörler su banyosuna yerleştirilerek manyetik karıştırma sistemleri açılmıştır (Şekil 8.14.). Gün sonunda oluşan gaz miktarı ve gaz kompozisyonu analizleri yapılmıştır.

Tablo 8.4. Seyrelme suyu (Ayman Öz, N., 2017)

Bileşik	Konsantrasyon (mg/L)
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2500
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1000
NH <sub>4</sub> Cl	1000
MgCl <sub>2</sub>	100
Na <sub>2</sub> S.7H <sub>2</sub> O	100
Maya	200

Reaktörlerin gün sonunda oluşan potansiyel metan üretimi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır;

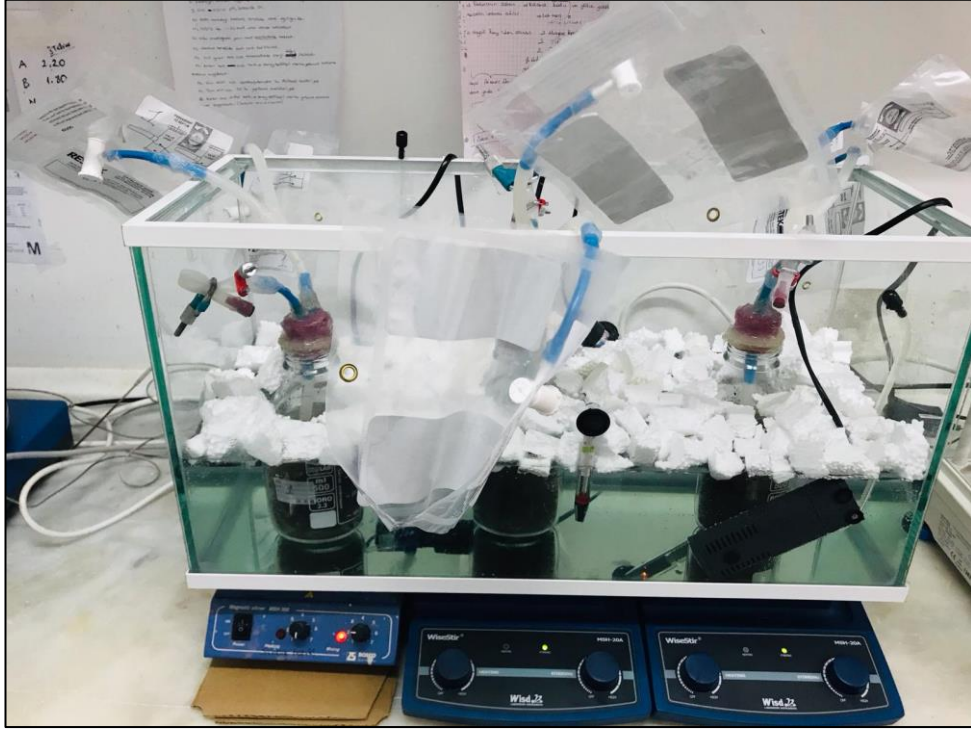
$$\text{SMA (ml CH}_4\text{/gUAKM.gün)} = (\text{A} \times \text{B} \times 24) / (\text{D} \times \text{E})$$

A: 1 saatteki biyogaz üretimi

B: Biyogazın metan içeriği

D: SMA test reaktörünün aktif hacmi

E: SMA test reaktöründeki biyokütle konsantrasyonu (gUAKM/L)



Şekil 8.14. Manyetik karıştırıcılı su banyosu ve anaerobik reaktörler

#### 8.2.4. Yaşam Döngüsü Analizi

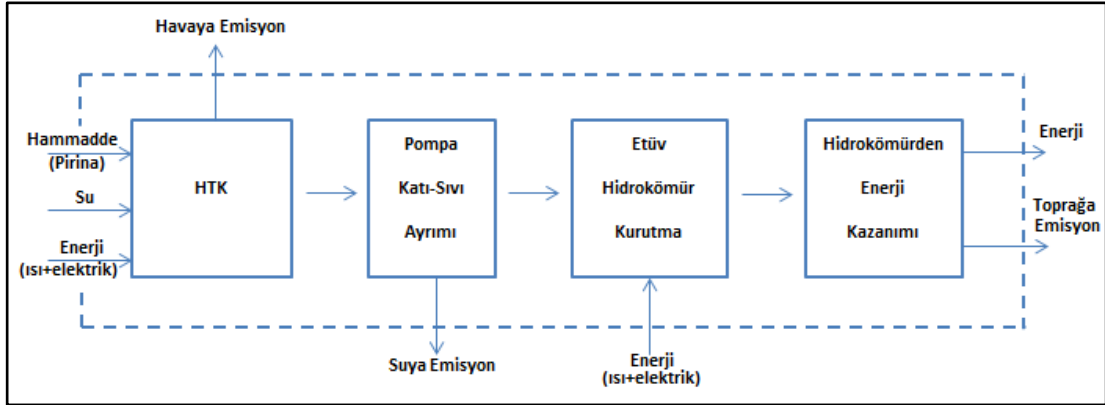
Bu kısımda hidrotermal karbonizasyon yönteminin çevresel boyutunu belirlemek için SimaPro 8.05 yazılımı kullanılarak yaşam döngüsü analizi yapılmıştır.

##### 8.2.4.1. Amaç ve kapsamın belirlenmesi

Çalışmanın amacı, atık biyokütlenin (pirina) hidrotermal karbonizasyonunun sıvı ve gaz atıkları da içeren çevresel etkilerinin yaşam döngüsü analiziyle belirlenmesi ve uygulanan atık dönüşüm sisteminin çevresel açıdan uygunluğunun analiz edilmesidir.

##### 8.2.4.2. Yaşam döngüsü envanter analizi

Atık biyokütlenin hidrotermal karbonizasyon prosesiyle hidrokömür üretimine kadar geçen süre boyunca yaşam döngüsü envanteri hazırlanırken ISO 14040 ve ISO 14044 standartlarında belirtilen amaç ve kapsam tanımındaki akım diyagramı baz alınarak sistem sınırları belirlenmiştir (Şekil 8.15.). Oluşan ürünün tüm proses boyunca girdi ve çıktılarının derlenmesi ve sayısallaştırılması bu aşamada gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.15. Yaşam döngüsü analizi sistem sınırları

Yapılan HTK deneyleri içinden en yüksek enerjide elde ettiğimiz hidrokömür örneğinin; karbonizasyon işlemi sonrasında hava, su ve toprak emisyonlarının sayısal olarak verileri kaydedilmiştir. HTK reaktöründeki işlem süresinde harcadığı enerji, HTK sonrası oluşan karışımın katı sıvı ayrımı için kullanılan vakum filtrenin kullandığı enerji ve oluşan hidrokömürün 105°C'de kuruma aşamasında harcamış olduğu enerji kapsamında elektrik tüketimleri hesaplanmıştır. Elektrik kullanımı için Simapro 8.0.5'in envanterinde bulunan Türkiye için orta gerilim kullanılmıştır.

### 8.2.4.3. Etkilerin değerlendirilmesi

Bu çalışmada çevresel etkiler CML-IA hesaplama yöntemi ile hesaplanmış olup, yöntemin etki grupları abiyotik tükenme, abiyotik tükenme (fosil yakıtlar), küresel ısınma, ozon tabakası tahribatı, insan toksisitesi, tatlı su ekotoksitesite, deniz ekotoksitesite, karasal ekotoksitesite, fotokimyasal oksidasyon, asidifikasyon ve ötrofikasyondur (Yay, 2017).

#### **8.2.4.4. Yorum**

Envanter analizi ve etki değerlendirmesi aşamalarından elde edilen veriler kapsamında değerlendirmeler yapılarak hidrotermal karbonizasyon işleminin çevresel etkileri incelenmiş ve atık bertarafı için uygun bir yöntem olup olmadığı hakkında gerekli öneriler yapılmıştır.

## BÖLÜM 9. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 9.1. Pirinanın Hidrotermal Karbonizasyonu

Pirinanın hidrotermal karbonizasyonunda %25 ve %50 olmak üzere iki farklı atık/su oranında çalışmalar yürütülmüştür.

#### 9.1.1. %25 katı oranı ile pirina deneyleri

Islak biyokütle örneği pirinanın %25 katı oranı ile yapılan çalışmalarında 25 gr pirina ve 75 ml saf su kullanılıp, reaksiyon öncesi hazırlanan bu karışımın pH ve iletkenliği ölçülmüştür. Karbonizasyon sonrası oluşan sıvı ürün için pH, iletkenlik, KOİ, deneyleri yapılmıştır. Gaz ürün için GC-TCD ile gaz analizi ve gaz hacmi ölçümü yapılırken katı ürün için yaklaşık analizler ve kalorimetre ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon sonrası oluşan ürünler Şekil 9.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 9.1. Hidrotermal karbonizasyon işlemi giriş ve çıkış ürünleri

Hidrotermal karbonizasyon sonrası oluşan karışım süzme yöntemiyle katı sıvı olarak ayrılmıştır. Sıvıdan ayrılan katı ürün etüvde 105°C'de 24 saat süreyle sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Katı ürüne nem muhtevası, uçucu katı madde, kül analizi ve enerji değeri ölçümleri yapılmıştır. %25 katı oranı ile yapılan deneysel çalışmalar Tablo 9.1.'de gösterilmiştir. Tablodan da ayrıntılı görüleceği üzere pirinanın hidrotermal karbonizasyonu sonucunda oluşan sıvı ürün ortalama 69 ml olarak bulunurken hidrokömür verimi en yüksek %64 çıkmıştır. Karbonizasyon sonucu oluşan sıvı ürünlerde KOİ değerleri ortalama 43000 mg/L olarak hesaplanmıştır. Artan sıcaklıklarda gaz hacmide artış göstererek 260 ml den 810 ml'ye kadar yükselmiştir. GC-TCD de yapılan gaz analizi sonuçlarına göre oluşan gazın ortalama olarak %75 oranında CO<sub>2</sub> içermektedir. Yapılan tüm hidrotermal karbonizasyon çalışmalarında dehidrasyon, dekarboksilasyon ve uçucu madde dönüşümü ile ilişkili olarak pH değerleri düşmüştür. Bu düşüş suyla karışan pirinanın içerisindeki organik maddenin parçalanarak organik asit formuna geçmesine ile ilişkilendirilebilir. pH hidrotermal karbonizasyon sırasında düşerken iletkenliğin büyük oranda arttığı gözlenmiştir. Organik bileşenler parçalanırken inorganik maddeler ve minaraller sıvıya geçtiğinden iletkenlik artmaktadır. En yüksek enerji değerleri yüksek sıcaklıklarda 29 MJ/kg olarak bulunmuştur. Ham pirinanın enerji değerine (20,7 MJ/kg) kıyasla %40 oranında artış sağlanmıştır.

Tablo 9.1. %25 katı oranı ile yapılan HTK deney sonuçları

Sıcaklık (C°)	Bekletme Süresi (saat)	Giriş		Çıkış			Nem Muhtevası (%)	Hidrokömür Verimi (%)	TUKM (%)	Kül (%)	Enerji Değerleri (MJ/kg)	COD (mg/L)	Gaz Hacmi (ml)	GC Gaz Konsantrasyonları (%)				
		pH	İletkenlik ( $\mu$ S/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıvı Ürün (ml)								CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>
220	1	6,13	1646	3,89	5,15	69	61,45	64,00	98,58	1,42	25,31	42041	260	71,48	4,16	14,13	4,28	
240	1	6,26	1369	3,81	4,24	69	62,35	61,09	97,84	2,16	27,46	43776	405	78,20	6,81	9,41	1,58	
260	1	6,34	1424	3,86	4,22	64	66,14	48,11	97,79	2,21	29,59	44322	484	71,60	7,80	7,85	2,02	
280	1	6,29	1546	3,86	4,48	72	67,09	45,71	96,44	3,56	29,99	41684	805	78,50	6,83	6,73	0,45	1,85
300	1	6,38	1413	3,92	5,73	74	65,90	40,10	98,05	1,95	29,45	44437	810	78,67			0,84	8,80



%25 biyokütle/su oranı ile yapılan karbonizasyon işlemi sonrası oluşan hidrokömür elementel analiz sonuçları Tablo 9.2.'de verilmiştir. Karbon içeriği tüm reaksiyon sıcaklık ve bekletme süresinde ham maddeye kıyasla artış gösterirken hidrojen, azot ve oksijen içerikleri azalma göstermiştir.

Tablo 9.2. %25 katı oranı ile üretilen hidrokömür elementel analiz sonuçları

Numune Bilgileri	%C	%H	%N	%O
Ham Pirina %25	46,63	6,39	1,21	45,78
220 °C 1 saat	61,42	6,50	0,85	31,23
240 °C 1 saat	59,81	6,07	0,76	33,36
260 °C 1 saat	66,94	6,01	0,75	26,30
280 °C 1 saat	62,35	5,84	0,80	31,01
300 °C 1 saat	64,03	5,56	0,81	29,61

Ham pirina ve hidrokömür örnekleri için elementel analiz sonuçlarına göre atomik H/C ve O/C oranları hesaplandı (Tablo 9.3.).

Tablo 9.3. %25 katı oranı ile üretilen hidrokömür atomik oranları

Numune Bilgileri	H/C	O/C
Ham Pirina %25	1,64	0,74
220 °C 1 saat	1,27	0,38
240 °C 1 saat	1,22	0,42
260 °C 1 saat	1,08	0,30
280 °C 1 saat	1,12	0,37
300 °C 1 saat	1,04	0,35

### 9.1.2. %50 katı oranı ile pirina deneyleri

Hidrotermal karbonizasyon işlemi beş farklı sıcaklık (220, 240, 260, 280, 300°C) ve yedi farklı bekletme süresi (1, 2, 4, 8, 12, 16, 24 saat) olmak üzere otuz beş farklı deney gerçekleştirilmiştir. %50'lik deneyler %25 katı oranı ile yapılan analizlerdeki prosedür ile aynı şekilde yürütülmüştür. Yapılan çalışmalar sonunda oluşan katı, sıvı ve gaz ürünlerin üzerinde sıcaklık ve bekletme süresi gibi işletme parametrelerinin etkisi incelenerek yorumlanmıştır.

### 9.1.2.1 Katı ürün analiz sonuçları

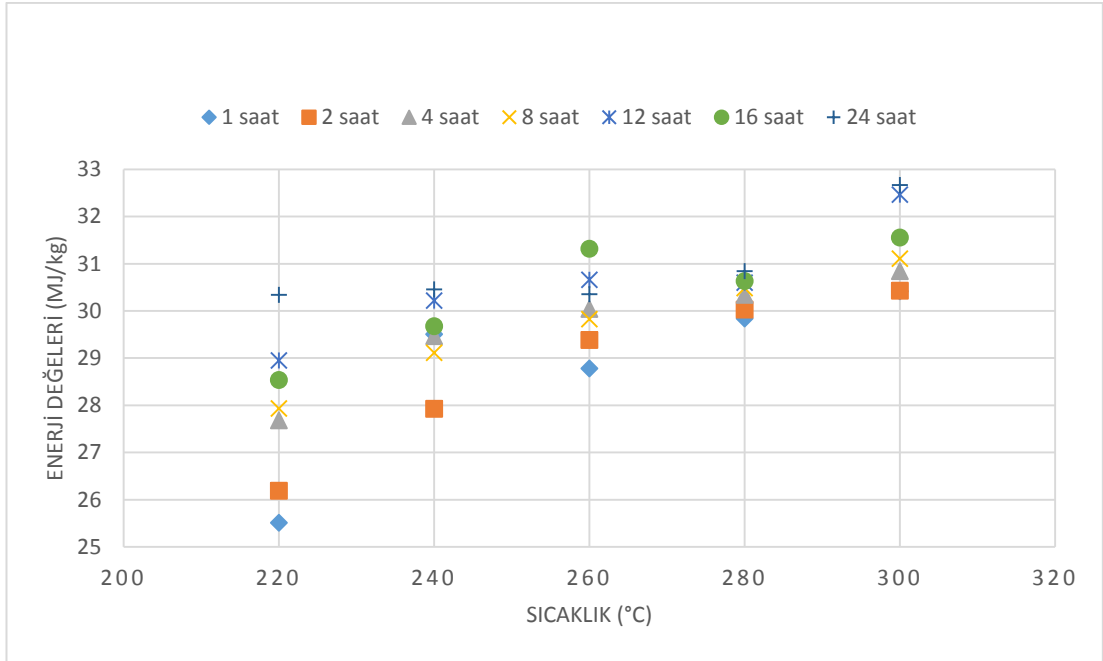
%50 katı oranı ile yapılan pirina çalışmaları sonucunda oluşan hidrokömürün temel analiz sonuçları Tablo 9.4.'te verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi hidrokömür enerji değerleri üzerinde sıcaklık ve bekletme süresindeki artışların olumlu bir etkisi vardır. 220°C sabit sıcaklık değeri için farklı bekletme sürelerindeki artış ile enerji değerleri 25,51 MJ/kg'dan 30,34 MJ/kg'lara kadar artış gösterirken sabit bekletme süresi 2 saat için 220°C'den 300°C'ye artan sıcaklıklarda hidrokömürün enerji değerleri 26,19 MJ/kg'dan 30,43 MJ/kg'a kadar artış göstermiştir. En yüksek hidrokömür enerji değeri 300°C sıcaklıkta 24 saat bekletme süresinde yapılan denemede 32,67 MJ/kg olarak elde edilmiştir (Şekil 9.2.). Kömürün kalitesini etkileyen önemli özelliklerden biri de kül içeriğidir. Kül, kömürün yanmasını zorlaştırarak ısı değerini düşürmektedir. Bu açıdan bakıldığında ülkemizde bulunan linyit rezervlerinin %85'inin kül içeriği %20'nin üzerinde olup %12'nin altında kül oranı olan linyitler toplam potansiyelin ancak %3.9'u kadardır (Üçışık Erbilen ve Şahin, 2014). Yapılan çalışmada farklı işlem koşullarında elde edilen hidrokömürün kül içeriğine baktığımızda, %0,30 ile %10,91 aralığında değerler almaktadır. Kül içeriğinin düşük olmasıda hidrokömürün enerji amaçlı kullanırken bir avantajı olarak kabul edilmektedir (Liu vd., 2013; Basso,2016).

Tablo 9.4. %50 katı oranı ile karbonizasyon çalışmaları sonucu oluşan katı ürünün bazı özellikleri

Sıcaklık (°C)	Bekletme Süresi (saat)	Nem Muhtevası (%)	TKM	TUKM (%)	Kül (%)	Hidrokömür Verimi (%)	Enerji Değerleri (MJ/kg)
220	1	56,98	43,02	99,70	0,30	70,24	25,50
240	1	53,80	46,20	96,49	3,51	58,55	29,50
260	1	53,35	46,65	93,41	6,59	53,16	28,78
280	1	51,08	48,92	96,75	3,25	54,52	29,84
300	1	39,57	60,43	96,17	3,83	54,12	30,42
220	2	59,01	40,99	98,33	1,67	66,07	26,19
240	2	58,60	41,40	97,62	2,38	60,09	27,93
260	2	57,28	42,72	98,22	1,78	55,97	29,38
280	2	51,26	48,74	94,89	5,11	54,40	30,03
300	2	52,53	47,47	92,85	7,15	50,56	30,43

Tablo 9.4. (Devamı)

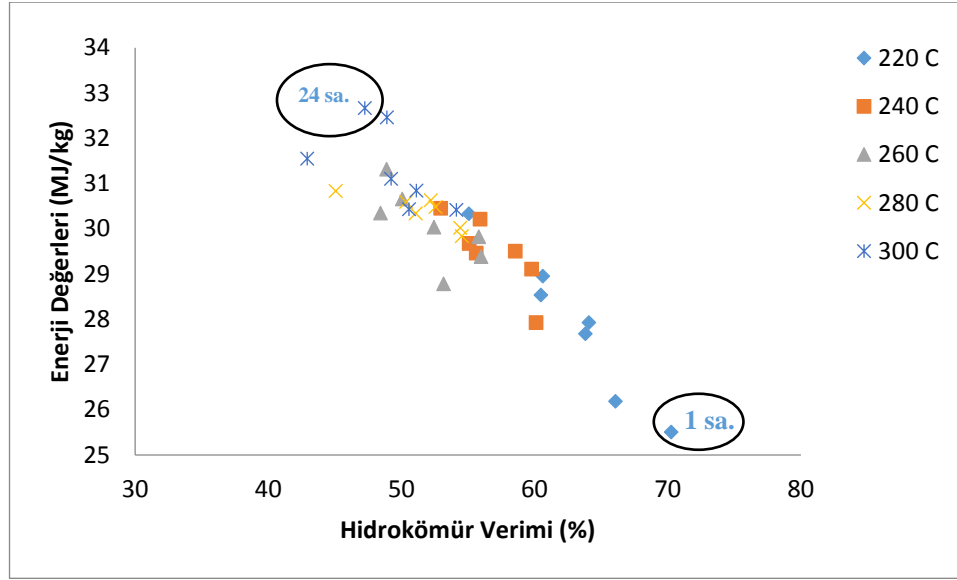
Sıcaklık (°C)	Bekletme Süresi (saat)	Nem Muhtevası (%)	TKM	TUKM (%)	Kül (%)	Hidrokömür Verimi (%)	Enerji Değerleri (MJ/kg)
220	4	57,82	42,18	98,15	1,85	63,81	27,68
240	4	54,36	45,64	96,73	3,27	55,60	29,46
260	4	51,20	48,80	97,96	2,04	52,43	30,04
280	4	52,05	47,95	98,16	1,84	51,06	30,34
300	4	43,53	56,47	91,10	8,90	51,10	30,84
220	8	59,69	40,31	95,95	4,05	64,08	27,93
240	8	57,17	42,83	95,27	4,73	59,76	29,11
260	8	50,90	49,10	97,67	2,33	55,79	29,83
280	8	47,95	52,05	97,40	2,60	52,55	30,48
300	8	46,10	53,90	92,29	7,72	49,22	31,10
220	12	54,45	45,55	98,38	1,62	60,60	28,95
240	12	49,12	50,88	97,18	2,82	55,90	30,22
260	12	49,20	50,80	97,21	2,79	50,05	30,66
280	12	41,73	58,27	98,53	1,47	50,34	30,60
300	12	45,52	54,48	97,96	2,04	48,90	32,46
220	16	56,53	43,47	98,23	1,77	60,47	28,54
240	16	52,31	47,69	94,36	5,65	55,08	29,68
260	16	45,92	54,08	93,45	6,56	48,88	31,32
280	16	44,94	55,06	97,52	2,48	52,18	30,63
300	16	50,08	49,92	89,09	10,91	42,91	31,55
220	24	46,61	53,39	98,60	1,40	55,06	30,34
240	24	48,93	51,07	95,09	4,91	52,93	30,45
260	24	42,68	57,32	96,67	3,33	48,42	30,35
280	24	47,45	52,55	95,37	4,63	45,05	30,84
300	24	46,58	53,42	91,92	8,09	47,23	32,67



Şekil 9.2 Farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde hidrokömür enerji değerleri

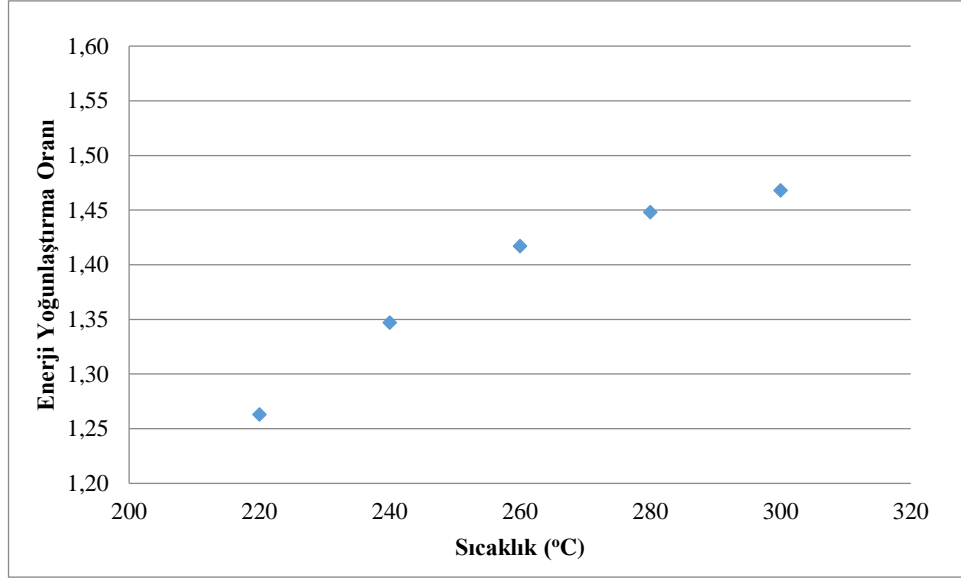
HTK esnasında, hidroliz ve oksijen tüketimi reaksiyonuyla biyokütle bileşeninin bozunmasına bağlı olarak artan reaksiyon sıcaklıklarında hidrokömür verimlerinde azalma meydana gelmiştir. Örneğin 1 saatlik bekleme süresi için reaksiyon sıcaklığının 220°C'den 300°C'ye yükselmesi pirinanın hidrokömür veriminde %70,24'ten %54,12'ye önemli bir düşüşle sonuçlanmıştır. Bir diğer sonuçta aynı sıcaklık değerinde (220°C), bekleme sürelerindeki 1 saatten 24 saate olan artışta hidrokömür veriminde %70,24'ten %55,06'ya kadar düşüş gözlemlenmiştir. Benzer sonuçlar literatürde Nakason ve ark., 2017 yaptığı çalışmada işlem sıcaklığının 140°C'den 200°C'ye yükselmesi ile hindistan cevizi kabuğu ve pirinç kabuğunun hidrokömür verimleri sırasıyla %77,1'den %67,8'e ve %86,7'den %69,0'a kadar önemli bir düşüş göstermiş ve 1 ila 4 saatlik bekleme süresinde hidrokömür verimleri sırasıyla %70,9'dan %67,8'e, %70,1'den %69,0'a hafif bir düşüşle sonuçlanmıştır. Mısır silajı ile yapılmış bir başka çalışmada da benzer bir şekilde 190 °C'de %71, 250 °C'de %35 verim elde edilmiştir (Mumme ve ark., 2011).

Yapılan analizler sonucu oluşan hidrokömür örneklerinin enerji değerleri 25-32 MJ/kg arasında değişiklik göstermektedir. Enerji değerlerindeki bu değişim hidrokömür verimleri ile ters orantılı olarak gerçekleşmiştir (Şekil 9.3.).



Şekil 9.3. Hidrokömür verimine karşı hidrokömür enerji değerleri grafiği

Hidrokömürlerin enerji yoğunlaşması, dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarının neden olduğu katı kütlenin azalması (yüksek karbon içeriği ve oksijen içeriğinin azalmasıyla ortaya çıkar) sonucunda meydana gelir. Hidrokömür ile ilişkili enerji yoğunlaştırma faktörleri farklı bekletme süresinde 220°C'den, 300°C'ye artan sıcaklıklarda sırasıyla 1.23'ten 1.58'e kadar kadar belirgin bir artış göstermektedir. Şekil 9.4.'te 2 saat bekletme süresinde farklı sıcaklıklarda gerçekleşen deneylerin enerji yoğunlaştırma oranları verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere artan sıcaklıklar da enerji yoğunlaştırma değerleri önemli bir artış göstermiştir.



Şekil 9.4. Değişken sıcaklık değerlerinde enerji yoğunlaştırma oranları

%50 katı oranı ile yapılan karbonizasyon denemeleri sonucu elde edilen hidrokömürün elementel analiz sonuçları incelendiğinde %25'inkine benzer şekilde sonuç vermiştir (Tablo 9.5.). Üretilen hidrokömürlerin karbon içerikleri biyokütle kıyasla tüm deneylerde yüksek çıkmıştır. Hidrokömür örneklerinde azot, hidrojen ve oksijen değerleri biyokütleyle oranla azalış gösterirken sülfür oranı %0 olarak ölçülmüştür.

Tablo 9.5 %50 katı oranı ile üretilen hidrokömür elementel analiz sonuçları

Numune Bilgileri	%C	%H	%N	%O
Ham Pirina %50	47,11	6,84	1,30	44,76
220 °C 1 saat	57,41	6,45	0,79	35,35
220 °C 2 saat	61,22	6,27	0,84	31,67
220 °C 4 saat	66,51	5,97	0,74	26,79
220 °C 8 saat	67,34	5,91	0,89	25,87
220 °C 12 saat	62,78	6,14	0,85	30,23
220 °C 16 saat	68,95	5,96	0,83	24,27
220 °C 24 saat	60,01	6,00	0,90	33,10
240 °C 1 saat	62,55	6,08	0,88	30,49
240 °C 2 saat	62,16	6,14	0,93	30,77
240 °C 4 saat	63,42	5,94	0,94	29,70
240 °C 8 saat	61,77	5,93	0,85	31,45
240 °C 12 saat	66,14	5,93	0,84	27,10
240 °C 16 saat	65,17	5,98	0,94	27,91
240 °C 24 saat	66,69	5,78	1,04	26,49

Tablo 9.5. (Devamı)

Numune Bilgileri	%C	%H	%N	%O
260 °C 1 saat	64,43	6,12	0,89	28,56
260 °C 2 saat	63,27	6,29	0,90	29,54
260 °C 4 saat	64,96	5,74	0,99	28,31
260 °C 8 saat	65,64	5,78	0,90	27,67
260 °C 12 saat	58,55	5,58	0,96	34,92
260 °C 16 saat	63,13	5,71	1,01	30,15
260 °C 24 saat	56,86	5,67	0,90	36,58
280 °C 1 saat	65,25	6,06	0,91	27,78
280 °C 2 saat	66,48	5,76	0,97	26,80
280 °C 4 saat	59,71	5,86	0,94	33,49
280 °C 8 saat	58,04	5,83	0,85	35,29
280 °C 12 saat	63,70	5,58	0,99	29,73
280 °C 16 saat	68,12	5,73	1,01	25,14
280 °C 24 saat	66,92	5,57	0,97	26,54
300 °C 1 saat	66,61	6,05	0,93	26,41
300 °C 2 saat	68,45	5,83	1,04	24,68
300 °C 4 saat	63,36	5,76	0,91	29,97
300 °C 8 saat	62,50	6,18	0,97	30,35
300 °C 12 saat	55,17	5,76	0,92	38,15
300 °C 16 saat	60,24	5,84	0,92	33,00
300 °C 24 saat	68,62	5,82	1,11	24,45

Elementel analiz sonuçlarına göre C, H ve O değerlerindeki değişimi incelemek için H/C ve O/C atomik oranları hesaplanarak (Tablo 9.6.) bir diyagram çizilmiştir (Şekil 9.5.).

Van Krevelen diyagramı olarak adlandırılan bu diyagram, oluşan hidrokömürün kalitesi hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Bu diyagramda antrasit, bitümlü kömür, linyit, turba ve biyokütle örnekleri için aralıklar belirtilmiştir. Hidrokömürün atomik oranlarına göre değer aralıkları verilen bu diyagramda analiz sonuçlarının karşılık geldiği bölgeler tespit edilmiştir (Şekil 9.5.).

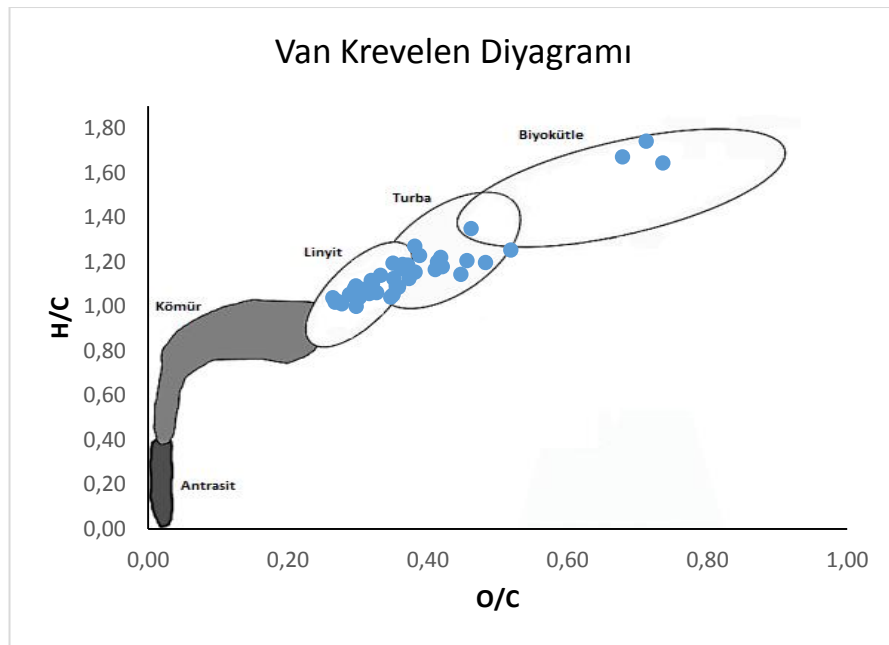
Tablo 9.6. %50 katı oranı ile üretilen hidrokömür atomik oranları

Numune Bilgileri	H/C	O/C
Ham Pirina %50	1,74	0,71
220 °C 1 saat	1,35	0,46
220 °C 2 saat	1,23	0,39
220 °C 4 saat	1,08	0,30
220 °C 8 saat	1,05	0,29
220 °C 12 saat	1,17	0,36
220 °C 16 saat	1,04	0,26
220 °C 24 saat	1,20	0,41
240 °C 1 saat	1,17	0,37
240 °C 2 saat	1,18	0,37
240 °C 4 saat	1,12	0,35
240 °C 8 saat	1,15	0,38
240 °C 12 saat	1,08	0,30
240 °C 16 saat	1,10	0,32
240 °C 24 saat	1,04	0,30
260 °C 1 saat	1,14	0,33
260 °C 2 saat	1,19	0,35
260 °C 4 saat	1,06	0,33
260 °C 8 saat	1,06	0,32
260 °C 12 saat	1,14	0,45
260 °C 16 saat	1,09	0,36
260 °C 24 saat	1,20	0,48
280 °C 1 saat	1,12	0,32
280 °C 2 saat	1,04	0,30
280 °C 4 saat	1,18	0,42
280 °C 8 saat	1,21	0,46
280 °C 12 saat	1,05	0,35
280 °C 16 saat	1,01	0,28
280 °C 24 saat	1,00	0,30
300 °C 1 saat	1,09	0,30
300 °C 2 saat	1,02	0,27
300 °C 4 saat	1,09	0,36
300 °C 8 saat	1,19	0,36
300 °C 12 saat	1,25	0,52
300 °C 16 saat	1,16	0,41
300 °C 24 saat	1,02	0,27

Literatürde Funke ve Ziegler (2010) hidrotermal karbonizasyonun dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları ile biyokütlenin oksijen ve hidrojen içeriğini düşüren ekzotermal bir işlem olarak tanımlamıştır. Dolayısıyla H/C ve O/C oranlarının



düşürülmesi temel olarak dehidrasyon ve dekarboksilasyon mekanizmaları ile açıklanmaktadır. Hidroksil grupları genellikle dehidrasyon yoluyla giderilirken karboksil ve karbonil grupları dekarboksilasyon sırasında yer alır. Van Krevelen diyagramında, dehidrasyon sağa/sola doğru hareket ederken hem de H/C ve O/C oranlarını azaltan düz bir çizgiyi takip eder. Dekarboksilasyon ise sağ alttan sola doğru hareket eder, böylece H/C oranını artırır ve O/C oranını düşürmektedir. HTK işlemi sırasında genellikle dehidrasyon dekarboksilasyondan daha önemli bir mekanizmadır. Böylece HTK ürünlerinin sol altta durduğu anlaşılmaktadır (Basso, 2016).



Şekil 9.5. Ham pirina ve çeşitli sıcaklık, bekleme sürelerinde elde edilen hidrokömürlerin Van Krevelen Diyagramı

Şekil 9.5.'de görüldüğü üzere bu çalışmada üretilen hidrokömürler turba ve linyit alanlarında çıkmıştır. Farklı katı/sıvı oranlarındaki (%25, %50) biyokütle örneği HTK'da sıcaklık ve bekleme süreleri artırılarak işlem görmesiyle enerji değerlerinde önemli yükselişler meydana getirmiştir.

Sabit bekleme süresi 1 saat için farklı sıcaklıklarda (220, 240, 260, 280, 300°C) iki biyokütle/su oranı (%25-%50) ile yapılan analizler değerlendirilmiş ve sonuç olarak katı oranı yüksek olan denemelerde enerji değerleri daha yüksek çıkmıştır. Enerji

değerlerindeki bu değişim ile birlikte atık biyokütle miktarının su oranından daha fazla olması proses sonrası oluşacak atık su miktarında azaltacağı için çalışmalara %50 katı oranı ile çalışmak daha uygun bulunmuştur. Böylece yüksek katı oranı ile sıvı ürün miktarı en aza indirgenirken hidrokömür verimi de maksimum seviyede tutulmuş olacaktır.

Tablo 9.6.'da da görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile atomik değerler H/C ve O/C oranlarında azalma meydana gelmiştir. Buda hidrotermal karbonizasyon işleminin 300°C'lere kadar başarıyla gerçekleştiğinin kanıtı olarak kabul edilebilir. Ayrıca çalışmalar sonucu biyokütle örneği pirinadan linyite benzer hidrokömür üretimi gerçekleşmiştir. Benzer sonuçları Reza ve ark. (2014), Missaoui ve ark. (2017), Gültekin (2017), Volpe ve Fiori (2017) elde etmişlerdir.

#### 9.1.2.2. Sıvı ürün analiz sonuçları

Hidrotermal karbonizasyon için hazırlan %50 biyokütle/su oranındaki karışımın reaksiyona girmeden ve reaksiyondan sonra pH, iletkenlik ölçüm sonuçları Tablo 9.7.'de verilmiştir.

Tablo 9.7. HTK öncesi ve sonrası pH ve iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Bekletme Süresi (saat)	Giriş		Çıkış	
		pH	iletkenlik ( $\mu$ S/cm)	pH	iletkenlik (mS/cm)
220	1	6,29	1824	3,86	5,48
240	1	6,21	2174	3,87	6,15
260	1	6,27	2142	3,85	5,28
280	1	6,17	2063	3,89	7,19
300	1	6,28	2058	3,89	6,19
220	2	6,34	1842	3,83	5,99
240	2	6,35	1874	4,04	6,81
260	2	6,38	1766	3,87	4,97
280	2	6,42	1923	3,92	7,62
300	2	6,50	2133	3,90	9,54
220	4	6,45	1637	3,87	5,76
240	4	6,40	2034	3,84	7,14
260	4	6,38	2082	3,97	7,60

Tablo 9.7. (Devamı)

Sıcaklık (°C)	Bekletme Süresi (saat)	Giriş		Çıkış	
		pH	iletkenlik ( $\mu$ S/cm)	pH	iletkenlik (mS/cm)
280	4	6,46	2280	3,87	6,61
300	4	6,43	1845	3,98	6,71
220	8	6,24	1973	3,86	6,36
240	8	6,11	2500	3,85	7,17
260	8	6,25	1777	3,88	10,21
280	8	6,45	1695	4,07	8,51
300	8	6,35	1939	4,04	7,61
220	12	6,36	1860	3,90	6,96
240	12	6,43	2007	3,87	7,59
260	12	6,44	2095	4,07	10,05
280	12	6,53	2035	3,94	8,56
300	12	6,58	1959	4,40	8,59
220	16	6,31	2550	3,91	5,83
240	16	6,43	1911	3,96	5,13
260	16	6,44	1862	4,18	10,53
280	16	6,52	2041	3,97	6,62
300	16	6,42	2046	4,12	7,33
220	24	6,53	2007	4,04	7,90
240	24	6,36	2320	4,07	6,69
260	24	6,39	2056	4,08	13,33
280	24	6,32	1814	4,11	9,75
300	24	6,63	1746	4,29	9,16

Tablo 9.7. incelendiğinde karbonizasyon işlemi sonrasında oluşan proses suyunun pH'ı reaksiyon sıcaklığı ve zaman arttıkça önemli bir değişiklik göstermemiştir. Fakat giriş pH değerlerine göre önemli bir düşüş meydana gelmiştir. Bu düşüş biyokütle örneğinin karbonizasyon işlemi sırasında suyla karıştırılması sonucu parçalanarak organik asit formuna geçmesi ile ilişkilendirilir. Organik asitlerin varlığı nedeniyle sıvı fazın pH değerleri genellikle asidik olmaktadır. Funke ve Ziegler (2010) zayıf asidik koşulların HTK reaksiyonunun genel oranını arttırdığını gözlemlemişlerdir. Literatürdeki diğer çalışmalarda da önerilen HTK işlem sırasında asetik, formik, levulinik ve laktik asitler gibi çeşitli asidik bileşiklerin oluşması

nedeniyle pH değerinin genellikle düşmesidir (Sevilla ve Fuertes, 2009; Basso, 2016).

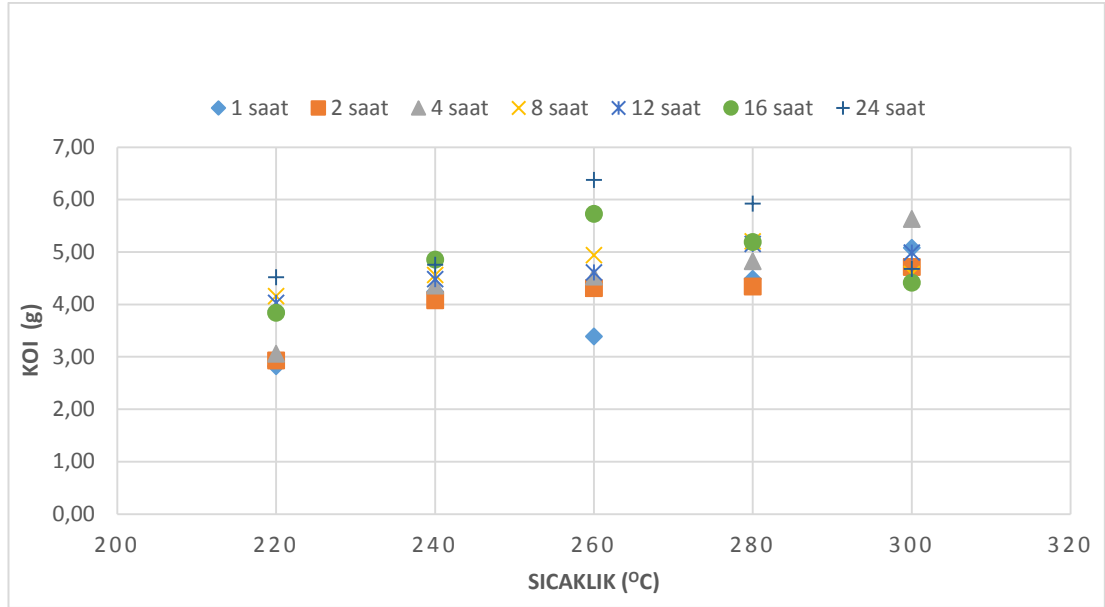
pH'ın HTK işlemi sırasında düşerken iletkenlik değerlerinin büyük oranda arttığı görülmektedir. Karbonizasyon işlemi sırasında biyokütle organik bileşenlerine parçalanırken inorganik maddeler ve mineraller sıvıya geçerek iletkenliği artırmaktadır (Kabadayı, 2016).

HTK işlemi sonrası vakumlu süzme seti ile katıdan ayrılan sıvı ürüne KOİ (Tablo 9.8.) ve TOK (Tablo 9.9.) analizleri yapılarak sonuçlar kaydedilmiştir.

Tablo 9.8.'de farklı sıcaklık ve bekletme sürelerindeki HTK deneyleri sonunda oluşan sıvı ürünün kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerleri verilmiştir. Deneyler 3 tekrar olarak gerçekleştirilmiş olup tabloda ortalama değerleri verilmiştir. Değerler incelendiğinde en düşük KOİ içeriği 220°C sıcaklıkta 1 saat bekletme süresinde elde edilmiştir. En yüksek KOİ değerleri ise 280°C ve 300°C sıcaklıklarda sırası ile 108.071 mg/L, 100.422 mg/L olarak ölçülmüştür. Genel duruma bakıldığında sıcaklık ve bekletme sürelerindeki artış ile KOİ değerleride artış eğilimi göstermektedir.

Tablo 9.8. Farklı sıcaklık ve bekletme sürelerinde oluşan proses suyu KOİ değerleri (mg/L)

Sıcaklık (°C)	Bekleme Süresi (saat)						
	1	2	4	8	12	16	24
220	65.667	69.746	66.453	96.835	80.536	81.659	88.585
240	86.560	86.759	82.177	89.457	80.000	91.620	84.962
260	70.583	86.126	90.590	89.768	80.906	97.043	108.071
280	83.186	86.782	82.455	86.608	87.319	86.451	100.422
300	89.060	84.167	92.259	71.490	86.110	77.394	79.231



Şekil 9.6. Farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde oluşan proses suyu KOİ (g) grafiği

Tablo 9.9.'da 24 saat bekleme süresi için artan sıcaklıklarda (220-300°C) toplam organik karbon (TOK) içerikleri verilmiştir. Genel olarak sıcaklıktaki artışla birlikte TOK değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Benzer şekilde mısır silajının 200, 230 ve 250°C sıcaklıklarında yapılan hidrotermal karbonizasyon çalışmalarında sıcaklık artışı ile TOK değerlerinin düştüğü gözlenmiştir (Reza ve ark.,2014; Yanık, 2016). En yüksek TOK değeri 280°C'de 29.233 mg/L olarak ölçülmüş ve sıcaklığın 300°C'ye çıkmasıyla tekrar düşüş eğilimi göstererek 26.550 mg/L olarak hesaplanmıştır.

Tablo 9.9. Farklı sıcaklık değerlerinde 24 saatlik bekleme süresinde TOK değerleri

Sıcaklık (°C)	Bekletme Süresi (saat)	TOK (mg/L)	TOK (g)
220	24	27.200	1,39
240	24	25.133	1,41
260	24	24.233	1,43
280	24	29.233	1,72
300	24	26.550	1,57

Artan reaksiyon sıcaklıklarında sıvı ürün TOK incelendiğinde ise sıcaklık değerlerindeki artış ile belirgin bir şekilde sıvıdaki karbon miktarının arttığı ve 300°C değerine ulaştığında azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. TOK verileri, HTK

işleminin başlangıç aşamasında organik maddenin katıdan sıvı faza geçtiğinin kanıtı olarak kabul edilmektedir. Benzer sonuçları literatürde Basso, 2016 da yaptığı araştırmada elde etmiştir.

Tablo 9.10.'da 300°C sıcaklık 1 saat bekletme süresinde gerçekleşen karbonizasyon işlemi sonucu oluşan atık suyun karakterizasyonu verilmiştir.

Tablo 9.10. HTK (300°C 1 saat) sonrası oluşan sıvı ürün analiz sonuçları

Parametre	Değer
KOI (mg/L)	84.415
TOK (mg/L)	32.600
Fenol (mg/L)	116,67
Amonyak (NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> (mg/L)	74
Nitrat (NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> (mg/L)	543,67
Nitrit (NO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> (mg/L)	135
Toplam azot (N) (mg/L)	380
Fosfat (PO <sub>4</sub> ) <sup>-3</sup> (mg/L)	43,95
Toplam fosfor (P) (mg/L)	39,33

#### 9.1.2.2.1. Anaerobik arıtılabilirlik

Anaerobik arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında kullanılan çamur İzmir'de bulunan bira atıksularını arıtan anaerobik genişletilmiş granül yataklı reaktörden temin edilmiştir. Aşı çamurunun AKM sonucu 86.120 mg/L, UAKM sonucu 74.470 mg/L değerlerine sahiptir. İlk aşamada çamurun uygunluğunu belirleyebilmek için spesifik metan aktivite testi yapılmıştır. Farklı asetat konsantrasyonlarında (2000, 3000, 4000 mg/L) işletilen reaktörlerin 24 saat sonunda oluşan gaz miktarları ölçülerek gaz kompozisyonu analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarında en fazla metan oluşumu 3000 mg/L asetat konsantrasyonu için % 64 olarak ölçülmüştür. Aşı çamurunun metan aktivitesini belirledikten sonra ikinci aşamada sıvı ürünün anaerobik arıtılabilirlik testleri yapılmıştır. Yüksek KOİ içeriğine sahip sıvı ürünün 1/15, 1/20, 1/30 seyrelme

oranlarında işletilen kesikli anaerobik reaktörlerin zamana bağlı KOİ giderimleri ve gaz oluşumları incelenmiştir. Değişik substrat/mikroorganizma, S/X (1,08 – 0,87 – 0,59) oranlarında işletilen bu reaktörlerin 48 saat sonunda yüzdesel olarak KOİ giderim verimleri sırasıyla %30, %30,6 ve % 38,4 olarak bulunmuştur. Farklı seyrelme oranlarında (1/15, 1/20, 1/30) elde edilen gaz debi sonuçları ise sırasıyla 187,2 ml, 171,6 ml ve 78 ml'dir. Anaerobik arıtım öncesi giriş atık suyunun amonyak(NH<sub>4</sub>) değerleri 20,43 – 24,57 mg/L değerleri arasındayken arıtılabilirlik çalışması sonunda bu değerler 78,3 – 94,43 mg/L arasında önemli bir artış göstermiştir. Benzer şekilde fosfat (PO<sub>4</sub>) değerleride giriş atık suyu için 17,8 – 19,45 mg/L arasında değişkenlik gösterirken çıkış suyunda bu değerler 40 mg/L'ye kadar artışla sonuçlanmıştır. Yüksek KOİ konsantrasyonuna sahip reaktörden daha seyreltik reaktöre doğru sırasıyla giriş atık su Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) değerleri 40,25 mg/L, 29,35 mg/L, 21,4 mg/L olarak ölçülmüş olup çıkış suyu değerleri ise sırasıyla 30,2 mg/L, 28,6 mg/L, 18,55 mg/L olarak bulunmuştur.

### 9.1.2.3. Gaz ürün analiz sonuçları

Tablo 9.11'de görüldüğü gibi hidrotermal karbonizasyon sırasında oluşan gaz ürünün kompozisyonu yüksek oranda CO<sub>2</sub> içermekte olup geri kalanı CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve O<sub>2</sub>'den oluşmaktadır. 220-300°C değişen sıcaklıklar arasında hidrokömür oluşumu esnasında ortalama olarak %80-93 aralığında CO<sub>2</sub> çıkmıştır. Bu sonuçtan yola çıkarak karbonizasyon işlemi sırasında açığa çıkan CO<sub>2</sub> gazını, ilk aşamada biyokütle oluşumu esnasında atmosferden CO<sub>2</sub> 'i kullandığından karbon çevrimini sıfır yaptığı sonucunu elde edilmiş olur. Diğer oluşan gaz yüzdeleri incelendiğinde CO %0,1-9, N<sub>2</sub> %3-7, CH<sub>4</sub> %0-2 ve O<sub>2</sub> %0,5-5 aralığında değişkenlik göstermiştir. Literatürde benzer çalışmada HTK işlemi sırasında oluşan gazın çoğunlukla karbon dioksitten oluştuğu açıklamıştır. Üzüm posası ile yapılan çalışmalarda oluşan gaz içeriğinde %93,7 ile %99,4 arasında CO<sub>2</sub> gazı elde edilmiştir. Diğer gazlardan karbon monoksit %0,5-5,9, metan %0,0-0,17 ve hidrojen %0,05-0,55 oranlarda açığa çıkmıştır (Basso, 2016).

Tablo 9.11. Farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde oluşan gaz ürün kompozisyonları

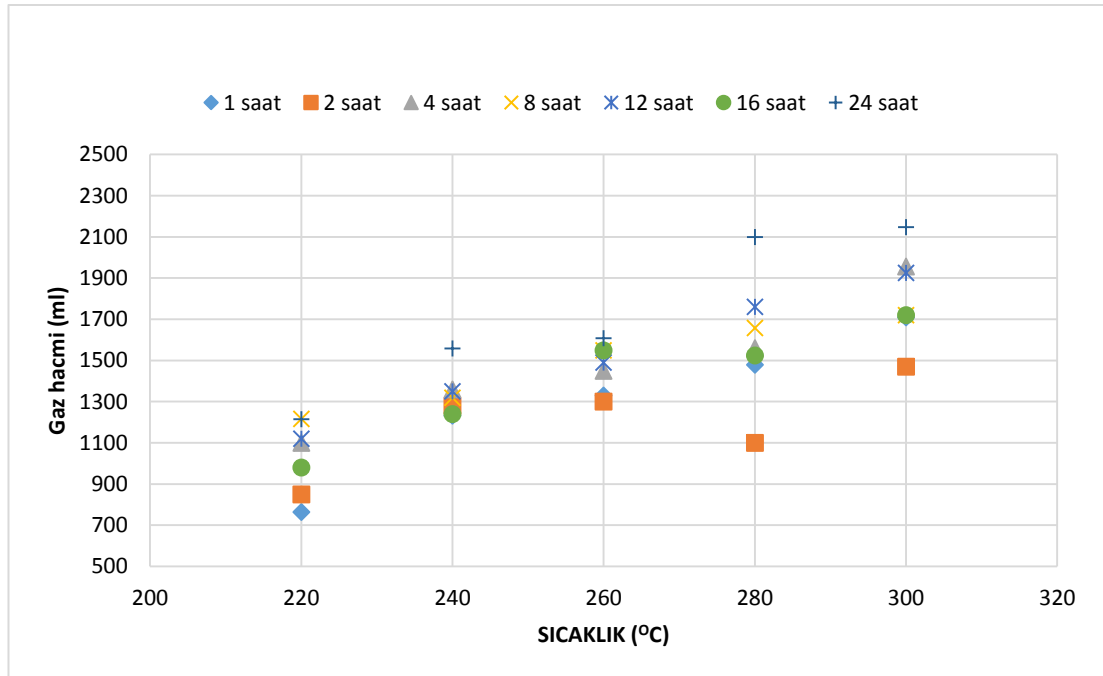
Bekletme Süresi (saat)	Sıcaklık (°C)	Gaz Konsantrasyonları (%)				
		CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>
1	220	85,00	4,93	6,07	-	1,29
	240	80,71	8,15	4,06	0,30	1,05
	260	83,12	8,66	4,01	-	1,16
	280	86,14	7,11	3,81	0,29	1,05
	300	86,14	7,11	3,81	0,29	1,05
2	220	87,10	5,50	6,90	-	2,57
	240	86,23	6,02	4,40	-	1,29
	260	82,30	7,43	3,29	-	0,58
	280	91,15	4,68	3,76	0,30	1,78
	300	87,58	4,68	4,87	0,95	2,41
4	220	88,21	6,27	6,75	-	2,29
	240	90,80	6,68	4,55	0,31	1,63
	260	86,86	4,60	4,54	0,55	1,91
	280	88,98	5,26	4,90	0,53	2,00
	300	89,26	2,37	3,85	1,09	1,09
8	220	83,37	5,24	4,27	-	1,31
	240	86,26	5,76	4,08	-	1,26
	260	90,67	3,24	3,90	0,28	1,81
	280	93,88	1,51	3,36	0,56	1,66
	300	83,29	1,00	3,77	1,54	1,38
12	220	85,80	4,97	6,07	-	3,08
	240	87,14	6,01	5,08	-	1,63
	260	93,35	2,21	3,71	0,95	0,45
	280	91,82	1,43	3,83	0,97	1,24
	300	93,02	0,17	2,16	1,68	0,77



Tablo 9.11. (Devamı)

Bekletme Süresi (saat)	Sıcaklık (°C)	Gaz Konsantrasyonları (%)				
		CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>
16	220	85,97	6,04	3,88	-	2,27
	240	87,13	5,96	3,05	0,36	2,10
	260	88,97	0,89	4,32	0,99	1,43
	280	87,14	6,01	5,08	-	1,63
	300	93,95	0,22	4,18	1,66	2,18
24	220	91,51	3,64	4,08	0,41	0,71
	240	88,38	1,38	7,65	0,64	4,81
	260	90,33	0,92	4,36	0,94	1,41
	280	84,69	0,23	3,61	1,89	1,62
	300	84,34	0,56	3,36	2,21	2,11

Şekil 9.7.'de görüldüğü gibi yapılan deneyler sonucunda artan sıcaklık ve bekletme sürelerinde gaz miktarlarında artış meydana gelmiştir.

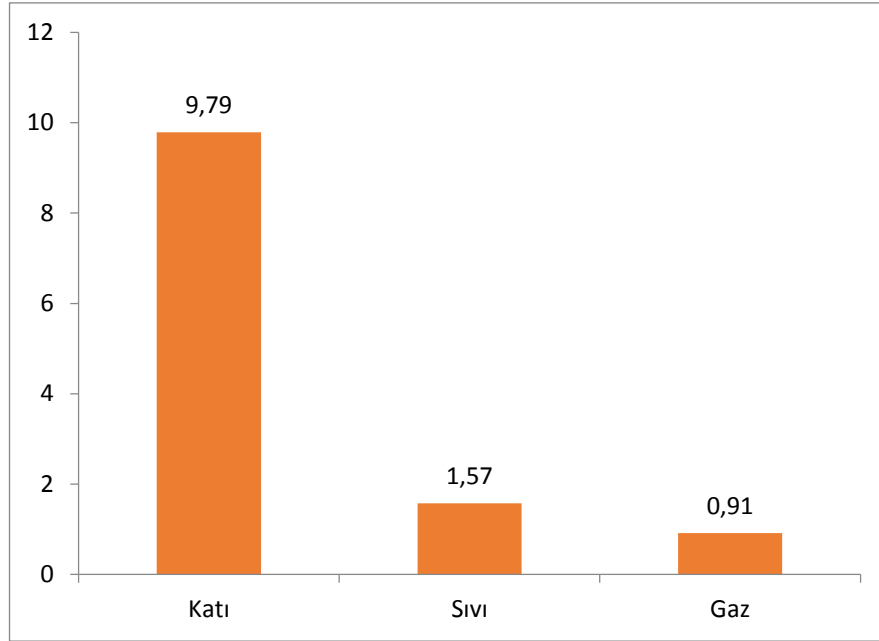


Şekil 9.7. Farklı proses koşullarında oluşan gaz hacmi

Sıcaklığın artmasına bağlı olarak reaktör içerisinde kendiliğinden oluşan basınç sürekli artış göstermiştir. Ayarlanan sıcaklığa erişildiğinde bekletme süresi devreye girmiş ve sıcaklık sabit olmasına rağmen gaz oluşumu sebebiyle basınç artış göstermiştir. Artan basınçlarda gaz üretimi de doğru orantılı olarak artmaktadır. 220°C sıcaklıkta 1 saat bekletme süresinde max basınç 28 bar ve gaz üretimi 765 ml olarak ölçülmüştür. 240°C, 260°C, 280°C, 300°C'ye artan sıcaklıklarda max basınç değerleri 62 bar'dan 92 bar'a kadar çıkararak gaz hacimleri ise sırasıyla 1230 ml, 1330 ml, 1480 ml ve 1710 ml bulunmuştur. En yüksek basınç değeri 300°C sıcaklık değeri için 24 saat bekletme süresinde 150 bar gözlemlenmiş ve max gaz hacmi 2148 ml elde edilmiştir.

#### **9.1.2.4. Karbon kütle dengesi**

HTK prosesinde yapılan analizler sonucu en yüksek ısı değere ulaştığımız hidrokömür örneği için karbon kütle dağılımı hesaplanmıştır. Katı ürün için karbon miktarı elementel analiz sonuçlarına, sıvı ürün ise toplam organik karbon değerine göre hesaplanmıştır. Gaz ürünlerinin karbon dağılımı da gaz kompozisyonu ölçümü sonrasında gaz hacimlerinin oda sıcaklığındaki yoğunluğuna bağlı olarak hesabı yapılmıştır. Ham pirininin elementel analiz sonuçlarına göre karbon miktarı 14,23 gr olarak bulunmuştur. Şekil 9.8.'de %50 katı oranı için 300°C sıcaklık ve 24 saat bekletme süresinde elde edilen hidrokömürün katı, sıvı ve gaz fazları arasındaki karbon dağılımı görülmektedir. Atık biyokütledeki karbon içeriğinin HTK işlemi sonrasında oluşan farklı fazdaki ürünlerden %68,8 oranı ile katı üründe kaldığı görülmektedir. Sıvı ve gaz ürünlerdeki karbon miktarları sırası ile %11,03 ve %6,4'tür. Literatürde de benzer şekilde yapılan HTK çalışmaları sonrasında en fazla karbon içeriğinin katıda daha sonrasında sıvı ve gaz üründe olduğu görülmüştür (Berge ve ark., 2011; Kabadayı, 2016).



Şekil 9.8. Hidrokömür karbon kütle dağılımı

## 9.2. Yaşam Döngüsü Analizi (LCA)

Hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle 0,05 kg ve 1 ton atık biyokütlesinden (pirina) elde edilen hidrokömürün her etki kategorisi için normalizasyon sayısal veri sonuçları Tablo 9.12. ve Tablo 9.13.'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

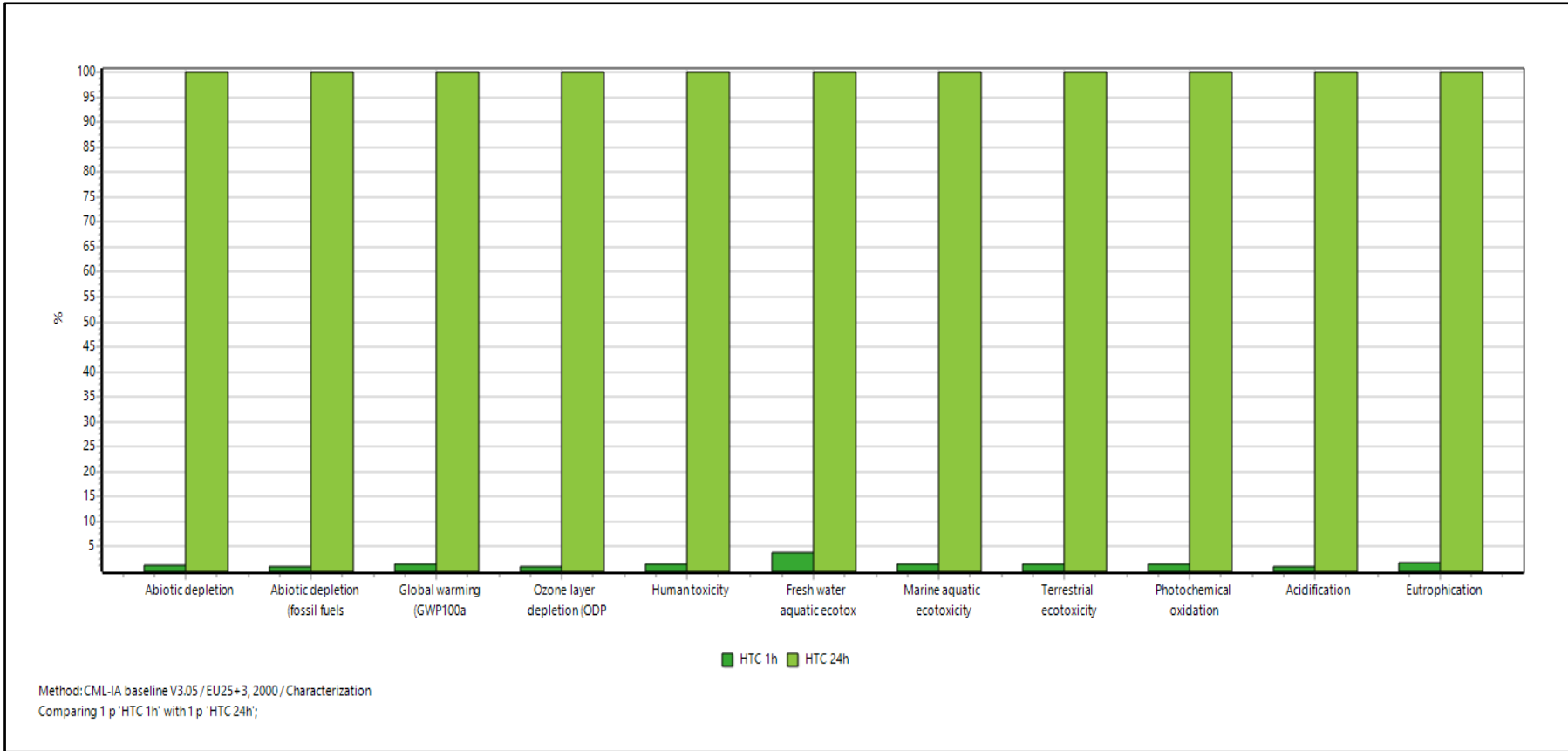
Tablo 9.12. 0,05 kg atık biyokütlesi için HTK yöntemi normalizasyon sayısal verileri

Etki Kategorisi	HTK 300°C 1 saat	HTK 300°C 24 saat
Abiyotik tüketim	1,13226E-08	9,37701E-07
Abiyotik tüketim (fosil yakıtlar)	0,74644972	67,37858144
Küresel ısınma	0,090955116	5,523854287
Ozon tabakası incilmesi	3,32637E-09	2,92201E-07
İnsana toksisite	0,035151813	2,352004526
Tatlı su ekotoksisitesi	0,134592026	3,537790825
Deniz ekotoksisitesi	137,1088837	8318,901358
Karasal ekotoksisitesi	0,000213031	0,013168411
Fotokimyasal oksidasyon	1,94172E-05	0,001172332
Asidifikasyon	0,000311047	0,028121681
Ötrofikasyon	0,000339855	0,019571938

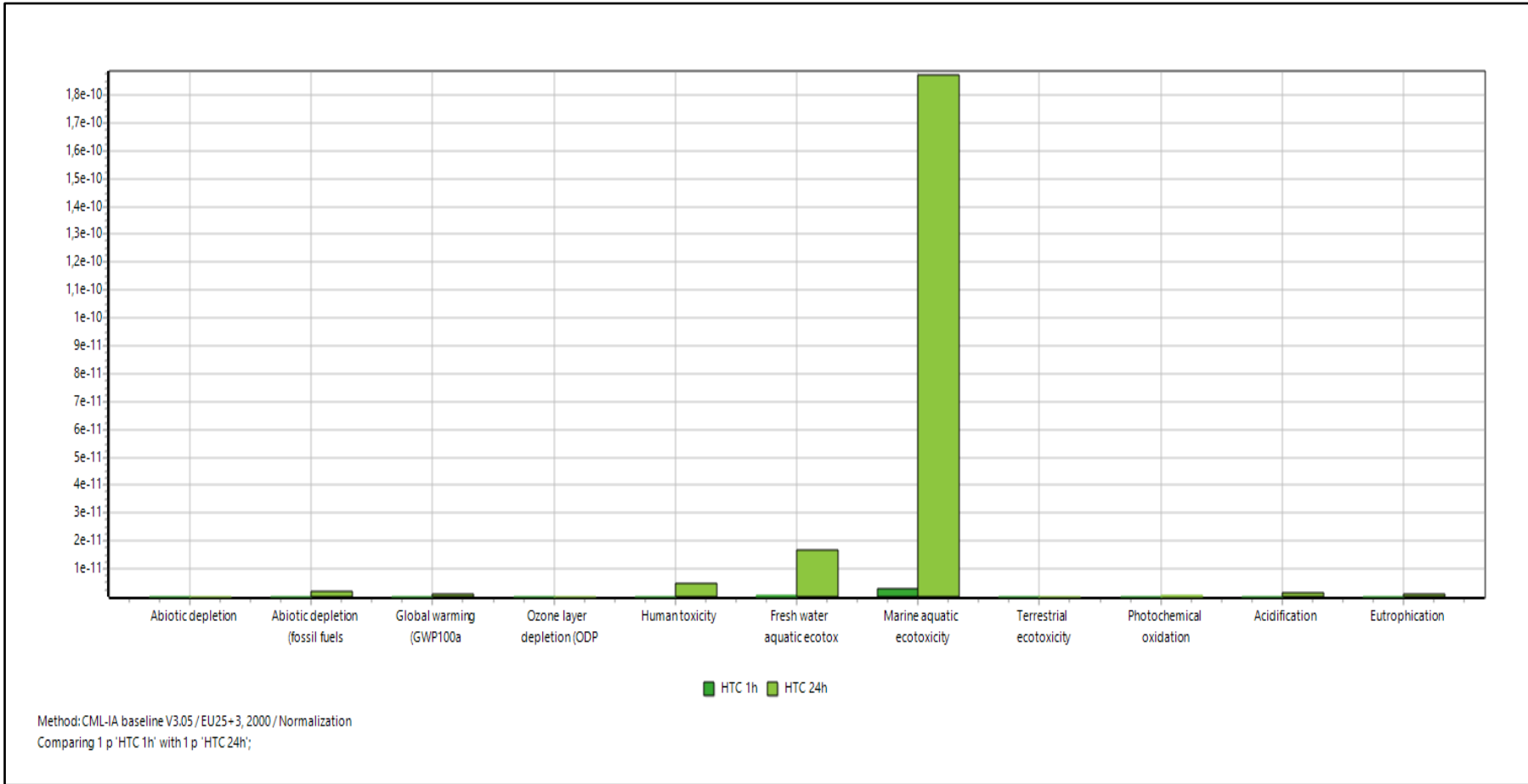
Tablo 9.13. 1 ton atık biyokütlesi için HTK yöntemi normalizasyon sayısal verileri

Etki Kategorisi	HTK 300°C 1 saat	HTK 300°C 24 saat
Abiyotik tüketim	0,010216848	0,018754022
Abiyotik tüketim (fosil yakıtlar)	733513,6771	1347571,629
Küresel ısınma	60401,47624	110477,0857
Ozon tabakası incilmesi	0,00318186	0,00584403
İnsana toksisite	25688,80257	47040,09053
Tatlı su ekotoksisitesi	39393,15062	70755,8165
Deniz ekotoksisitesi	90977546,96	166378027,2
Karasal ekotoksisitesi	143,976061	263,3682154
Fotokimyasal oksidasyon	12,87057608	23,44663902
Asidifikasyon	306,1407442	562,43362
Ötrofikasyon	215,3093622	391,4387566

Her etki kategorisi için Şekil 9.9.'da YDA karakterizasyon analizinin ve Şekil 9.10'da da normalizasyon analizinin grafiksel gösterimi verilmiştir.



Şekil 9.9. Yaşam döngüsü analizi karakterizasyon sonuçları grafiği



Şekil 9.10. Yaşam döngüsü analizi normalizasyon sonuçları grafiği

Her iki durum için etki kategorilerine bakıldığında aynı sıcaklık değeri için kısa bekletme sürelerinde (1 saat) gerçekleştirilen HTK işleminin en az çevresel etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Her bir kategori ayrı olarak incelenecek olursa, CLM-IA etki metodunda abiyotik tüketimin hem minerallere hem de fosil yakıtlara bağlı olduğu görülmektedir. İlk kategori mineral/maden rezervleri ile ilgili olup, minerallerin her bir çıkarımı için kg antimoni eş değeri/kg ekstraksiyonu olarak belirlenir. İkincisi ise yenilenemeyen fosil yakıtların kullanılması ile ilgilidir ve birimi MJ'dür (Yay, 2017).

Şekil 9.9.'a göre ilk abiyotik tüketim etki kategorisi için atık biyokütlenin HTK prosesi ile kömüre dönüştürme işlemi sırasında 24 saat bekletme süresinin uygulanması olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu aşamada elektrik kullanımı nedeni ile fosil yakıtların kullanılması abiyotik tükenmedeki en büyük olumsuz etki olarak kabul edilmektedir. Küresel ısınma etki kategorisi, karbonizasyon işlemi sonrası atmosfere salınan yüksek miktarda CO<sub>2</sub> ve az miktarlarda CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> gazlarından etkilenmektedir. Proses bekletme süresi arttıkça bu etkide artmaktadır. Bu sebeple kısa bekletme sürelerinde çalışmak gaz hacmini azaltacağı için küresel ısınmaya da etkisi daha az olacaktır. Ozon tabakasının incelmeye, ham petrol üretimi, petrol ve doğalgazın bir sonucu olan metan bromotrifloro halon 1301 den kaynaklanan bir etkidir. Bu etki kategorisi içinde en iyi HTK 1 saat işlemi çıkmıştır. İnsan toksisitesi, insan faaliyetleri sonucu serbest bırakılan kimyasal bileşiklerin emisyonlarından kaynaklanabilecek olan çevre sorunu olarak kabul edilir. Toksikite salınımları biyokütlenin hidrokömüre dönüşümü aşamasında oluşan emisyonlar ve toksik bileşenlere sahip atıklardır. Tatlı su, deniz ve karasal ekotoksositeye karbonizasyon işlemi sırasında prosesin bekletme sürelerinde elektrik kullanımdan kaynaklı baryum, vanadyum gibi kirleticilerde bu etki kategorisine katkıda bulunurlar. Bu sebeple en çok etki en fazla elektrik kullanımı gerçekleştiren 24 saat bekletme süresindeki HTK işleminde çıkmıştır. Fotokimyasal oksidasyon etki kategorisi hidrojen (tamamen ikame edilmiş) ve çift bağlar (doymamış) içeren uçucu organik bileşikler olarak fotokimyasal ozon oluşumuna katkıda bulunma potansiyeli olan maddeleri açıklamaktadır (Hauschild ve ark., 1997). Proses sırasında düşük miktarlarda oluşan gazlardan CO ve N<sub>2</sub> gazına bağlı NO<sub>x</sub> oluşumları serbest

fotokimyasal oksidasyon etkisi yaratır. Diğer kategorilerde de önemli etkiye sebep olan elektrik kullanımı fotokimyasal oksidasyona da olumsuz neden olmaktadır. HTK işlemi sonrasında oluşan hidrokömürün enerji üretimi sırasında açığa çıkardığı SO<sub>2</sub> emisyonları ve NO<sub>x</sub> emisyonları asidifikasyona sebep olur. Ötrofikasyon, atıklarda bulunan karbon, azot, fosfor gibi maddelerin yüzeysel sulara karışması ile meydana gelmektedir. En yüksek ötrofikasyon etkisine, daha yüksek organik madde içeriğine sahip atıksu açığa çıkaran 24 saat bekletme süresindeki karbonizasyon işlemi sebep olmaktadır.

Tüm etki kategorileri sonuçlarına göre farklı bekletme sürelerinde uygulanan HTK yönteminde en uygun çevresel yöntem 1 saat bekletme süresi için yapılan analizde elde edilmiştir. Farklı atık biyokütleleri için yapılan yaşam döngüsü analizi sonucunda normalizasyon ve karakterizasyon grafikleri aynı çıkmıştır. En fazla çevresel etki; HTK reaktörünün ısınma ve reaksiyon aşamasında kullandığı elektrik ve oluşan hidrokömürün kurutma aşamasında kullandığı elektrik tüketiminden kaynaklanmıştır.



## BÖLÜM 10. SONUÇ

Bu çalışmada, hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile atık biyokütle örneği pirina karbon içeriğince zenginleştirilmiş hidrokömüre dönüştürmüştür. Hidrotermal karbonizasyon işlemi sırasında değişen sıcaklık (220°C, 240°C, 260°C, 280°C, 300°C), bekletme süresi (1, 2, 4, 8, 12, 16, 24 saat) ve atık/su (%25-50) oranı gibi proses parametrelerinin hidrokömür kalitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar doğrultusunda birincil deney değişkenleri olarak sıcaklık, deney süresi ve biyokütle/su oranlarındaki artışlar ile enerji değerlerinin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar literatürdeki verilerle benzerlik göstererek desteklenmektedir (Benavente ve Fullana, 2015; Missaoui ve ark., 2017; Volpe ve Fiori, 2017; Gültekin, 2017). Yapılan farklı karbonizasyon işlemlerinde elde edilen hidrokömür örneklerinin en yüksek enerji değerleri %50 katı oranı için en yüksek sıcaklık (300°C) ve en uzun bekletme süresinde (24 saat) 32,67 MJ/kg olarak ölçülmüştür. Ham pirinanın üst ısıl değerine kıyasla HTK işlemi sonrasında oluşan hidrokömürün enerji değerinde %57 oranında artış meydana gelmiştir. Enerji değerlerindeki artışlar elementel analiz sonuçları ile desteklenmekte olup linyit kömüre oranla daha yüksek karbon içeriğine sahip hidrokömür elde edilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon işleminde tüm numunelerin karbon içerikleri giriş maddesine kıyasla artış gösterirken aynı zamanda oksijen miktarında da azalma gözlenmiştir. Hidrokömürün atomik oranlarına göre değer aralıkları verilen Van Krevelen diyagramı çizilerek analiz sonuçlarının karşılık geldiği bölgeler linyit ve turba kömür olarak tespit edilmiştir. Bu doğrultuda HTK işleminin özellikle atık biyokütlelerden katı yakıt elde etmek amacıyla termokimyasal dönüşüm alanında başarılı bir yöntem olduğunu göstermektedir. Ayrıca hidrokömür örneklerin elementel analiz sonuçlarında kükürt miktarları sıfır çıkmıştır. Linyitin yanması esnasında kükürt oksitler oluşturarak havayı kirlettiği göz önünde bulundurulduğunda çevresel açıdan hidrokömürlerin linyite nazaran çok daha çevreci bir yakıt olduğu ortaya çıkmaktadır. Linyitin kül miktarına göre hidrokömürün kül

içeriğinin düşük olmasıda hidrokömürün enerji amaçlı kullanırken bir avantajı olarak kabul edilmektedir.

HTK işlemi sırasında bir diğer ürün olarak yüksek oranda CO<sub>2</sub> içeren gaz ürünler oluşmaktadır. Gaz halindeki ürünlerin miktarı artan reaksiyon sıcaklığı ve bekletme sürelerinde artış göstermiştir. En yüksek gaz hacmi 150 bar basınç altında 300°C sıcaklık ve 24 saat bekletme süresinde meydana gelmiş ve 2148 mL olarak ölçülmüştür. Oluşan bu gaz hacminin kompozisyonu %84,34 CO<sub>2</sub>, %0,56 CO, %3,36 N<sub>2</sub>, %2,21 CH<sub>4</sub> ve %2,11 O<sub>2</sub> içermektedir. Yüksek oranda karbondioksit gazı salınımı yapmasına rağmen, biyokütle enerjisi karbondioksit açısından nötr yakıtlar olarak ifade edilmektedir. Çünkü biyokütle oluşumu esnasında atmosferden CO<sub>2</sub>'i kullandığından karbondioksit çevrimini sıfır yapmaktadır.

HTK işlemi sonrası sıvı ürün sonuçlarına bakıldığında pH değerlerinin düştüğü, iletkenlik değerlerinin ise büyük oranda arttığı sonucuna varılmıştır. Literatürde pH değerindeki bu düşüş biyokütlenin karbonizasyon işlemi sırasında sıcaklığa bağlı parçalanarak suyla karışması sonucu organik asit formuna geçmesiyle açıklanmaktadır (Funke ve Ziegler, 2009; Basso, 2016). İletkenlik değerlerindeki artış ise karbonizasyon işlemi sırasında inorganik maddelerin ve minerallerin sıvıya geçmesi ile açıklanmaktadır (Kabadayı, 2016). HTK proses suyu yüksek oranda KOİ ve TOK konsantrasyonları içermektedir. KOİ sonuçları 65.667-108.071 mg/L arasında değerler alırken TOK, 24.233-29.233 mg/L aralığında çıkmıştır. Proses suyu yüksek miktarda çözülmüş organik maddeler ve inorganik maddeleri içermektedir. Zengin organik içerikli HTK proses suyunun geri kazanılabilirliği üzerinde araştırmalar yapılmıştır ve yapılmaya devam etmektedir (Uddin ve ark., 2013; Stemann ve ark., 2013; Kabadayı, 2016).

Yapılan analizler sonucunda en yüksek hidrokömür ısıl değerine sahip %50 katı oranı ile yapılan 300°C 24 saat ve bu ısıl değere yakın farklı olarak 300°C 1 saat bekletme süresindeki deney sonuçları hem çevresel hem de ekonomik analizlerle değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonuçlarına göre, 24 saat bekletme süresi için hidrokömür üst ısıl değeri en yüksek çıkmasına rağmen YDA sonuçlarında fazla

elektrik tüketiminden kaynaklı 300°C 1 saatlik işletim süresi ile gerçekleşen proses çevresel açıdan daha uygun kabul edilmiştir.

HTK prosesinin yakıt elde edilmesinde uygun ve çevresel açıdan faydalı bir yöntem olduğu sonuçlarını elde eden birçok araştırma olmasına rağmen HTK prosesi sonrası sıvı ürünün arıtma yaklaşımlarının ve yöntemlerinin değerlendirilmesinde sınırlı sayıda çalışmalar bulunmaktadır. Bu sebeple daha çevreci bir yaklaşım olarak değerlendirebilmek adına hidrotermal karbonizasyon yönteminin çıkış ürünleri üzerine daha ayrıntılı çalışmalar yapılması önerilmektedir. Reaktörden çıkacak yüksek sıcaklık ve basınç altındaki zengin organik içeriğe sahip su buharının enerjiye dönüştürülmesinde bir alternatif olabilir.

## KAYNAKLAR

- Akın, S. 2005. Biyokütle olarak pirinanın enerji üretiminde kullanılması. III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı, Mersin.
- Alhashimi, H.A. Aktaş, C.B. 2017. Life cycle environmental and economic performance of biochar compared with activated carbon: A meta-analysis. *Resources, Conservation and Recycling.*, 118: 13-26.
- Aydıncak, K. 2012. Hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle gerçek ve model biyokütlelerden karbon nanoküre sentezi ve karakterizasyonu. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Ayman Öz, N. (2017). İki fazlı anaerobik sistemler ve elektrohüroliz yöntemleri kullanılarak zeytin karasuyunun enerji potansiyelinin karşılaştırılması. (Proje No.114Y179).
- Basso, D. 2016. Hydrothermal carbonization of waste biomass. University of Trento, Environmental Engineering, Doctoral thesis.
- Başkan AE. 2010. Zeytinyağı işletmelerinin atıkları ve değerlendirilme yolları. T.C. Güney Ege Kalkınma Ajansı, 1-3.
- Bayraç, H.N. Özarıan, B. 2018. Biyokütle enerjisi ve ekonomik büyüme arasındaki ilişkinin ampirik bir analizi: türkiye örneği. *DergiPark.*, 8(17): 1-17.
- Bayrak, F. 2014. Elektrik üretiminde kullanılan linyitin madencilik aşamasına ait yaşam döngüsü değerlendirmesi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Benavente, V. Fullana, A. 2015. Hydrothermal carbonization of olive mill waste: Effect of the olive oil load on the hydrochar properties. *International Conference on Green Energy & Expo.*, 5(6): 57.
- Benavente, V. Fullana, A., Berge, N.D. 2017. Life cycle analysis of hydrothermal carbonization of olive mill waste: Comparison with current management approaches. *Journal of Cleaner Production.*, 142(4): 2637-2648.
- Berge, N.D. Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Neubauer Y., Titirici, M.M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., Emmerich, K.H. 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels.*, 2(1): 89-124.

- Berge, N.D. Ro, K.S., Mao, J., Flora, J.R.V., Chappell, M., Bae. S. 2011. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environmental science and Technology.*, 45: 5696-703.
- Bergius, F. 1913. Die anwendung hoher drucke bei chemischen vorgangen und eine nachbidung des entstehungsprozesses der steinkohle. Verlag Wilhelm Knapp, Halle an der Saale, Germany.
- Blazsó, M. Jakab, E., Vargha, A., Székely, T., Zoebel, H., Klare, H. 1986. The effect of hydrothermal treatment on a Merseburg lignite. *Fuel.*, 65: 337-341.
- Bobleter, O. 1994. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Progress in Polymer Science.*, 19: 797-841.
- Bridle, T. Hammerton, I., Hertle, C. 1990. Control of heavy-metals and organochlorines using the oil from sludge process. *Water Science and Technology.*, 22: 249-258.
- Cantrell, K. Ro, K., Mahajan, D., Anjom, M., Hunt, P.G. 2007. Role of thermal conversion in livestock waste-to-energy treatments: Obstacles and opportunities. *Industrial and Engineering Chemistry Research.*, 46: 8918-8927.
- Chen, X. Lin, Q., He, R., Zhao, X., Li, G. 2017. Hydrochar production from watermelon peel by hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology.*, 241: 236-243.
- Chen, X. Ma, X., Peng, X., Lin, Y., Yao, Z. 2018. Conversion of sweet potato waste to solid fuel via hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology.*, 249: 900-907.
- Çıtak, D. 2006. Zeytinyağı ve pirina yağındaki BAP kirliliğinin HPLC ile tespiti. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Çokaygil, Z. 2005. Atık yönetimi planlamasında yaşam döngüsü analizi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Danso-Boateng, E., Shama, G., Wheatley, A.D., Martin, S.J., Holdich, R.G. 2015. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: effect of process conditions on product characteristics and methane production. *Bioresource Technology.*, 177: 318-327.
- Demirel, Y.E. Öztürk, E., Kitis, M. 2017. Yaşam döngüsü analizi ve endüstriyel uygulama örnekleri. *Researchgate.*, 1-17.
- Demirer, G. N. 2017. Pratik yaşam döngüsü analizi kılavuzu AB sürecinde işletmeler ve kamu için yaşam döngüsü analizi yöntem ve örnekleri, *Sürdürülebilir Üretim ve Tüketim Yayınları-1.*, 44.

- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. (2017). 2017 Dünya ve Türkiye enerji ve tabii kaynaklar görünümü
- Erlach B. Tsatsaronis G. 2010. Upgrading of biomass by hydrothermal carbonisation: analysis of an industrial-scale plant design. 23rd International Conference., Lausanne, Switzerland, 14-17.
- Erlach B. Tsatsaronis G., Harder B. 2012. Combined hydrothermal carbonization and gasification of biomass with carbon capture. *Energy.*, 45(1): 329-338.
- Erses Yay, A. S., 2017. Yaşam döngüsü analizinin ambalaj atıklarının yönetiminde kullanılması. *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(5): 1008-1017.
- Fakkaew, K. Koottatep, T., Polprasert, C. 2015. Effects of hydrolysis and carbonization reactions on hydrochar production. *Bioresource Technology.*, 192: 328-334.
- Funke, A. Ziegler, F. 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Bio-ref.* 4(2):160-177.
- Gao, P. Zhou, Y., Meng, F., Zhang, Y., Liu, Z., Zhang, W., Xue, G. 2016. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *ScienceDirect.*, 97:238-245.
- Ghanim, B.M. Pankey, A.S., Kwapinski, W., Leahy, J.J. 2016. Hydrothermal carbonisation of poultry litter: Effects of treatment temperature and residence time on yields and chemical properties of hydrochars. *Bioresource Technology.*, 216: 373-380.
- Ghanim, B.M. Pankey, A.S., Kwapinski, W., Leahy, J.J. 2017. Hydrothermal carbonisation of poultry litter: Effects of initial pH on yields and chemical properties of hydrochars. *Bioresource Technology.*, 238: 78-85.
- Glasner, C. and et al. (2011). Hydrothermale carbonisierung: ein überblick. *chemie ingenieur technik*, 83(11), 1932-1943.
- Gugemos, A.A. 2003. Environmental impacts of on-site construction processes: focus on structural frames. *California Üniversitesi, Doktora tezi.*
- Guo, S. Dong, X., Wu, T., Zhu, C. 2016. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties. *Energy Conversion and Management.*, 123: 95-103.
- Gültekin, S. 2017. Biyokömürleştirme ve hidrotermal karbonizasyon yöntemleri ile elde edilen ürünlerin karşılaştırılması. *Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.*

- Günaydın, G. 2011. Sürdürülebilirlik kapsamında çevresel ürün bildirelilerinden yapı sektöründe uygulanması: Türkiye için öneri. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mimarlık, Yüksek Lisans Tezi.
- Gündüz Balpetek F. Alay E. Özdoğan E. 2012. Sürdürülebilir kalkınma için yaşam döngüsü değerlendirmesi ve tekstil sanayi etkisi. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi.*, 6(2): 28-40.
- Hashaikah, R. Fang, Z., Butler, I.S., Hawari, J., Kozinski, J.A. 2007. Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion. *Fuel.*, 86: 1614-1622.
- Hatipoğlu, K. 2017. Hatay ilinde yakacak olarak kullanılan pirinanın kalite özelliklerinin belirlenmesi. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Hauschild, M.Z. Wenzel, H., Alting, L. 1997. Environmental assessment in product development. *Proceedings of The Royal Society A.*, 355(1728): 1373-1386.
- Heilmann, S.M. Davis, H.T., Jader, L.R., Lefebvre, P.A., Sadowsky, M.J., Schendel, F.J. 2010. Hydrothermal carbonisation of microalgae. *Biomass and Bioenergy.*, 34: 875-882.
- Hoekman, S.K. Broch A., Robbins, C. Zielinska, B., Felix, L. 2011. Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. *Energy Fuels.*, 25: 1802-1810.
- Hoekman, S.K. Broch A., Robbins, C. 2012. Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. *Biomass Convers Biorefinery.*, 3: 113-126
- Inoue, S. Hanaoka, T. Minowa, T. 2002. Hot compressed water treatment for production of charcoal from wood. *J Chem Eng Jpn.*, 35 (10): 1020-1023.
- Irbaş, E. 2018. Kayseri ili evsel katı atık yönetimi için yaşam döngüsü analizi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- ISO 14040 Çevre Yönetimi-Hayat Boyu Değerlendirme-İlkeler ve Çerçeve, 2007.
- ISO 14044 Çevre Yönetimi-Hayat Boyu Değerlendirme-Gerekler ve Kılavuz, 2007.
- Kabadayı, A. 2016. Investigation of reusability of process water in the hydrothermal carbonization of biomass. Ege University, Institute Of Natural And Applied Sciences, Chemistry Department, Master Thesis.
- Kabyemela, B.M. Adschiri, T., Malaluan, R.M., Arai, K. 1999 . Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: Detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics. *Industrial and Engineering Chemistry Research.*, 38: 2888-2895.

- Karaca, C. Bozođlu, B., Polat, O. 2015. Hatay ili pirina atık miktarının ve enerji potansiyelinin haritalanması. *Uludađ Üniversitesi, Ziraat Fakóltesi Dergisi.*, 29(2): 55-60.
- Koç, A. Yağlı, H., Koç, Y., Uđurlu, İ. 2018. Dünyada ve Türkiye’de enerji görünümünün genel değerlendirilmesi. *mühendis ve makine.*, 86-114.
- Kruse, A. Gawlik, A. 2003. Biomass conversion in water at 330-410°C and 30-50 Mpa. identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways. *Industrial and Engineering Chemistry Research.*, 42: 267–279.
- Kuster B.F.M. 1990. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A review focussing on its manufacture. *Biosynthesis Nutrition Biomedical.*, 42(8): 314-321.
- Landais, P. Michels, R., Elie, M. 1994. Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation?. *Organic Geochemistry.*, 22: 617-630.
- Lau, F.S. Roberts, M.J., Rue, D.M., Punwani, D.V., Wen, W.W., Johnson, P.B. 1987. Peat beneficiation by wet carbonisation. *International Journal of Coal Geology.*, 8: 111-121.
- Liang, B. Lehmann, J., Solomon, D. 2006. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal.*, 70: 1719-1730.
- Libra J.A. Ro K.S., Kammann C., Funke A., Berge N.D., Neubauer Y. 2011. Hydrothermal carbonization of Biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes, and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels.*, 2: 71-106.
- Liu, Z. Quek, A., Hoekman, S.K., Balasubramanian, R. 2013. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel.* 103: 943-949
- Lu X. Berge N.D. 2014. Influence of feedstock chemical composition on product formation and characteristics derived from hydrothermal carbonization of mixed feedstocks. *Bioresource Technology.*, 166: 120-131.
- Lucian, M. Fiori, L. 2017. Hydrothermal carbonization of waste biomass: process design, modeling, energy efficiency and cost analysis. *Energies.*, 10(2): 211.
- Luijckx, G.C.A. 1994. Hydrothermal conversion of carbohydrates and related compounds. *Technical University of Delft*, 31-45.
- Malat’ák, J. Dlabaja, T. 2015. Hydrothermal carbonization of stabilized sludge and meat and bone meal. *Res.*, 61: 21-28.
- Mammadov, A. Cılız, N. 2017. Yaşam döngüsü analizi: tanımı, amacı, sürdürülebilirlik kavramlarıyla ilişkisi ve sanayideki yeri. *Kaşkınmada Anahtar Verimlilik Dergisi.*, 345: 4-9.



- Masselter, S. Zemann, A., Bobleter, O. 1995. Analysis of lignin degradation products by capillary electrophoresis. *Chromatographia.*, 40: 51-57.
- McKendry, P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology.*, (83): 37-46.
- McKendry, P. 2002. Energy production from biomass (part 2): conversion Technologies. *Bioresource Technology.*, (83): 47-54.
- Missaoui, A. Bostyn, S., Belandria, V., Cagnon, B., Sarh, B., Gökalp, İ. 2017. Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*, 128: 281-290.
- Mumme, J. Eckervogt, L., Pielert, J., Diakité, M., Rupp, F., Kern, J. 2011. Hydrothermal carbonisation of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology.*, 102: 9255-9260.
- Murray, J.B. Evans, D.G. 1972. The brown-coal/water system: Part 3. Thermal dewatering of brown coal. *Fuel.*, 51: 290-296.
- Nakason, K. Panyapinyopol, B., Kanokkantapong, V., Viriya-empikul, N., Kraithong, W., Pavasant, P. 2017. Hydrothermal carbonization of unwanted biomass materials: effect of process temperature and retention time on hydrochar and liquid fraction. *Journal of the Energy Institute.*, 1-11.
- Nelson, D.A. Molton, P.M., Russell, J.A. 1984. Application of direct thermal liquefaction for the conversion of cellulosic biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development.*, 23: 471-475.
- Niemann, M. Michael, W. 2017. Stable isotope systematics of coalbed gas during desorption and production. *Geosciences.*, 7(2): 43
- Oliveira, I. Blöhse, D., Ramke, H.G. 2013. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresour Technol.*, 142: 138-146.
- Ouazzane, H. Laajine, F., Yamani, M.E., Hilaly, J.E., Rharrabti, Y., Amarouch, M.Y., Mazouzi, D. 2017. Olive mill solid waste characterization and recycling opportunities: a review. *Journal of Materials and Environmental Sciences.*, 8(8): 2632-2650.
- Özay, Y. 2014. Antep fıstığı kabuklarının sıvılaştırma koşullarının araştırılması. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Pande, M. Bhaskarwar, A.N. 2012. Chapter 1-Biomass conversion to energy. biomass conversion, Springer, 1-90

- Paneque, M. De la Rosa, J.M., Kern, J., Reza, M.T., Knicker, H. 2017. Hydrothermal carbonization and pyrolysis of sewage sludges: what happen to carbon and nitrogen?. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*, 128: 314-323.
- Peterson A.A. Vogel, F., Lachance, R.P., Fröling, M., Antal, M.J. 2008. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of suband supercritical water technologies. *Energy Environ Sci.*, 1: 32-6.
- Poerschmann, J. Weiner, B., Baskyr, I. 2013. Organic compounds in olive mill wastewater and in solutions resulting from hydrothermal carbonization of the wastewater. *Chemosphere.*, 92: 1472-1482.
- Reza, M.T. 2011. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. University of Nevada, Chemical Engineering, Master of Science.
- Reza, M.T. Wirth, B., Lüder, U., Werner, M. 2014. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technology.*, 169: 352-361
- Roman, S. Nabais, J.M.V., Laginhas, C., Ledesma, B. and González, J.F. 2012. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Processing Technology.*, 103: 78-83.
- Saba, A. McGaughey, K., Reza, M.T. 2019. Techno-economic assessment of co-hydrothermal carbonization of a coal-miscanthus blend. *Energies.*, 12(4): 630.
- Schuhmacher, J.P. Huntjens, F.J., Van Krevelen, D.W. 1960. Chemical structure and properties of coal XXVI – Studies on artificial coalification. *Fuel.*, 39: 223-234.
- Sevilla, M. Fuertes, A.B. 2009. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon.*, 47: 2281-2289.
- Seyedsadr, S. Afif, R.A., Pfeifer, C. 2018. Hydrothermal carbonization of agricultural residues: A case study of the farm residues -based biogas plants. *Carbon Resources Conversion.*, 1: 81-85.
- Sımağ, A. (2010). Çeşitli biyokütlelerin piroliz ve hidrotermal işlemlerle değerli kimyasallara dönüşümlerinin incelenmesi. (Proje No.106M412).
- Smith, A.M. Singh, S., Ross, A.B. 2016. Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: Influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar. *Fuel.*, 169: 135-145.
- Stemann, J. Putschew, A., Ziegler, F. 2013. Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. *Bioresource Technology.*, 143: 139-146.
- Sugimoto, Y. Miki, Y. 1997. Chemical structure of artificial coals obtained from cellulose, wood and peat. 1997. *DGMK Tangungsber*, 187-190.

- T.C. Gümrük Ve Ticaret Bakanlığı Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü. (2018). 2017 yılı zeytin ve zeytinyağı raporu.
- Takeda, N. Sato, S., Machihara, T. 1990. Study of petroleum generation by compaction pyrolysis–I. Construction of a novel pyrolysis system with compaction and expulsion of pyrolyzate from source rock. *Org Geochem.*, 16: 143-153.
- Tangüler, M. Gürsel, P., Meral, Ç. 2015. Türkiye'de uçucu küllü betonlar için yaşam döngüsü analizi. *ResearchGate.*, 1-12.
- Taşkın, A. 2013. Rüzgar enerjisinden elektrik üretiminin yaşam döngü analizi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Thomsen, M.H. Thygesen, A., Thomsen, A.B. 2008. Hydrothermal treatment of wheat straw at pilot plant scale using a three-step reactor system aiming at high hemicellulose recovery, high cellulose digestibility and low lignin hydrolysis.. *Bioresour Technol.*, 99: 4221-4228.
- Titirici, M.M. Thomas, A., Antonietti, M. 2007. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO2 problem. *New Journal of Chemistry.*, 31: 787-789.
- Tsukashima, H. 1967. Alkaline permanganate oxidation of artificial coals prepared from lignin and cellulose. *Fuel.*, 46: 177-185.
- Tunalıoğlu, R. Bektas, T. 2011. Karasu sorununda arıtma tesisleri ve yerleşim planlaması, *Tarım Ekonomisi Dergisi*, 17(1): 29-36.
- Türk Standartları Enstitüsü (TSE). 2007. TS EN ISO 1404: Çevre Yönetimi-Hayat Boyu Değerlendirme-Hayat Boyu Değerlendirme., Ankara.
- Türkiye Elektrik Ve Ticaret A.Ş. Genel Müdürlüğü Sektör Raporu 2017. (2017). Ankara: Stratejik Yönetim Ve Dış İlişkiler Dairesi Başkanlığı İstatistik Ve Strateji Geliştirme Müdürlüğü.
- Uddin, H. Reza,M, T., Lynam, J.G., Coronella, C.J. 2013. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. *Biomass and Bioenergy.*, 49: 86-94.
- Ulu, F. 2011. Soma deniz kömürü ve ay çekirdeği kabuğu yarı kokunun birlikte briketlenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Üçgül, İ. Akgül, G. 2010. Biyokütle teknolojisi., *Yekarum Dergi.*, 1(1): 3-11
- Üçışık Erbilin, S. Şahin, G. 2014. Enerji coğrafyası kapsamında Türkiye'de linyit. *Doğu Coğrafya Dergisi.* 33:135-160

- Venderbosch, R.H. Sander, C., Tjeerdsma, B. 2000. Hydrothermal conversion of wet biomass. Report GAVE-9919.
- Volpe, M. Fiori, L. 2017. From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: The role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*, 124: 63-72.
- Wirth, B. Mumme, J., Erlach, B. 2012. Anaerobic treatment of waste water derived from hydrothermal carbonization. 20 th European Biomass Conference and Exhibition. Milan., 1-10
- Wirth, B. Mumme, J. 2013. Anaerobic digestion of waste water from hydrothermal carbonization of corn silage. *Applied Bioenergy.*, 1-10.
- Xiao, K. Liu, H., Li, Y., Yi, L., Zhang, X., Hu, H., Yao, H. 2018. Correlations between hydrochar properties and chemical constitution of orange peel waste during hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology.*, 265: 432-436.
- Yaman, S. 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, energy conversion and management., 45: 651-671.
- Yan, W. Acharjee, T., Coronella, C.J., Vasquez, V.R. 2009. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress & Sustainable Energy.* 28(3):435-440.
- Yan, W. Hastings J.T., Acharjee, T.C., Coronella, C.J., Vasquez, V.R. 2010. Mass and energy balance of wet torrefaction of lignocellulosic biomass. *Energy Fuels.*, 24: 4738-4742.
- Yanık, J. Uçar, S. (2016). Sürdürülebilir kaynak olarak biyokömür. (Proje No.114M001). TÜBİTAK, ULAKBİM.
- Ying, G.A.O. Han-ping C., Jun W., Tao S.H.I., Hai-ping Y., Xian-hua W., 2011. Characterization of products from hydrothermal liquefaction and carbonation of biomass model compounds and real biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology.*, 39(12): 893-900.
- Yu, Y. Lou, X., Wu, H. 2008. Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods. *Energy Fuels.*, 22(1): 46-60.
- Yumak, T. 2016. Çeşitli biyokütlelerden hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile biyokömür eldesi ve karakterizasyonu. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- Zhai, Y. Peng, C., Xu, B., Wang, T., Li, C., Zeng,G., Zhu, Y. 2016. Hydrothermal Carbonisation Of Sewage Sludge For Char Production With Different Waste Biomass: Effects Of Reaction Temperature And Energy Recycling. *Energy.*, 127:167-174.

Zhang, J. Lin, Q., Zhao, X. 2014. The Hydrochar Characters of Municipal Sewage Sludge Under Different Hydrothermal Temperatures and Durations. ScienceDirect., 13(3): 471-482.

<http://bepa.gov.tr/>, Erişim Tarihi: 16.04.2019.

<http://bepa.yegm.gov.tr/>, Erişim Tarihi: 04.04.2019.

<https://biochar-international.org/state-of-the-biochar-industry-2014/>, Erişim Tarihi: 17.04.2019.

<https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Anasayfa>., Erişim Tarihi: 04.04.2019.

<https://www.epdk.org.tr/>, Erişim Tarihi: 13.04.2019.

<http://www.kurutma.net/>, Erişim Tarihi: 13.04.2019.

<https://www.sakarya-saski.gov.tr/>, Erişim Tarihi: 13.04.2019.

<http://zeytinay.csb.gov.tr/zeytinyagi-uretim-proseslerinin-karsilastirilmesi-i-5620/>., Erişim Tarihi: 17.04.2019.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Bilge Birinci, 05.12.1993'te Libya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Zonguldak'ta tamamladı. 2011 yılında Zonguldak Başöğretmen Atatürk Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2011 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü 2016 yılında bitirdi. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2017-2018 yılları arasında 116Y141 kodlu TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak çalıştı.