T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

BİYOKÜTLE PİROLİZİNDEN KARBON TEMELLİ MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Haneen Atta Hussein HUSSEIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Prof. Dr. Bahattin AYDINLI

Dr. Öğr. Üyesi Hakan ADA

TEMMUZ - 2021
KASTAMONU

TEZ ONAYI

Haneen Atta Hussein HUSSEIN tarafından hazırlanan "**Biyokütle Pirolizinden Karbon Temelli Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu**" adlı tez çalışmasının savunma sınavı **28.07.2021** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Prof. Dr. Bahattin AYDINLI Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Tamer EREN Kırıkkale Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Elif AŞIKUZUN Kastamonu Üniversitesi	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü Prof. Dr. İzzet ŞENER .....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Haneen Atta Hussein HUSSEIN

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYOKÜTLE PİROLİZİNDEN KARBON TEMELLİ MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Haneen Atta Hussein HUSSEIN

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
DANIŞMAN: Prof. Dr. Bahattin AYDINLI

Dr. Öğr. Üyesi Hakan ADA

Artan enerji ve yakıt ihtiyacının neden olduğu karbon bazlı emisyonlar iklim değişikliğine yol açan küresel ısınmaya neden omaktadır, Bu durum fosil yakıtlarının kısıtlandırılmasına ve yenilenebilir ve verimli alternatif enerji ve malzeme kaynaklarına daha çok önem verilmesi ile neticelenmektedir. Biyokütle hem enerji hem de malzeme kaynağı olarak fosil kaynaklara en çok benzeyendir ve bu özelliği nedeni ile diğer sadece yenilenebilir enerji kaynaklarından ayrışmaktadır. Biyokütle, biyotik malzemelerden abiyotik değişkenler ile elde edilen yenilenebilir bir enerji kaynağıdır.

Piroliz işlemi biyokütleden değerli ürün ve enerji elde etmenin başlıca yöntemidir. Havasız veya inert ortamlarda yüksek sıcaklık altında biyokütlenin göreceli düşük molekül ağırlıklı bileşiklere parçalanma işleminin adıdır piroliz. Elde edilen ürünler kömür benzeri biyochar, petrol eşdeğeri tar ve hidronjence zengin gaz olarak bilinir. Alternatif bir kaynak olarak biyokütle dünyada bol miktarda bulunmakta ve verimli bir şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada biyokütle olarak palmiyegillerden hurma ağacı kılıfı ve yumrulu bitkilerden sarımsak kabuğu kullanılmıştır. Hurma kılıfı Irak Kut'tan, sarımsak kabuğu Türkiye'den Kastamonu'dan getirilmiş ve öğütülerek toz haline getirilmiştir. Her çalışmada piroliz yoluyla biyo-kömür elde etmek için 2.0 g hurma kılıfı ve sarımsak kabuğu örnekleri, önceden ısıtılmış fırına dikey konumda yerleştirilmiş boru şeklindeki reaktörde gerçekleştirildi. Piroliz işlemleri üç ayrı sıcaklıkta gerçekleştirildi (350, 450 ve 550 ºC). Reaktörün içnde kalan katı ürünler toplandı ve karakterizasyon işlemi yalnız bu malzeme üzerinde gerçekleştirildi.

Katı ürünün morfolojik ve yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopu ve X-ışığı kırınımı ile belirlendi. Kimyasal fonksiyonel gruplar FTIR spektroskopisi ile araştırıldı. Mekanik karakterizasyon, Vickers sertlik testi ile gerçekleştirilmiştir. Termal karakterizasyon, termogravimetrik analiz ve diferansiyel tarama kalorimetrisi ile gerçekleştiridi.

ANAHTAR KELİMELER: Biyokütle, Piroliz, Doğal Lifler, Karbon Malzemeler, Polimerler.

Temmuz 2021, 76 Sayfa,

ABSTRACT

MSC THESIS

THE PRODUCTION AND CHARACTERİZATION OF CARBON BASED MATERIALS VİA BİOMASS PYROLYSİS

Hneen Atta Hussein HUSSEIN

KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING
SUPERVISOR: Prof. Dr. Bahattin AYDINLI

Dr. Öğr. Üyesi Hakan ADA

Carbon-based emissions caused by increasing energy and fuel needs cause global warming, which leads to climate change. This situation results in the restriction of fossil fuels and more emphasis on renewable and efficient alternative energy and material sources. Biomass is the most similar to fossil resources in terms of both energy and material source, and due to this feature, it differs from other only renewable energy sources. Biomass is a renewable energy source obtained from biotic materials with abiotic variables.

The pyrolysis process is the main method of obtaining valuable products and energy from biomass. Pyrolysis is the process of breaking down biomass into relatively low molecular weight compounds under high temperature in an airless or inert environment. The resulting products are known as coal-like biochar, petroleum-equivalent tar, and hydrogen-rich gas. As an alternative resource, biomass is abundant in the world and needs to be utilized efficiently.

In this study, palm sheath from palm family and garlic peel from tuberous plants were used as biomass. Date cover was brought from Irak Kut, garlic peel was brought from Kastamonu in Turkey and ground into powder. To obtain biochar by pyrolysis in each run, 2.0 g samples of palm casing and garlic peel were carried out in the tubular reactor placed vertically in the preheated furnace. Pyrolysis processes were carried out at three different temperatures (350, 450 and 550 ^{o}C). The solid products remaining inside the reactor were collected and the characterization process was carried out on this material alone.

The morphological and structural properties of the solid product were determined by scanning electron microscopy and X-light diffraction. Chemical functional groups were investigated by FTIR spectroscopy. Mechanical characterization was carried out by Vickers hardness test. Thermal characterization was performed by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry.

KEYWORDS: Biomass, Pyrolysis, Natural Fibers, Carbon Materials, Polymers.

July 2021, 76 Page,

TEŞEKKÜR

Bana bu çalışmayı bitirmek için sıhhat, güç ve sabır veren Allah'a hamd ü senalar olsun. Tüm dua ve selamlar Onun elçisi Muhammed Mustafa'nın (SAV) üzerine olsun.

Tez danışmanlarım Prof. Dr. Bahattin AYDINLI ve Dr. Öğr. Üyesi Hakan ADA'ya verdikleri ilham, teşvik ve sürekli destekleri için, derin şükran ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Haneen Atta Hussein HUSSEIN

Kastamonu, 2021

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI ..... **ii**
TAAHHÜTNAME ..... **iii**
ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **vi**
TEŞEKKÜR ..... **viii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xi**
TABLOLAR DİZİNİ ..... **xiii**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Giriş 1
1.2 Piroliz 3
1.3 Piroliz Tarihi 5
1.4 Piroliz Süreci 6
1.5 Piroliz Temel Koşulları 8
1.6 Piroliz İşlemi Türleri 9
1.6.1 Yavaş Piroliz 10
1.6.2 Hızlı Piroliz 10
1.6.3 Flaş Piroliz 10
1.7 Biyokütle 11
1.8 Biyokütlenin Avantajları ve Dezavantajları 12
1.9 Biyokütle Pirolizi 12
1.9.1 Selüloz 13
1.9.2 Hemiselüloz 13
1.9.3 Lignin 14
1.10 Biyokütle Piroliz Süreci 14
1.11 Biochar 15
1.12 Biocharın Tarihi 16
1.13 Biochar Uygulamaları 17
1.13.1 Toprak Islahı 17
1.13.2 Kirletici Adsorpsiyonu 19
1.13.3 Aktifleştirilmiş ve Tasarlanmış Karbon 19
1.14 Alan Yazı Özeti 20
2. MALZEME VE YÖNTEM **25**
2.1 Malzemeler 25
2.1.1 Hurma Ağacı 25
2.1.2 Sarımsak Kabuğu 28
2.2 Yöntem 30
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **37**
3.1 Genel Piroliz Ürün Oran ve Yüzdeleri 37
3.2 Karbon Ürünlerin Elektron Tarama Mikroskobu Görüntüleri 40
3.2.1 Sarımsak Kabukları 41
3.2.2 Hurma Ağacı 42
3.3 Termogravimetrik Analizler 43

3.3.1 Hurma Kabuğu 43
3.3.2 Sarımsak Kabuğu 45
3.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri 48
3.4.1 Hurma Kabuğu 48
3.4.2 Sarımsak Kabukları 50
3.5 Fourier Dönüştürücülü Infrared Analizleri 52
3.6 X-ışığı kırınımı Analizleri 57
3.7 Sertlik 62
4. SONUÇ 63
KAYNAKLAR 67
ÖZGEÇMİŞ 76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Piroliz İşlemi Akış Şeması 4
Şekil 1.2 Ağır Sıvı (sol) ve Hafif Sıvı (sağ). 7
Şekil 1.3 Sabit Karbon. 7
Şekil 1.4 Selüloz molekül yapısı. 13
Şekil 1.5 Hemiselüloz yapısının şeması. 13
Şekil 1.6 Lignin yapısının şeması. 14
Şekil 1.7 Odun piroliz şeması. 15
Şekil 2.1 Hurma ağaç atıkları. 26
Şekil 2.2 Yakılan hurma kalıntıları. 26
Şekil 2.3 Hurma ağacı ve hurma lifi. 27
Şekil 2.4 Sarımsak bitkisi: soğan, sap, iç ve dış kabukları 30
Şekil 2.5 Pres makinesi 31
Şekil 2.6 Sertlik ölçme aleti 32
Şekil 2.7 X-ışığı kırınımı cihazı (XRD) 33
Şekil 2.8 Taramalı Elektron Mikroskopu Cihazı (SEM) 33
Şekil 2.9 Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) 34
Şekil 2.10 DSC (Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi) 35
Şekil 2.11 Fourier Dönüştürücülü Infrared Cihazı (FTIR) 36
Şekil 3.1 Piroliz Ürün Oranları (a) sarımsak kabuğu (b) hurma kabuğu. 38
Şekil 3.2 Piroliz Katı Ürün Yüzdeleri (a) sarımsak kabuğu biochar (b) hurma lifi biochar. 39
Şekil 3.3 Farklı piroliz sıcaklıklarında sarımsak kabuğunun ve biocharın SEM görüntüleri (a) ham sarımsak kabuğu, bichar: (b), (c), (d) 350, 450 ve 550 ºC 41
Şekil 3.4 Farklı piroliz sıcaklıklarında hurma lifinin ve biocharın SEM görüntüleri (a) ham hurma lifi, bichar: (b), (c), (d) 350, 450 ve 550 ºC. 42
Şekil 3.5 Ham hurma lifi TGA analizi hurma kılıfı. 43
Şekil 3.6 350 º C de elde edilen Hurma biocharın TGA analizi. 44
Şekil 3.7 450 º C de elde edilen Hurma biocharın TGA analizi. 44
Şekil 3.8 550 º C de elde edilen Hurma biocharın TGA analizi. 45
Şekil 3.9 Ham Sarımsak kabuğu TGA Analizi. 45
Şekil 3.10 350 º C de elde edilen Sarımsak biocharın TGA analizi. 46
Şekil 3.11 450 º C de elde edilen Sarımsak biocharın TGA analizi. 46
Şekil 3.12 550 º C de elde edilen Sarımsak biocharın TGA analizi. 47
Şekil 3.13 Ham Hurma lifi DSC eğrisi (40-240 ºC). 48
Şekil 3.14 350 ºC de elde edilen Hurma biocharın DSC eğrisi (40-240 ºC). 49
Şekil 3.15 450 ºC de elde edilen Hurma biocharın DSC eğrisi (40-240 ºC). 49
Şekil 3.16 550 ºC de elde edilen Hurma biocharın DSC eğrisi (40-240 ºC). 50
Şekil 3.17 Ham Sarımsak kabuğu DSC eğrisi (40-240 ºC). 50
Şekil 3.18 350 ºC de elde edilen Sarımsak biocharın DSC eğrisi (40-240 ºC). 51
Şekil 3.19 450 ºC de elde edilen Sarımsak biocharın DSC eğrisi (40-240 ºC). 51
Şekil 3.20 550 ºC de elde edilen Sarımsak biocharın DSC eğrisi (40-240 ºC). 52
Şekil 3.21 Ham Hurma lifi FTIR Analizi. 53

Şekil 3.22 350 º C de elde edilen Hurma biocharın FTIR Analizi. 53
Şekil 3.23 450 º C de elde edilen Hurma biocharın FTIR Analizi. 54
Şekil 3.24 550 º C de elde edilen Hurma biocharın FTIR Analizi. 54
Şekil 3.25 350 º C de elde edilen Sarımsak biocharın FTIR Analizi. 55
Şekil 3.26 450 º C de elde edilen Sarımsak biocharın FTIR Analizi. 56
Şekil 3.27 550 º C de elde edilen Sarımsak biocharın FTIR Analizi. 56
Şekil 3.28 Ham Sarımsak FTIR Analizi. 57
Şekil 3.29 Hurma lifinin pirolizinden elde edilen katının preslenme sonrası XRD analizi (350 ºC). 58
Şekil 3.30 Hurma lifinin pirolizinden elde edilen katının preslenme sonrası XRD analizi (450 ºC). 59
Şekil 3.31 Hurma lifinin pirolizinden elde edilen katının preslenme sonrası XRD analizi (550 ºC). 59
Şekil 3.32 Sarımsak kabuğunun pirolizinden elde edilen katının preslenme sonrası XRD analizi (350 ºC). 60
Şekil 3.33 Sarımsak kabuğunun pirolizinden elde edilen katının preslenme sonrası XRD analizi (450 ºC). 60
Şekil 3.34 Sarımsak kabuğunun pirolizinden elde edilen katının preslenme sonrası XRD analizi (550 ºC). 61
Şekil 3.35 Preslenmiş piroliz karbon katısının 350 ve 450 ºC deki sertlik değerleri: Sırası ile (a) ve (b) Sarımsak kabuğu; (c) ve (d) hurma kabuğu. 62

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1 Farklı odun türlerinin kimyasal içeriği 4
Tablo 1.2 Türlerin bir fonksiyonu olarak yumuşak ağaçların genel bileşim. 5
Tablo 1.3 Piroliz parametreleri ve biyokütle pirolizi üzerindeki etkileri 8
Tablo 1.4 Çeşitli piroliz işlemleri için çalışma koşulları 10
Tablo 1.5 Odun bileşenlerinin yüzdesi 12
Tablo 1.6 Odun malzemelerin piroliz ürünlerinin yüzdesi 12

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

TGA	**:** Termogravimetrik Analiz
XRD	**:** X-ışığı kırınımı
SEM	**:** Taramalı Elektron Mikroskopu
DSC	**:** Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

1. GİRİŞ

1.1 Giriş

Piroliz işlemi, alternatif yakıt üretimi ve karbon temelli biyokümür eldesi için alternatif teknolojilerden biridir. Bir lingo-selüloz olarak odun ve diğer biyokütleler dünyada bol miktarda bulunmaktadır. Piroliz, biyokütleyi direkt yakmak yerine daha değerli malzemelere dönüştürür. Sıcaklık, ısıl oran, piroliz süresi, katalizör ve katkı kullanımı ve işletme basıncı gibi çeşitli çalışma koşulları, elde edilen kimyasal ürünlerin dağılımında ve miktarında etkilidir. Bu çalışmanın amacı, doğal liflerden (hurma kabuğu lifi ve sarımsak kabuğu) piroliz yöntemiyle karbon bazlı biyokömür, biyochar veya biochar elde edilmesi ve karakterizasyonudur. Doğada çok çeşitli biyokütleler bulunmaktadır ve bunlardan elde edilen katı (char), sıvı (tar) ve gaz maddelerin incelenmesi geleceğin dünyası için son derece önem arzetmektedir.

Biyokütleden elde edilen bu ürünler, küresel ısınma, karbondioksit salınımı gibi çevresel problemlerle yol açan fosil yakıtların sınırlandırılması ile birlikte artan enerji ve yakıt ihtiyacı, geri dönüşüm ve sıfır atık perspektifinden her geçen gün daha fazla ilgi görmektedir. Piroliz bir termokimyasal dönüşüm tekniğidir. Eylemsiz ortamlarda genelde organik içerikli katı atık maddeler göreceli olarak yüksek sıcaklıklara (700 ^{o}C) ıstılmaktadır. Farklı biyokütle ve teknikler kullanılmaktadır. İnsanlar tarafından uzun süredir üzerinde düşünülen yenilenebilir kaynaklardan biri de farklı teknikler kullanılarak çeşitli ürünlerin üretilmesinde kullanılabilen biyokütle pirolizidir. Biyokütle, örneğin hayvan atıkları, tarım, orman ve kentsel atıklar gibi biyokütle olarak kullanılabilen bir organik madde kütlesidir. Biyokütlenin ana kullanımlarından biri, gaz yakıt olarak kullanılan biyogaz üretiminde kullanılmasıdır. Ayrıca biyoteknolojideki yeni gelişmelerle birlikte biyokütleden tıbbi, endüstriyel ve gıda amaçlı çeşitli malzemeler üretilebilmektedir. Biyokütle olarak yaygın olarak kullanılabilen malzemelerden biri de talaş ve saman plakalardır. Bu maddeler farklı oranlarda lif, selüloz, organik madde ve nem içerir. Biyoyakıt, biyokütle olarak kullanılan malzemelerden kimyasal piroliz işlemi kullanılarak elde edilen bir sıvıdır ve odun yongaları ve samanın bolluğu ve erişilebilirliği ile madde geri dönüşüm işlemlerinde elde edilen tekniklerin kullanılması nedeniyle bu malzemeler kolayca ve

yaygın olarak biyoyakıt üretmek için kullanılabilir. Fosil yakıtların sınırlı olması, sürdürülebilir kalkınma ve enerji güvenliği perspektifinden enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi gerekliliğini ortaya koymakla birlikte diğer yandanda fosil yakıt tüketiminin neden olduğu çevre sorunları, güneş, rüzgâr, biyokütle gibi yeni ve temiz enerji kaynaklarının araştırılmasına, kullanılmasına ve geliştirilmesine yol açmaktadır. Mevcut istatistiklere göre, 2005 yılında dünyanın birincil enerji ihtiyacının %13,3'ü yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmıştır ve buradaki biyokütle enerjisinin payı %79,7 olmuştur (Howarth vd., 2010).

Çevreye salınan toksik maddelerin çevre kirliliğine yol açması nedeni ile biyokütleyi enerjiye ve değerli ürünlere dönüştürmek için yakma ve tam yakma gibi yöntemlerin kullanılması verimli bulunmamaktadır. Bu nedenle yakmak yerine alternatif bir yöntem kullanmak gerekir. Bu yöntemlerden biri de piroliz işleminin işe koşulmasıdır. Piroliz veya termal bozunma, oksijenin yokluğunda maddenin daha küçük moleküllere ayrışmasına neden olan ve yakıt olarak kullanılabilecek sıvı, gaz ve katı artıklar şeklinde ürünler üreten kimyasal bir süreçtir (Demirbaş, 2004).

Piroliz gibi kimyasal yöntemlerin kullanılmasının en önemli avantajlarından biri, deney sonuçlarını iyileştirmek için istenen çalışma koşullarının değiştirilebilmesidir; farklı katalizör ve katkı maddesi gibi ajanların kullanılmasıdır (Pinto vd., 1999).

Piroliz ürünlerinin dağılımını belirlemede aşağıdakiler de dahil olmak üzere çeşitli faktörler etkilidir (Williams ve Slaney 2007):

- Piroliz sıcaklığı
- Isı transfer hızı
- Piroliz süresi
- Reaktör tipi
- İşlem basıncı

- Katkı maddelerinin kullanımı

- Katalizör.

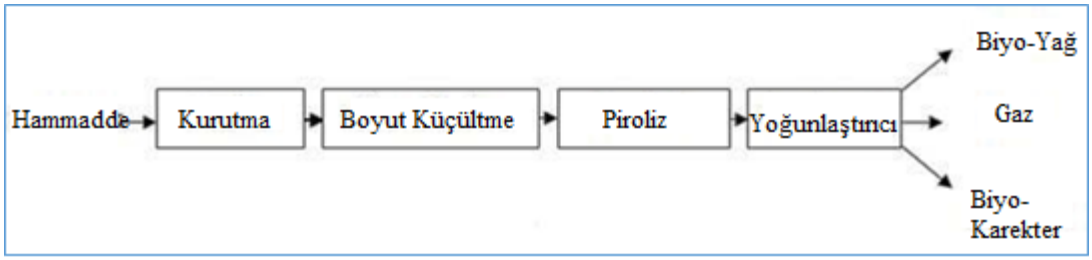
Yukarıdaki faktörler arasında sıcaklık, piroliz işleminde en önemli rolü oynar. Öte yandan biyokütlenin pirolizi işlemi (450-700 °C) sıcaklık aralığında yapılır ve genellikle 200 °C'den başlar (Vamvuka, 2011).

1.2 Piroliz

Fosil yakıtların çıkarılması ve kullanılmasıyla ilişkili çevresel etkiler, alternatif enerji kaynaklarının hızla gelişmesine neden olmuştur. Ancak mevcut altyapıların petrol bazlı olduğu düşünüldüğünde, bu altyapıda yapılacak değişiklikler zaman alacak ve bu nedenle yakın vadede fosil yakıtların tamamen ortadan kaldırılması mümkün gözükmemektedir. Biyo-tabanlı yakıtlar bu soruna kısmi bir çözüm sunar, çünkü uygun işleme ile birleştirilebilirler veya fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılabilirler. Anahtar görev, biyokütleyi biyoyakıtlara verimli ve sürdürülebilir bir şekilde dönüştüren süreçler geliştirmek ve bu yakıtların mevcut yakıt kalite standartlarını karşılamasını sağlamaktır. Biyokütleyi biyoyakıta dönüştürmenin birkaç yolu bulunmaktadır; fermantasyon, çürütme, yakma, gazlaştırma, sıvılaştırma, ekstraksiyon ve enzimatik dönüştürme. Ancak piroliz, hem yumuşak hem de sert odun hammaddesini değerli ürünlere dönüştürmek için en yaygın yöntemlerdir (Demirbaş, 2004; Howarth vd., 2010). Enzim dönüşümüne haftalar gerekirken piroliz nispeten hızlı bir işlem (saniye ila dakika) olma avantajını sunar ve enzim dönüşümünün gerektirdiği odunsu biyokütlenin (örneğin buhar patlaması, hidroliz vb.) ön arıtma seviyesini gerektirmez (Demirbaş, 2004). Piroliz, oksijen yokluğunda meydana gelen termokimyasal bir işlemdir. Piroliz genellikle yavaş (yavaş ısıtma hızları, uzun katı kalma süreleri ve 500 ^{o}C'den düşük sıcaklık), orta (buhar kalma süreleri 10-20 s ve 500 ^{o}C sıcaklık) ve hızlı (hızlı ısıtma hızları, kısa buhar kalma süreleri) olarak kategorize edilir. 2 saniyeden az ve 500 ^{o}C de gerçekleşen hızlı piroliz, en yüksek piroliz sıvısı (%50-75) verimine sahiptir (Pinto vd., 1999).

Bir piroliz sisteminin (ön işlem dahil) en iyi nasıl tasarlanacağını belirlemek ve geleneksel fosil yakıtlarla uyumluluğu değerlendirmek belirlemek için reaksiyon

hızları ve reaktör içindeki taşınma olayları yeterince anlaşılmalıdır. Odunsu biyokütle düşük kalitede olduğunda ve bileşim açısından ham odundan daha farklı bileşime sahip olduğundan piroliz işlemi daha karmaşık hale gelmektedir. Reaksiyonlar ve hızları, kütle ve ısı transfer değişkenlerinden etkilenmektedir. Kinetik taşınma etkilerinden kurtulmak için küçük numune boyutları ve hızlı ısıtma kullanılmaktır. Farklı piroliz türlerinden farklı ürün dağılımı (Pinto vd., 1999; Rulkens, 2008) eldesi üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Farklı türdeki yumuşak ve sert odun atıklarının pirolizi üzerine bir dizi çalışma vardır: Sabit yatak, hareketli yatak, akışkan yatak ve vidalı kimyasal reaktörler (Williams ve Slaney 2007; Rulkens, 2008; Vamvuka, 2011). Tipik bir piroliz işlemi için İşlem Akış Şeması Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Piroliz İşlemi Akış Şeması

Reaktör tipi ve çalışma koşullarına ek olarak, nihai ürün dağılımı biyokütle özelliklerine bağlıdır. Biyo-tabanlı hammadde, tarımsal atıklardan (yani pirinç, buğday, şeker kamışı, saman, kabuk ve kabuklar), orman kalıntılarından (yani talaş, ağaç kabuğu, talaş, talaş) ve alglerden elde edilebilir. Odunsu biyokütle, yumuşak ağaç, sert ağaç ve okaliptüs olmak üzere üç tür ağaçta sınıflandırılmıştır (Emmons ve Atreya, 1982).

Biyokütle, ağırlıklı olarak üç doğal polimerden oluşur: lignin (%20-30) [$C_9H_{10}O_3$], selüloz (%40-45) ($C_6H_{10}O_5$) ve hemiselüloz (%25-35) (Tablo 1.1) (Emmons ve Atreya, 1982; Wong ve Lam, 2002).

Tablo 1.1 Farklı odun türlerinin kimyasal içeriği (Emmons and Atreya, 1982; Wong and Lam, 2002).

Hammadde Türü	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Sert Ağaç	40-45	25-30	25-30
Yumuşak Ağaç	40-45	30-35	20-25
Okaliptüs	45	20	30

Biyokütlede, ayrıca çeşitli ekstraktifler, lipidler, proteinler, basit şekerler, nişastalar, su, hidrokarbonlar ve kül bulunur. Ancak bunlar çok daha düşük miktarlarda bulunur (Amin vd., 1975). Lignin, kimyasal bozunmaya karşı diğer polimerlere göre daha yüksek dirence sahiptir (Amin vd., 1975; Basu, 2018). Genel olarak, tüm geri dönüşüm yollarında daha düşük lignin içeriğine ve yüksek selüloz/hemiselüloz içeriğine sahip odunsu biyokütle tercih edilir. Selüloz ve hemiselüloz, C5-ksiloz ve pentoz gibi şekerlerden oluşur (Amin vd., 1975; Basu, 2018). Yumuşak ağaçların kimyasal bileşenlerinin bir örneği Tablo 1.2'de listelenmiştir.

Tablo 1.2 Türlerin bir fonksiyonu olarak yumuşak ağaçların genel bileşimi (Basu, 2018).

Kurucu	Sarıçam (Pinus Sylvestris)	Ladin (Picea Glauca)	Okaliptüs (Okaliptüs Camaldulensis)	Gümüş Huş (Betula Verrucosa)
Selüloz	40	39,5	45	41
Hemiselüloz				
Hemiselüloz	16	17,2	3,1	2,3
Glukuronoksilan	8,9	10,4	14,1	27,5
Diğer Polisakkaritler	3,6	3,0	2,0	2,6
Lignin	27,7	27,5	31,3	22,0
Toplam Ekstraktifler	3,5	2,1	2,8	3,0

1.3 Piroliz Tarihi

Odun pirolizi uygulaması, belki de insanların gerçekleştirdiği ilk mühendislik süreçlerden biriydi. Binlerce yıl önce Mısırlılar, Yunanlılar ve Romalılar, yoğunlaştırılmış petrol toplamak ve gemilerinde kaplama olarak kullanmak için bu işlemi kullanarak kömür elde ettiler. 1861 yılında Abrahem Genser, gazyağı üretmek için kömürün 427 °C'de piroliz işlemini kullanmıştır (Basu, 2018).

Amazon yağmur ormanlarından toplanan odunlar piroliz ile biyo-kömür üretmek için kullanıldı. Bu biocharlar gevşek orman topraklarını zenginleştirmek ve iyileştirmek için kullanıldı. Yapay oluşturulan yangınlar bu işlem için kullanılmış olabilir. Yeterli

sıcaklığa ulaştığında oksijenin ulaşmasını önlemek için toprakla kaplandı ve sistem içerisinde ulaşılan yüksek sıcaklık yakıt moleküllerinin parçalanmasına neden oldu. Daha sonra II. Dünya Savaşı yıllarıda karşılaşılan fosil yakıt kıtlığını aşmak için biyokütle pirolizi kullanıldı (Ernsting, 2015). 1958'de Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Bell Laboratuarlarında konu üzerine çalışıldı ve dünya çapında bir dizi üniversite ve şirket piroliz işlemi üzerine hesaplamalar yapıldı (Boerrigter ve Rauch, 2005).

İlk gaz piroliz işlemi, refrakter tuğlalı bir fırın, dolaylı ısı ve düşük oksijen ortamı içeriyordu. Piroliz işlemi tamamlandıktan sonra fırın boşaltılır, temizlenir ve bir sonraki işleme hazırlanır. Bu sistemler Yığın-Yığın (Batch-by-Batch) olarak biliniyordu. Bu tür bir süreç, 1970'lerde piyasaya sürüldü, ancak düşük işletme hacmi açısından sınırlıydı. 1980'lerde, Batch-by-Batch sistemini gözden geçirerek, hastane atıklarının bir döner otoklav şekli olan birkaç ünitede ve daha sonra Birleşik Krallık, Birleşik Krallık gibi ülkelerde pirolizinde daha başarılı olmayı başardılar. Bu ülkeyi Amerika Birleşik Devletleri, Almanya, Japonya, Kanada ve Hollanda takip etti ve piroliz işlemi daha da geliştirildi. Ancak üretimin fazlalaşması yavaş yavaş çevre sorunları oluşturdu ve düzenlenen çevre yasaları ile bu rumun düzeltilmesine çalışıldı. Öte yandan, piroliz işlemine hava temizleme ünitesi ve işlemi eklemek ekonomik olarak uygun değildi. Aynı yıllarda, Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Balboa pasifik şirketi, süreç için yeni tasarımlar denedi ve sistem 1988'de patentlendi. İki yılda inşa edilen ünite, Güney Kaliforniya Gaz Şirketi ve bir dizi özel yatırımcı tarafından kuruldu ve günde 50 ton besleme ve rafine etme kapasitesine sahipti (Khodier vd., 2018).

1.4 Piroliz Süreci

Piroliz veya termal ayrışma, ısı kullanılarak ve oksijen yokluğunda gerçekleşen organik maddenin kimyasal olarak ayrışması ve daha küçük moleküllere dönüştürülmesi işlemidir. Piroliz işleminde, katı maddenin organik bileşenleri, yakıt veya faydalı kimyasal kaynaklar olarak kullanılabilecek ürünlere ayrılır. İnorganik malzemeler (dolgu maddeleri, metaller) değişmeden kalır ve herhangi bir bağ içermez (Emmons ve Atreya, 1982). Çam odunu atığı, gaz, sıvı ve bir miktar katı kalıntı gibi

odunsu dokuların termal ayrışmasıyla elde edilir. Bu ürünler petrokimya ve monomer yakıtlar olarak kullanılabilir. Piroliz süreçlerinde genellikle endotermik bir süreç olan bağlar kırılır, bu nedenle reaksiyona giren malzeme için belirli bir oranda bir ısı kaynağının sağlanması gereklidir (Wong ve Lam, 2002).



Şekil 1.2 Ağır Sıvı (sol) ve Hafif Sıvı (sağ).



Şekil 1.3 Sabit Karbon.

Yüksek sıcaklık ve düşük basınç nedeniyle besleme ünitesindeki organik madde ayrışır ve karmaşık moleküllerden buhar üretilir. Bir vakum pompası kullanılarak, elde edilen malzemeler reaktörden hızlı bir şekilde boşaltılır ve yoğunlaştırmadan sonra sıvı yakıt veya biyo-yağ kombinasyonuna dönüştürülür ve rafine edildikten sonra biyo-yağ olarak kullanılır. Isı üretmek ve brülörleri beslemek için kullanılan yakıt, proseste üretilen yoğuşmasız gazlardan sağlanır. Bu gazların ısıtma sisteminin brülörlerine enjekte edilmesiyle reaktörde gerekli reaksiyon üretilir ve işlemin devamı için başka bir yakıt kullanılmasına gerek kalmaz. Ayrışmış organik maddeden gelen kömür de soğutulduktan sonra reaktörden çıkarılır. Bu organik kömür, mineral kömür yerine çeşitli uygulamalarda ve ayrıca kömür uygulamalarında filtre olarak ve ayrıca aktif karbon yerine kullanılabilir (Amin vd., 1975).

1.5 Piroliz Temel Koşulları

Polimerik malzemelerin pirolizinden elde edilen ürünlerin dağılımını belirlemede etkili faktörler, biyokütle için de geçerli olan Tablo (1.3)'te özetlenmiştir. Bu tabloya göre, ısıl bozunma hızını ve ürünlerin kararlılığını belirlediğinden, piroliz işlemi sırasında sıcaklık en önemli operasyonel değişkendir. Ürünün yüksek sıcaklığı, vakumu ve seyreltmesi, reaksiyonun daha küçük ve daha basit gaz moleküllerinin üretilmesine yol açar. Düşük sıcaklık, yüksek basınçla birleştiğinde, daha yüksek viskoziteye, daha yüksek ısı oranına, daha fazla yan ürüne ve dehidrojenasyona sahip daha fazla sıvı ürüne yol açar (Wong ve Lam, 2002).

Tablo 1.3 Piroliz parametreleri ve biyokütle pirolizi üzerindeki etkileri (Wong ve Lam, 2002).

Etki	Parametre
Daha yüksek sıcaklıklar ve ısı oranları, bağlar arasındaki parçalanmayı artırarak daha küçük moleküllü ürünlerde artışa neden olur.	Sıcaklık ve ısı oranı
Daha uzun kalma süreleri, birincil ürünleri ikincil ürünlere dönüştürür ve daha sürdürülebilir ürünler üretir.	Piroliz süresi
Isı transferinin kalitesi, karıştırma, sıvı ve gazın tutma süresi ve hammaddelerin uçuculuğu bu faktöre bağlıdır.	reaktör tipi
Düşük çalışma basıncı, yoğuşmayı ve reaktif parçacıkların ağır malzeme oluşumunu azaltır	İşletme basıncı
Bu gazların varlığı ısı üretimine, ürün seyrelmesine neden olur ve denge, kinetik ve mekanizmayı etkiler.	Reaktif gazların varlığı

Tablo 1.3 devamı

Katalizörlerin kullanımı ürünlerin kinetiğini, mekanizmasını ve üretimini etkiler.	Katalizör
Katkı maddeleri, reaksiyonun kinetiğini ve mekanizmasını etkiler.	katkı maddeleri

Odun biyokütlesinin pirolizi genellikle 550-350°C aralığında başlar ve 800-700°C arasındaki sıcaklığa kadar devam eder. Reaksiyon süresinin çok kısa olduğu (0-15 dakika) durumlar dışında, zamanın etkisi sıcaklığın etkisi kadar etkili değildir. 15 ila 30 dakika tepki vermek için iyi bir zaman olarak belirlenmiştir. Tam dönüşüm sağlandığında, daha uzun reaksiyon sürelerinin üretim ve ürün özellikleri üzerinde hiçbir etkisi olmayacaktır (Lopez vd., 2011). Reaksiyon için gereken süre esas olarak reaksiyon sıcaklığı ile belirlenir. Monomerler gibi birincil ürünlerin oluşumu, kısa kalma süresi ve uzun kalma süresi nedeniyle daha kararlı ürünlerin oluşumu nedeniyle oluşur. Düşük basınç, birincil ürünlerin üretimine, yüksek basınç ise sıvıların üretimine yol açar (Demirbaş, 2001). Seçilen reaktör tipi esas olarak ısı transferi ve besleme ve kalıntı özelliklerine göre seçilir. Çoğu proseste, yüksek ısı transferi ve pertürbasyon özelliklerinden dolayı sabit yataklı katalitik veya termal reaktörler kullanılır. Oksijen yokluğunda, biyokütlenin bir kısmı oksitlenir (kısmi oksidasyon) ve karbon monoksit ve karbon dioksit, ürünlerin kaçınılmaz bileşenleridir.

Katalizörler, buhar fazını daha yüksek oktan sayısına sahip benzine dönüştürmek ve reaksiyon malzemesinin bozunma hızını artırmak için kullanılan bileşiklerdir. Katalizör seçimi için önemli parametreler, aktivite katsayısı, seçicilik ve stabiliteyi içerir (Buekens, 2006).

1.6 Piroliz İşlemi Türleri

Çalışma koşullarına göre, piroliz işlemi aşağıdaki üç kategoriye ayrılabilir. Bu koşullar, sıcaklık, ısı oranı, katı kalma süresi, parçacık boyutu ve benzerlerini içerir. Ürünlerin nispi dağılımı (Shi-Hong Zhang, 2009).

1.6.1 Yavaş Piroliz

Bu işlemde buharın kalma süresi uzundur (5 dakikadan fazla) ve buhar fazındaki bileşikler katı kömür ve diğer sıvıları oluşturmak üzere birbirleriyle reaksiyona girer. Bu süreçte yüksek kalma süresi ve yavaş ısıtma hızı, elde edilen birincil ürünlerin ayrışmasına neden olmakta, bu da ürünlerin kalite verimliliğini etkilemektedir. Öte yandan, yüksek kalma süresi, işlemi gerçekleştirmek için daha fazla girdi enerjisi gerektirir (Boerrigter ve Rauch, 2005; Khodier vd., 2018).

1.6.2 Hızlı Piroliz

Oksijenin yokluğunda, numuneye çok fazla ısı verilir ve böylece hızlı bir şekilde yüksek bir sıcaklığa ulaşır. Bu işlemin biyokütle üzerine düşük sıcaklık, yüksek ısı oranı ve kısa kalma süresi altında uygulanmasından çok miktarda sıvı elde edilir. Yüksek ısı transferi, yüksek ısı oranı, kısa gaz kalış süresi, buharların hızlı soğuması ve reaksiyon sıcaklığının hassas kontrolü, hızlı piroliz işleminin en önemli özellikleri arasındadır (Lopez vd., 2011).

1.6.3 Flaş Piroliz

Bu işlemin özellikleri arasında yüksek partikül ısı oranı, yüksek reaksiyon sıcaklığı (1.000'in üzerinde), inert bir alanda hızlı sıvılaşma ve gaz için çok kısa kalma süresi (bir saniyeden az) bulunur. Hızlı piroliz işlemi ile flaş piroliz arasındaki fark, elde edilen ürünlerin türünde farklılığa neden olan ısı hızı ve kalma süresi oranıdır (Demirbaş, 2001; Buekens, 2006).

Tablo 1.4 Çeşitli piroliz işlemleri için çalışma koşulları (Demirbaş, 2001).

Sıcaklık (K)	Parçacık Boyutu (mm)	Sıcaklık Oranı (K/s)	Katı İkamet Süresi	Proses Tipi
750 - 350	50 -5	1 - 0/1	300'den fazla	Yavaş
1.050 – 750	1'den az	200 - 10	10 - 1	Hızlı
1.300 – 1.050	0/2'den az	1.000'den fazla	1'den az	Flaş

1.7 Biyokütle

Biyokütle, biyolojik malzemelerden elde edilen yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Genel olarak biyolojik kökenli ve fotosentez ile hücre çoğalmasından kaynaklanan tüm atıklara biyokütle denir. Biyokütle kaynaklarına örnekler:

1. Ormanlar ve orman atıkları.

2. Tarım, bahçecilik ve gıda ürünleri ve atıklar.

3. Hayvancılık atıkları.

4. Belediye kanalizasyon.

5. Endüstriyel atık su, atık ve organik atık.

6. Belediye katı atıkları.

Biyokütle ayrıca yanıcı biyolojik atıkları da içerir, ancak petrol gibi jeolojik süreçlerle dönüştürülmüş fosil yakıtlar gibi biyomateryalleri içermez (Ernsting, 2015). 27 Eylül 2001 tarih ve EC / 2001/77 sayılı Direktifte belirtildiği üzere Avrupa Birliği biyokütle tanımı şöyledir: "Biyokütle, tarımsal ürünlerin, atıkların (bitki ve hayvansal materyaller dahil), ormanların ve ilgili endüstrilerin biyolojik olarak parçalanabilen bileşenleridir. Ve yanı sıra parçalanabilir endüstriyel ve kentsel atıklardır" (James ve Howes, 2006).

Dünyanın orman atıklarından ve tarım ürünlerinden elde edilen biyoyakıtların, dünyadaki yıllık enerji tüketiminin 10 katı olan yılda 70 milyar ton ham petrol sağlayabileceği artık biliniyor. Bu yakıtlar ayrıca önemli ölçüde para tasarrufu sağladıkları için ısı üretiminde daha fazla kullanılabilir. Biyokütle karbon bazlıdır ve hidrojen, genellikle oksijen ve nitrojen ve alkali, toprak alkali metaller ve ağır metaller gibi az miktarda diğer atomları içeren organik moleküllerin bir karışımıdır. Biyokütle kaynakları, piroliz işleminde daha basit moleküllere dönüştürülen uzun zincirli organik bileşikleri içerir (Khodier vd., 2018).

1.8 Biyokütlenin Avantajları ve Dezavantajları

Biyokütlenin bir enerji kaynağı olarak kullanılması, sadece ekonomik nedenlerle değil, aynı zamanda ekonomik ve çevresel kalkınma için de çekici olmakla birlikte, sürdürülebilir kalkınmaya ulaşılmasını hızlandıran bir faktör olarak kabul edilmektedir. Biyokütleyi değerli malzemelere dönüştüren sistemler modül olarak küçük kapasitelerde, orta ve yüksek kapasitelerde kullanılabilir. Tarım ve ormancılık endüstrileri, kırsal ve uzak bölgelerde ekonomik kalkınma için temel fırsatlar sağlayan başlıca biyokütle kaynaklarıdır. Biyokütle pirolizinden kaynaklanan kirletici emisyonlar fosil yakıtlardan çok daha düşüktür. Ayrıca, bu malzemelerin ticari kullanımı ve işletilmesi, ormancılık ve odun üretimi, gıda işleme ve özellikle belediye katı atıkları gibi diğer endüstrilerdeki atık ve atıkların yok edilmesiyle ilgili sorunları ortadan kaldırabilir veya azaltabilir (Boyle, 1996).

1.9 Biyokütle Pirolizi

Pirolizin kimyasal süreci, büyük ölçüde biyokütlenin kimyasal bileşimine bağlıdır. Bu malzemelerin analizinden sonra odun biyokütlesini oluşturan elementler, iki tür sert ağaç ve yumuşak ağaç için Tablo (1.5)'te listelenmiştir. Ayrıca Tablo (1.6), ana ürünlerin (uçucu bileşikler ve artık katılar) miktarları yüzde olarak verilmekte olup, tablodan da görülebileceği gibi, odun malzemelerin piroliz ürünlerinin büyük bir kısmı uçucu bileşiklerdir (ağırlıkça yaklaşık %77) (Rulkens, 2008).

Tablo 1.5 Odun bileşenlerinin yüzdesi (Rulkens, 2008)

Ash	O	N	C	H	Ahşap Türü
0/9	41/8	0/4	50/8	6/4	Sert Ağaç
1/0	39/7	0/1	52/9	6/3	Yumuşak Ağaç

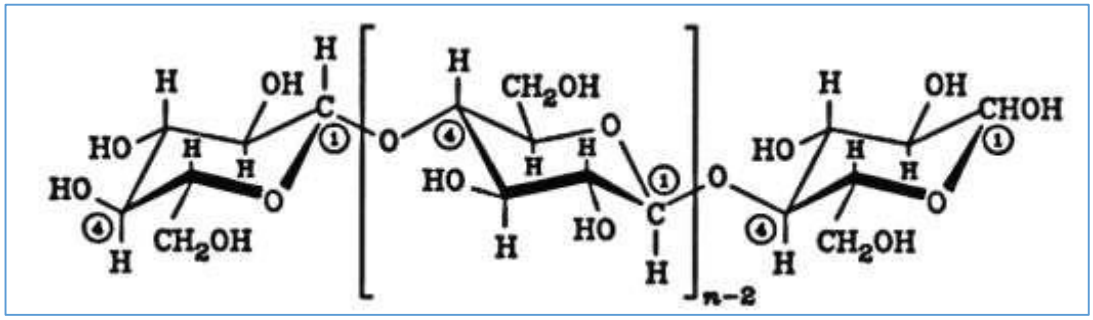
Tablo 1.6 Odun malzemelerin piroliz ürünlerinin yüzdesi (Rulkens, 2008)

Kül	Karbon Bazlı Artık Katılar	Uçucu Bileşikler	Ahşap Türü
3/2	19/4	77/3	**Sert Ağaç**
1/6	22/0	77/2	**Yumuşak Ağaç**

Kimyasal olarak, odun malzemelerin bileşimi dört ana bölümden oluşur:

1.9.1 Selüloz

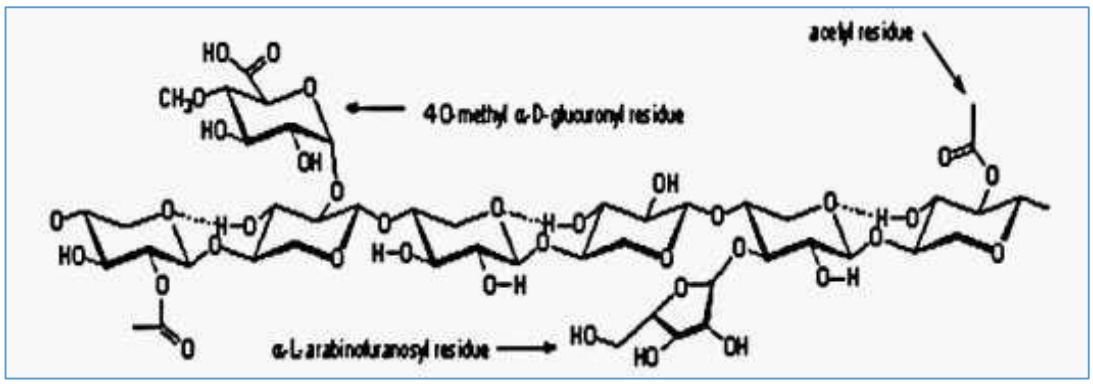
Selüloz, odun özünün ağırlıkça %38 ila %50'sidir. Selüloz, zincirleri molekülde 1 ve 4 karbon atomu ile bağlanan siklik bir hidrokarbondur.



Şekil 1.4 Selüloz molekül yapısı.

1.9.2 Hemiselüloz

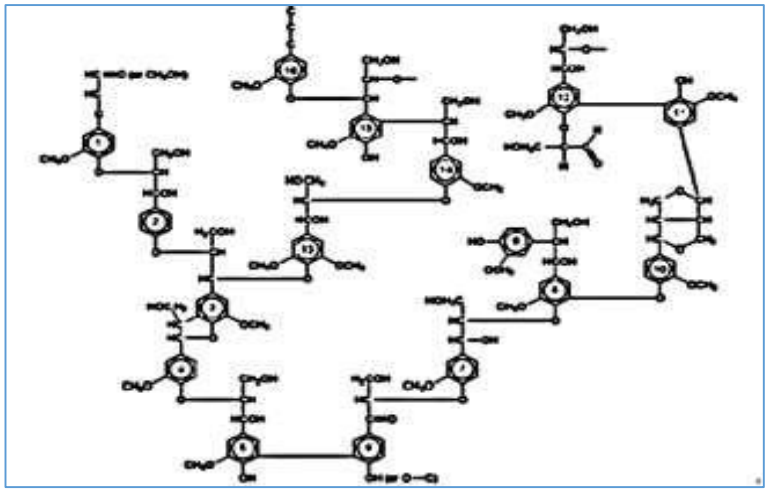
Hemiselüloz, kuru odun malzemesinin ağırlıkça %20 ila %30'unu oluşturmaktadır. Hemiselüloz, polimerizasyon derecesi yaklaşık 50 ila 300 olan doğrusal ve dallı moleküllerin bir karışımından oluşturulur. Hemiselüloz, şekerler, karboksil grupları, monoksil grupları gibi ana moleküllerden oluşur. Glikoz, galaktoz gibi altıgen halkalı bileşikler ve penzarabinoz, asetik asit ve metoksiglukoz gibi altıgen halkalı bileşikler oluşturmak üzere hidrolize olan hemiselüloz asitler tarafından parçalanır ve çoğu kostik sodada %17,5 oranında çözülür.



Şekil 1.5 Hemiselüloz yapısının şeması.

1.9.3 Lignin

Kuru odun malzemesinin ağırlıkça %20 ila %30'unu lignin oluşturmaktadır. Bitki hücre duvarının aromatik bir bileşiği olan lignin yapısında esas olarak farklı tipte fenilpropan birimlerinin yanı sıra metoksil, hidroksil, karbonil, eter grupları içermektedir.



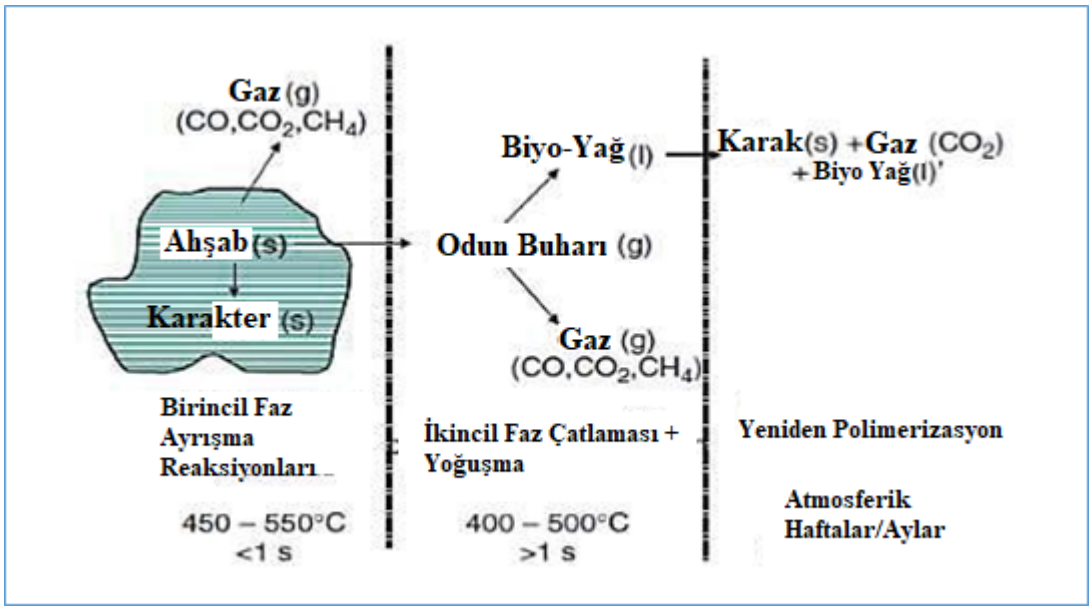
Şekil 1.6 Lignin yapısının şeması.

Odun gibi selülozik malzemelerin termal ayrışması, kütle ve ısı dengeleri ile bir dizi karmaşık reaksiyonu içerir. Emmons ve Atreya, biyokütle piroliz işlemi sırasında yaklaşık 200 ara reaksiyon tahmin etmiş (Emmons ve Atreya, 1982) ve işlem sırasında 100'den fazla ürün örneği keşfetmiştir. Selüloz, odun biyokütlesinin büyük bir bölümünü oluşturduğundan, araştırmacılar odun malzemelerin piroliz işleminin mekanizmasını bulmak için selüloz piroliz işleminin ayrıntılarına odaklanmaktadırlar (Rulkens, 2008).

1.10 Biyokütle Piroliz Süreci

Organik bileşiklerin piroliz süreci çok karmaşıktır ve biyokütle oksijensiz bir ortamda ısıtıldığında hem paralel hem de ardışık reaksiyonlar içerir. Bu süreçte, oksijenin yokluğunda biyokütledeki organik bileşiklerin termal ayrışması, yaklaşık 550-350 °C sıcaklıkta başlar ve yaklaşık 800-700 °C'ye kadar devam eder (Piskorz vd., 1986).

Biyokütledeki karbon, hidrojen ve oksijen elementlerini içeren uzun zincirler, piroliz koşulları altında gaz, buhar ve katı kömür formlarında daha küçük moleküllere dönüştürülür. Bu bileşiklerin bozunma hızı ve hızı, reaktör sıcaklığı, ısı transfer hızı, basınç, besleme modu vb. gibi faktörlere bağlıdır. Şekil (1.7), üç adımda özetlenen biyokütle piroliz reaksiyonunun bir şemasını göstermektedir. Birinci aşama, birinci dereceden bir reaksiyonla başlar. Lanzetta ve Blasi, piroliz işleminin başlangıcında (300-250 °C) biyokütledeki uçucuların çoğunun bir sonraki adımdan yaklaşık 10 kat hızla gaz fazına geçtiğini göstermişlerdir (Oasmaa ve Czernik, 1999).



Şekil 1.7 Odun piroliz şeması.

1.11 Biochar

Atıkların geri dönüşüm adı altında yeniden kullanılması, çevrenin korunmasında etkili bir adım olduğu kadar ekonomik faydaları da bulunmaktadır. Organik atıkları geri dönüştürmenin ana yollarından biri, onu tarımda kullanılmak üzere organik gübrelere dönüştürmektir (Dominguez vd., 1997). Son yıllarda, fakir toprakları iyileştirmek ve çevreyi yenilemek için biochar gibi önemli biyolojik kaynakların kullanımı artmaktadır (Lehmann vd., 2003). Biochar, karbonun çevrede güvenli ve uzun süreli depolanması için uygun fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, oksijensiz bir atmosferde organik maddenin termal dönüşümüyle üretilen, karbonca zengin bir ürün ve gözenekli karbonatlı bir katı olarak tanımlanır (Shackley vd., 2012).

(Verheijen vd., 2010) biochar'ın topraktaki karbon tutulumunu stabilize edebileceğini ve toprak kalitesini iyileştirebileceğini bildirmiştir. International Biochar Initiative (IBI), biochar'ı şu şekilde tanımlar: Biochar, oksijen kısıtlı bir ortamda biyokütlenin termal dönüşümünden elde edilen katı bir maddedir (Initiative, 2012). Bütün bu tanımlar doğrudan ve dolaylı olarak biyokömür üretim koşulları ve toprakta uygulanması ile ilgilidir. Lehman ve Joseph (Lehmann ve Joseph, 2009), son kullanımlarında biochar ve odun kömürü arasındaki en önemli farkı göz önünde bulundururlar. Kömür, enerji üretimi için kullanılan yanmış organik maddeden yapılır; Biyokömür üretiminin amacı karbon tutma ve çevre yönetimi iken biochar daha çok karbon bazlı özel amaçlı madde üretimini kapsamaktadır.

Son zamanlarda, hidrokömür terimi, biyokömür ile birlikte, biyokömür ile benzerlik ve farklılıklar gösteren kaynaklarda ortaya çıkmıştır. Her iki madde de oksijen yokluğunda veya düşük oksijen konsantrasyonlarında üretilir ve her iki işlemin ürünleri katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç kısımdan oluşur (Kruse vd., 2013). Biyokömür üretimi için piroliz işlemi, hidrokömür üretimi için ise hidrotermal karbonizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Hidroçar (Hydrochar) üretiminde öncünün kurutulmasına gerek yoktur, ancak biyokütle söz konusu olduğunda, piroliz işleminin gerçekleşebilmesi için biyokütlenin kurutulması gerekir. Hydrochar, biochardan daha az elemente sahiptir ve genellikle biochardan daha düşük bir pH'a sahiptir (Sun vd., 2014).

1.12 Biocharın Tarihi

1950'de Hollandalı toprak uzmanı Wim Sambruck tarafından Amazon bölgesinde yerel olarak Teraa Preta olarak adlandırılan ve kullanımının toprak su depolama kapasitesi gibi fiziksel verimliliği ve besin öğelerinin depolanması gibi kimyasal verimliliği artırdığına inanan bir tür kömür benzeri organik madde keşfedildi. Biyokömür benzeri maddeler ve diğer organik maddeleri (hayvan ve balık kılçığı gibi) içeren Teraa Preta topraklarından üretilen ürünlerin değerleri, değiştirilmemiş topraklara göre daha yüksektir (Glaser vd., 2001). Ek olarak, biyokömürün oluşturduğu karbonun depolanması şimdiye kadar toprakta kalmıştır ve biyokömürün karbon tutma ve iyileştirilmiş toprak verimliliği için faydalarına dair kanıtlar

sağlamıştır. Kömür, biyokütlenin düşük oksijen koşullarında yakılmasından üretilir (Kim vd., 2007).

Bu işlem, yalnızca %1-3 karbon tutumuna sahip olan diğer geleneksel yakma yöntemleriyle karşılaştırıldığında, karbonu %50'den fazla tutabilir (Kim vd., 2007). Teraa Preta toprakları, bölgedeki kömür ve seramik parçacıklarının varlığı nedeniyle çevredeki topraklardan tamamen farklıdır.

1.13 Biochar Uygulamaları

Biyokömürün çok yönlülüğü karakterizasyonu zorlaştırabilirken, aynı zamanda belirli uygulamalar söz konusu olduğunda çok yönlülük sağlar. Başlangıçta tarımsal amaçlar için yapılan araştırmalar, biyokömürün çok çeşitli alanlarda kullanımı ile sonuçlanmış ve birçoğunda olumlu sonuçlar vermiştir (Schmidt, 2012). Ham biyokömür çok çeşitli amaçlarla uygulanmış olsa da, son araştırmalar gelişmiş uygulamalar için tasarlanmış biyokömürün kullanımına bakmıştır (Qian vd., 2015). Birkaç makale biyokömürün farklı özelliklerini ve olası uygulamalarını gözden geçirmiş olsa da (Manyà, 2012; Srinivasan vd., 2015; Qian vd., 2015; Amin vd., 2016; Nanda vd., 2016), en ileri uygulamalar aşağıda özetlenmiştir.

1.13.1 Toprak Islahı

Toprak kalitesini iyileştirmek için kömürleşmiş odun eklemek belki de bilinen en eski "biyokömür" uygulamasıdır. Uygulamanın Amazon bölgesindeki toprağın verimliliğini, çevredeki verimsiz topraklarla karşılaştırıldığında, humus içeriğini zengişleştirerek artırdığı bulunmuştur (Schimmelpfennig ve Glaser, 2012). Terra Preta olarak adlandırılan toprağın, kontrollü orman yangınları gibi kaynaklardan toplandığı düşünülen ve o zamandan beri toprak iyileştirme amacıyla biyokömürün derinlemesine araştırılmasına yol açan kömürleşmiş organik materyal içerdiği bulundu (Manyà, 2012). 2006 yılında, tarımsal amaçlar için biyokömür araştırmalarını ve ticarileştirmeyi teşvik etmenin ve üretilen biyokömürün standardizasyonunu ve sınıflandırmasını sunmanın bir yolu olarak Uluslararası Biyokömür Girişimi (IBI) başlatıldı.

Biochar, su tutma, besin verimliliği, katyon değişim kapasitesi ve mikrobiyal aktivite gibi yönler üzerinde olumlu etkilere sahip olma kabiliyetini göstermiştir (Manyà, 2012; Schimmelpfennig ve Glaser, 2012; Qian vd., 2015; Fryda ve Visser, 2015). Artan su tutmanın nedeni tek bir nedene bağlanamazken, biyokömürün gözenekli yapısının ıslak dönemlerde suyu tutmasına ve daha kuru koşullarda serbest bırakmasına izin verdiği düşünülmektedir (Schimmelpfennig ve Glaser, 2012). Daha yüksek bir yüzey alanı su alımına fayda sağlayabilirken, topraktaki besin döngüsü için faydalı olan mikrobiyal toplulukların büyümesini de arttırdığı düşünülmektedir (Qian vd., 2015). Biyokömürün iç gözenekleri, mikroorganizmaların kolonizasyonu için ideal bir yerdir ve hem çevreden hem de yırtıcılardan koruma sağlar (Nanda vd., 2016). Aslında biyokömürün besin mevcudiyetini arttırmasının birkaç yolu vardır, bunlardan biri suda çözünen besinlerin bitkilere daha uzun süre sunulmasıdır (Fryda ve Visser, 2015). Ayrıca, toprağın gözenekliğini arttırarak, besinlerin hareketli suya sızması önlenir ve bu nedenle tutma yoluyla toprakta bitkilere daha fazla erişilebilir (Qian vd., 2015). Bu uygulamanın belki de en cesaret verici faydası, tarımsal faaliyetlerle ilişkili emisyonların azaltılmasıdır. Toprak, iklim değişikliğinin uzun vadeli hafifletilmesi için büyük miktarlarda biyokömürün tek depolama alanı gibi görünmektedir (Nanda vd., 2016). Biyokömürün topraktaki kararlılığı, bazı durumlarda karbonu yüzlerce yıl toprakta depolaması ve daha sağlıklı bitkiler tarafından CO_2 tüketiminin teşvik edilmesi nedeniyle, biyokömür bir karbon tutma ajanı görevi görür (Manyà, 2012). Biyokömür, bitkiler tarafından alınan karbonu stabilize edip uzun süreler boyunca toprakta depolarken, aynı zamanda yeni bitkilerin büyümesini ve alımını desteklemeye yardımcı olduğu için karbon tutumu gerçekleşir (Roberts vd., 2010). Bu, atmosferdeki CO_2'yi dengelemeye ve dolayısıyla küresel ısınmanın etkilerini azaltmaya yardımcı olur (Qian vd., 2015). Biochar ayrıca toprağın daha fazla nitrojen tutmasına izin verdiğinden, potansiyel N_2O emisyonları azaltılabilir. Ek olarak, toprak besinleri daha verimli kullandıkça, besin maddelerini sağlamak için gübre ihtiyacı azalır. Bu da, bu gübrelerin üretimi, nakliyesi ve yayılmasıyla ilişkili daha az emisyonla sonuçlanır (Lehmann, 2008; Manyà, 2012; Qian vd., 2015).

1.13.2 Kirletici Adsorpsiyonu

Daha önce bahsedildiği gibi, biochar, eklendiği toprakta su tutma ve besin maddelerini saklama kabiliyetini göstermiştir. Araştırmalar ayrıca biyokömürün topraktaki ve sudaki kirleticileri gidermek için faydalı olabileceğini göstermiştir. Biyokömürün kirletici adsorpsiyonu için temel özellikleri, yüzey alanı, mikro gözenekliliği ve yüzey işlevselliği olup, asidik fonksiyonel grupların en fazla adsorpsiyon faydasını sağladığı düşünülmektedir (Schimmelpfennig ve Glaser, 2012; Qian vd., 2015).

Çalışmalar, biochar'ın toprakta bulunan ve suda çözünen organik bileşiklerin iyileştirilmesinde etkili olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar, biyokömürün kanalizasyon çamurundaki çeşitli kirleticilerin konsantrasyonunu azaltabildiğini ve hem pestisitlerin hem de herbisitlerin topraktaki tehlikeli etkilerini azalttığını bulmuşlardır (Xie vd., 2014). Ayrıca, biyokömür, hammaddeye bağlı olarak yüksek bir pH sunabileceğinden, ağır metallerin mevcudiyetini tutma ve sınırlama yeteneğine sahiptir (Qian vd., 2015). Biyokömürün atık akışlarındaki Cu, Pb, Cd ve As gibi metal konsantrasyonlarını azaltabildiğini gösteren çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Biyokömür numunelerinde bulunan farklı gözenekli yapılar, kömürün adsorpsiyon dışında, yani toksin hareketliliğini azaltabilen oksidasyon ve indirgeme dışında farklı mekanizmalar gerçekleştirmesine izin verir (Xie vd., 2014).

1.13.3 Aktifleştirilmiş ve Tasarlanmış Karbon

Kirletici maddelerin uzaklaştırılması için işlenmemiş biyokömür kullanılabilirken, nispeten düşük yüzey alanı, potansiyel uygulamasında sınırlayıcı bir faktör olabilir. Tipik olarak su ve hava arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbonlar 800-1.200 m^2/g aralığında çok daha yüksek yüzey alanlarına sahiptir (Hamza vd., 2015). Geleneksel aktif karbon mükemmel adsorpsiyon özelliklerine sahipken, yenilenemeyen malzemelerin öncü olarak kullanılmasının etkisiyle yüksek ticari maliyet, aktif karbon üretmenin farklı yöntemlerinin araştırılmasına yol açmıştır (Hamza vd., 2015). Bu nedenle, yüzey alanını artırmak için biyokömürü değiştirmek veya adsorpsiyon kapasitesini artırmak için yüzey işlevselliğini değiştirmek amacıyla kapsamlı araştırmalar yapılmıştır.

Tipik olarak modifikasyon, kimyasal veya fiziksel modifikasyon ile yapılır. Kimyasal modifikasyonda, asitler veya bazlar tipik olarak bir veya iki aşamalı aktivasyon prosesinde kullanılır. Bu tipik olarak yüzey alanında ciddi bir artışa ve ayrıca gözeneklilik ve gözenek boyutunda bir artışa neden olur. Ek olarak, kimyasallar, biyokömürün belirli kirleticilerle afinitesini artırabilen yüzey işlevselliğinin değiştirilmesine izin verir. Kimyasal modifikasyon, aktivasyon işleminin fiziksel modifikasyondan daha düşük bir sıcaklıkta yapılmasına izin verirken, gerekli potansiyel olarak toksik kimyasallar ve üretilen atık akışları, yöntemi istenmeyen hale getirebilir (Xie vd., 2014; Colomba, 2015). Fiziksel işlemlerde, uçucu maddeleri uzaklaştırmak ve biyokömür yapısında tıkanmış gözenekleri açan reaksiyonların gerçekleşmesine izin vermek için çok yüksek sıcaklıklarda hava, buhar veya CO_2 kullanılır (Xie vd., 2014; Colomba, 2015). Örneğin CO_2, biyokömürdeki C ile reaksiyona girerek CO oluşturarak malzemenin mikro gözenekli yapısını güçlendirebilir (Xie vd., 2014). Bir saat kadar düşük aktivasyon süreleri için 900 °C'ye ulaşan sıcaklıklarda CO_2 kullanılır (Jung ve Kim, 2014). Fiziksel işlemler, işlemin kolaylığı ve temizliğinden dolayı kimyasal yöntemlerden dolayı sıklıkla tercih edilmektedir (Colomba, 2015).

1.14 Alan Yazı Özeti

Aboulkas vd., 2017 sabit yataklı bir reaktörde piroliz yoluyla alg atıklarının değerlendirilmesini incelemiştir: biyo-yağ ve biyo-kömür üretimi ve karakterizasyonunun yapıldığı çalışmada piroliz, 400-600 °C farklı sıcaklıklarda ve 5-50 °C/dk farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Algal atık, biyo-yağ ve biyo-kömür; Elementel analiz, Kimyasal bileşim, TGA, FTIR, 1H NMR, GC–MS ve SEM kullanılarak başarıyla karakterize edildi. 500 °C sıcaklıkta ve 10 °C/dk ısıtma hızında, maksimum biyo-yağ ve biyo-kömür verimi sırasıyla ağırlıkça %24,10 ve %44,01 olarak bulundu ve sonuçların sıcaklık değişimi ve ısıtma hızı değişiminden fazla etkilenmediği bulunmuştur. Sonuçlar, biyo-yağın biyo-yakıt olarak kullanılamayacağını, ancak katma değerli kimyasallar kaynağı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Öte yandan, biochar katı yakıt uygulamaları ve karbon malzemelerin üretimi için umut verici bir adaydır.

Kim vd., 2013, hızlı piroliz ile çeşitli odunsu biyokütlelerden üretilen biyoyağların ve biyokömürlerin fizikokimyasal özelliklerini incelemiştir. Hızlı piroliz, yaklaşık olarak 500 °C'de gerçekleştirilmiştir. 2 s akışkan yataklı reaktör kullanılmıştır. Temel pirolitik ürünlerin (biyo-yağ, biyo-kömür ve gaz) kütle dengeleri, hammadde türlerinden etkilenmiştir. Biyo-yağların ve biyokömürlerin verimleri yaklaşık olarak belirlenmiştir. Hammaddenin kuru ağırlığına göre sırasıyla %62–68 ve %11–14. Bununla birlikte, biyolojik yağların pH, su içeriği ve ısıtma değeri gibi fiziksel özellikleri, hammaddelerden bağımsız olarak hemen hemen benzer bulunmuştur. Tüm biyo-yağlar asidik (pH 1,7-2,4) ve su içerikleri %20-26 arasında olduğu tahmin edilmiştir. Isıtma değerleri 15,5–19 MJ/kg olarak belirlenmiştir. Biyokömürlerin X-ışını floresan spektrometrisi ve taramalı elektron mikroskobu analizleri, biyokömürlerde bitki büyümesinde önemli bir rol oynayabilecek önemli miktarda mineral bileşenin tespit edildiğini göstermiştir.

Tripathi vd., 2016, piroliz yoluyla biyokütle atıklarından biyokömür üretimi üzerinde proses parametrelerinin etkisini incelemiştir. Biyokütlenin alternatif bir enerji kaynağı olarak kullanılma potansiyeli olduğu düşünülmektedir. Biyokütlede bulunan yüksek karbon içeriği, termokimyasal işlemde onu yüksek enerjili biyokömüre dönüştürür. Çalışmada mevcut teknikler arasında bir karşılaştırma yapılmıştır. Biyokütle ve biyojenik atıklardan kömür üretimi gözden geçirilmiş ve biyokömür veriminin nem içeriği ve selüloz veya lignin varlığı gibi biyokütle bileşimine bağlı olduğu bulunmuştur. Piroliz ürün dağılımı ve kalitesi, büyük ölçüde proses parametrelerine bağlıdır. Pirolizde hammadde olarak kullanılabilecek farklı biyokütleler de kaynaklarına göre incelenmekte ve sınıflandırılmaktadır. Sıcaklık, ısıtma hızı, kalma süresi vb. gibi piroliz işlemi parametreleri de biyokömür verimini etkiler. Bu çalışma, bu proses parametrelerinin biyokütlenin pirolizi yoluyla biyokömür üretimi üzerindeki etkisini tartışmaktadır.

Lee vd., 2013, 500 ^{o}C'de yavaş piroliz ile üretilen biyokütle kalıntılarından biyokömür özelliklerinin karşılaştırmasını incelemiştir. Bu çalışma, 500 ^{o}C'de yavaş piroliz ile üretilen biyokömürün özelliklerini tarımsal kalıntılar için karşılaştırır: şeker kamışı küspesi, hindistan cevizi torfu, çeltik samanı, hurma çekirdeği kabuğu ve şemsiye ağacı. Biyokömür veriminde, inert ve lignin içeriğinin etkisi önemliydi. Odun özü,

küspe ve çeltik samanı, organik fraksiyondan ağırlıkça %24-28 biyokömür verimine sahipken hindistan cevizi torfun ağırlıkça %46 verime sahiptir. Biyokömürün karbon içeriği, biyokütledeki karbonun %43-63'üne karşılık gelen ağırlıkça %84-89 arasında değişmektedir. Odun sapı ve küspeden elde edilen biyokömür, geniş yüzey alanları ile çeşitli boyutlarda iyi gelişmiş gözeneklere sahiptir. Yüzey alanı önemli olmasına rağmen, biochar az sayıda büyük gözenekli yoğun matrise sahip olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada ayrıca biyokömürlerin elementel bileşimi ve pH'larıda karşılaştırılmıştır.

Li vd., 2016, biyokütlenin mikrodalga pirolizinden elde edilen Biochar'ı inceledi. Çalışmaya ait makale, biyokütlenin mikrodalga destekli pirolizi (MWP) ve ürün dağılımı ve biyokömür verimi, biyokömür özellikleri, mikrodalga emiciler (MWA'lar) ve MWP'de yaygın olarak kullanılan katalizörler dahil biyokömür özelliklerinin bir incelemesini ve ayrıca biyokömürden türetilen biyokömürün karşılaştırmasını kapsamaktadır. MWA'lar yalnızca mikrodalga enerjisini emmekle kalmaz, aynı zamanda reaktördeki gaz, buhar ve katılarla etkileşime giren katalizörler olarak da hareket ederek ürün dağılımını ve ürünlerin kalitesini ayarlar. MWP için en yüksek biyokömür veriminin >%60 wt olduğu ve maksimum BET yüzey alanının yaklaşık 450-800 m^2/g olduğu bildirildi. Çin'deki biyokütlenin MWP'sinin teknoloji durumu ve ekonomisi kısaca tanıtıldı. Biyokömürün verim ve kalitesinin optimizasyonu, besleme stoğu özelliklerine, reaktör tiplerine, işletme parametrelerine, MWA'lara ve sisteme eklenen katalizörlere güçlü bir şekilde bağlıdır.

Kim vd., 2012 , zift çamının (Pinus rigida) hızlı pirolizinden elde edilen biyokömürün fizikokimyasal özellikleri üzerinde piroliz sıcaklığının etkisini incelemiştir. Biyokömür, farklı piroliz sıcaklıklarında (300, 400 ve 500 °C) akışkan yataklı bir reaktör kullanılarak zift çamının (Pinus rida) hızlı pirolizi ile üretilmiştir. Üretilen biyokömürler, element analizi, Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanı, partikül boyutu dağılımları, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, katı hal 13C nükleer manyetik rezonans (NMR) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. Piroliz sıcaklığı 300 °C'den 500 °C'ye yükseldiğinde biyokömür verimi, fırında kurutulmuş biyokütle ağırlığına bağlı olarak %60,7'den %14,4'e keskin bir şekilde düşmüştür. Ek olarak,

piroliz sıcaklığındaki artışla biyokömürler daha da karbonize olmuştur ve kömürün geri kalan karbonları kararlı biçimde yeniden düzenlendiği gözlemlenmiştir. Deneysel sonuçlar, 400 ve 500 °C'de elde edilen biyokömürün oldukça düzenli bir aromatik karbon yapısından oluştuğunu göstermiştir.

Agrafioti vd., 2013, arıtma çamuru pirolizi ile biyokömür üretimini inceledi. Piroliz sıcaklığının, kalış süresinin ve biyokütle kimyasal emprenyesinin biyokömür üretiminin verimi üzerindeki etkisini değerlendirmek için arıtma çamuru pirolize edildi. Piroliz sıcaklığı biyokömür verimini etkileyen önemli bir faktör iken, en yüksek verim 300 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Biyokömürün yüzey alanı piroliz sıcaklığının artmasıyla arttı ve biyokömürün K_2CO_3 ile emprenye edilmesiyle maksimize edildi (90 m^2/g). Ağır metallerin potansiyel salınımını araştırmak için ham kanalizasyon çamuru ve biyokömür numuneleri liç testlerine tabi tutuldu. Piroliz, emprenye edilmemiş biyokömürler için ağır metal salınımını bastırdı, bu da çamurdan türetilen biyokömürleri toprak ıslahı olarak kullanmanın çevresel bir risk olmadığını göstermektedir. K_2CO_3 ve H_3PO_4 emdirme spesifik ağır metallerin çözünürlüğünü arttırmasına rağmen, sızıntı sularındaki konsantrasyonlar düşüktür. K_2CO_3 ile emprenye edilen biyokömür potasyum içeriğinin %85,7'sini serbest bırakırken, ortofosfatlar H_3PO_4 ile emprenye edilen biyokömür matrisinde güçlü bir şekilde bağlanmıştır. Emdirilmemiş biyokömür, As(V) ve Cr(III) adsorbe etme kabiliyetini incelemek için kesikli kinetik deneylere tabi tutulmuş. Biochar, denge zamanında Cr(III)'ün yaklaşık %70'ini giderirken, As(V)'in sadece %30'u biyokömür yüzeyine adsorbe edilmiştir. Bu da biyokömürün sulu çözeltilerden katyonları uzaklaştırmanın anyonlardan daha verimli olduğu anlamına gelmektedir.

Liu vd., 2012, biyokütlenin hızlı pirolizinden türetilen biyo-kömürün modifikasyonunu ve bunun sulu çözeltiden tetrasiklinin çıkarılmasındaki uygulamasını inceledi. Biyokütle hızlı pirolizinin kütle verimli bir yan ürünü olan bio-char, tetrasiklini (TC) sulu çözeltiden çıkarmak için bir adsorban olarak kabul edildi. Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için, biyo-kömürün asit ve alkali ile basit bir modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bio-char numuneleri FTIR, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile karakterize edildi. Sonuçlar, alkali ile muamele edilmiş biyo-kömürün, ham ve asit ile muamele edilmiş

biyo-kömürlerinkinden daha geniş yüzey alanına sahip olduğunu ve buna göre, bildirilen diğer iki biyo-kömürden ve diğer adsorbanlardan daha mükemmel bir adsorpsiyon performansı (58,8 mg/g) sergilediğini göstermektedir. Önceden. Biocharın grafit benzeri yapısı, tetrasiklin molekülündeki halka yapısı ile grafit benzeri tabakalar arasındaki π–π etkileşimlerinin oluşumunu kolaylaştırır. Yüzey alanı, Oksijen içeren fonksiyonel grupların yanı sıra TC adsorpsiyonu üzerinde önemli etkiler gösterirken, deneysel koşullar altında çözeltinin başlangıç pH'ının TC adsorpsiyonu üzerinde küçük etkileri vardır.

Brewer vd., 2009, hızlı piroliz ve gazlaştırma sistemlerinden biyokömürün karakterizasyonunu inceledi. Biyokütlenin termokimyasal işlenmesi, kömür (çoğunlukla karbon) ve kül içeren katı bir ürün üretir. Bu kömür, ısı ve güç için yakılabilir, gazlaştırılabilir, adsorpsiyon uygulamaları için etkinleştirilebilir veya toprak düzenleyici ve karbon tutma maddesi olarak toprağa uygulanabilir. Belirli bir kömürün en avantajlı kullanımı, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır, ancak kömür özelliklerinin bu uygulamalarla ilişkisi iyi anlaşılmamıştır. Hızlı piroliz ve şalgam otunun gazlaştırılmasından elde edilen kömürler, molekül analizi, CHNS element analizi, Brunauer-Emmet-Teller (BET) yüzey alanı, partikül yoğunluğu, daha yüksek ısıtma değeri (HHV), taramalı elektron mikroskobu, X-ışını floresansı, kül içeriği analizi, foto-akustik detektör (FTIR-PAS) kullanan Fourier transform kızılötesi spektroskopisi ve 13C nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) ile karakterize edildi. Yavaş piroliz koşulları altında üretilen aynı hammaddelerden gelen kömürler ve ticari bir sert odun kömürü de karakterize edildi. Şalt otu ve mısır sobası kömürlerinin, çoğu silika olan yüksek kül içeriğine (ağırlıkça %32-55) sahip olduğu bulunmuştur.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzemeler

2.1.1 Hurma Ağacı

Palmiye ağaçları genellikle kuru, tropikal ve subtropikal bölgelerde yetiştirilir. Hurma ağaçlarının ürettiği meyvelere hurma denir ve meyve olarak tüketilir ve gıda işleme endüstrisinde hurma kurabiyesi, şurup ve macun gibi çok çeşitli ürünlerin hazırlanmasında kullanılır (Kamal- Eldin vd., 2012; Ghnimi vd., 2017). Son raporlara göre, dünya çapında 100−120 milyon hurma ağacı vardır ve Orta Doğu ve Kuzey Afrika ülkelerinin bu payın %70−90'ından fazlasına sahip olduğu tahmin edilmektedir (El- Juhany, 2010; Ghnimi vd., 2017).

Biyokütle olarak yıllardır küspe, buğday samanı vb. tarımsal atıklar ve kalıntılar kullanılmaktadır (Han vd., 2001; Ghori vd., 2018). Halihazırda büyük miktarda tarımsal kalıntı tahsis eden bir başka ikame kaynak, Irak, İran, Suudi Arabistan gibi Arap Körfezi çevresindeki topraklarda bulunabilen hurmadır (phoenix dactylifera). Su olmamasına rağmen, hurma ağaçları büyür ve taze meyve verirler ve sonuçta kendilerine has biyokütle atık ve kalıntılarına sahiptirler. Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) istatistiklerine göre dünyada yaklaşık 105 milyon hurma ağacı bulunmaktadır. Orta Doğu ülkeleri iklimi, hurma ekimi için ideal bir durumdur (Barreveld, 1993). Hurma hasadından sonra her yıl tarım arazilerinde çok miktarda kalıntı birikmektedir. Şekil (2.1), bir hurma çiftliğini ve her birinin üretebileceği kalıntı miktarını göstermektedir.



Şekil 2.1 Hurma ağaç atıkları.

Bu atıklar çoğunlukla tarım arazilerine bırakılmakta veya yakılarak çevre ve sağlık sorunu oluşturmaktadır (Torigoe vd., 2000). Kanıtlara göre, hurma atıklarının uzun süre açıkta bırakılması kendiğinden yanma eğilimini artırmaktadır (Bashah, 1996). Şekil (2.2) arazi çiftliğinde yanan hurma kalıntılarını göstermektedir.



Şekil 2.2 Yakılan hurma kalıntıları.

Bu nedenle bu atıkları yakmak ve yanmasını beklemek yerine, yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerde artan talebi karşılayabilecek bu doğal kaynağı biyo-uygulamalarda kullanmaktır (Al-Oqla ve Sapuan, 2014). Ayrıca bu biyokütle atıkları çeşitli toksik iyonları absorbe etme özelliğine sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca günümüz dünyasının en sorunlu konularından biri olan enerji

üretme gibi başka uygulamalarda da kullanılabilir (Sivarajasekar vd., 2017; Muthusaravanan vd., 2020).

Hurma lifleri, hurma ağacından elde edilir. Hurma ağacı (Phoenix dactylifera L.), palmiye ağacı ailesinin bir üyesidir. Tunus, Cezayir, Birleşik Arap Emirlikleri, Suudi Arabistan gibi ülkeler de dahil olmak üzere Kuzey Afrika ve Orta Doğu'da en çok yetiştirilen palmiyelerden biridir. Bu bölgeler hurma hasadından sonra atıkları tarım arazilerinde biriktirmektedir (Chao ve Krueger, 2007). Hurma lifinin ana bileşeni selüloz (%46), hemiselüloz (%18, lignin (%20) ve küldür (%10,54). Hurma ağaçları büyük miktarda tarım atığı üretir. Örneğin, her ağaç yılda 20 kg kuru yaprak üretir. Bu atık çiftliklerde yakılarak önemli toprak mikroorganizmalarının ölümüne ve ciddi çevre kirliliğine neden olur (Alawar vd., 2009). Kılıf, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi, bitkinin gövdesini saran, yan kenarlarına gövdenin üst kısmına yakın bir şekilde tutturulan ağacın gövdesidir. Kılıf, yaprak adıyla da bilinir ve budama işlemi sırasında sıklıkla yırtılırak atık olarak birikir.



Şekil 2.3 Hurma ağacı ve hurma lifi.

Palmiye ağacı atığının hemiselüloz, lignin ve selülozdan oluştuğu bilindiğinden, biyoyakıt üretimi için iyi bir öncül maddeyi oluşturmaktadır (Barreveld, 1993; Nasser vd., 2016). Son birkaç yılda, özellikle termokimyasal dönüşüm yoluyla atıktan enerji üretimine artan bir ilgi vardır. Hızlı piroliz, katı biyokütlenin oksijenle sınırlı bir ortamda yakıta dönüştürülmesini sağlayan termokimyasal dönüşüm işlemlerinden biridir ve biyokömür toprak düzenleyici olarak kullanılabilir (Laird, 2008).

Hızlı piroliz çalışma koşullarının değişmesinin de nihai ürünlerin (biyokömür, biyo-yağ ve kalıcı gaz) dağılımını etkilediği geniş ölçüde rapor edilmiştir. Örneğin, 700 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda piroliz ve 1−2 s aralığında bir kalma süresi, bir yakıt gazının oluşumunu (genellikle pirolitik gazlaştırma olarak adlandırılan bir süreç) desteklerken, tipik olarak 500 ℃ civarında daha düşük bir sıcaklık ve daha kısa bir sıcak buhar kalış süresi biyo-yağ oluşumunu destekler. Çok daha uzun bir kalış süresi ve daha düşük bir sıcaklıkta, süreç ağırlıklı olarak yavaş piroliz yoluyla biyokömür (karbonizasyon) üretir (El-Juhany, 2010). Sıcaklık ve kalış süresinin etkisinin yanı sıra, piroliz ürünlerinin kalitesi ve miktarı, hammaddenin kaynağı ve kalitesi tarafından belirlenir (Ghori vd., 2018). Bu nedenle, hurma atıklarının pirolizinde ürünler, ağaç bileşenlerinin yetiştirildiği ekolojik bölgeye bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir (Han vd., 2001). Organik buharları katalitik olarak suya ve CO_2'e parçalayan ve böylece sıvı verimini ve kalitesini azaltan biyokütledeki külün etkisi özellikle önemlidir.

2.1.2 Sarımsak Kabuğu

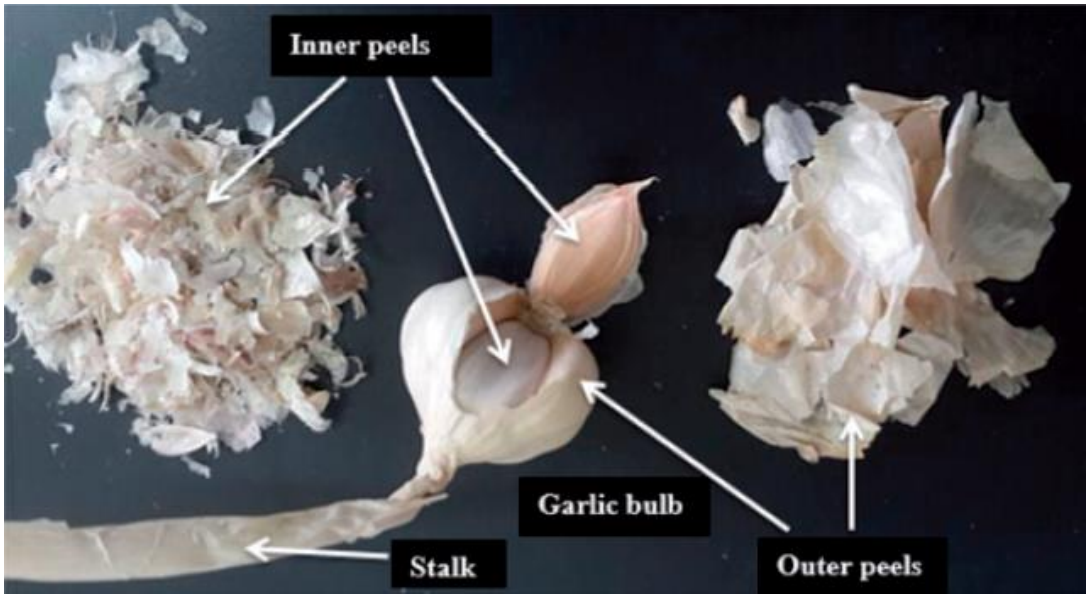
Sarımsak kabuğu da biyokütle, yenilenebilir enerji ve malzeme kaynaklarından biridir. Tarımsal biyokütle atıkları miktar ve üniformite açısından ilk sıralarda yer almaktadır. Sapları, yaprakları ve kabukları çeşitli amaçlarla oldukça dikkat çekmiştir. Biyokütle ve atıkların maddenin geri dönüşümünde ve kimyasalların termokimyasal dönüşüm teknikleri ile geri kazanılmasında çevresel açıdan verimli bir yoldur. Soğanlı bitkiler çok miktarda bulunur ve kabukları, küspesi gibi potansiyel değerli bileşiklerle geri dönüşüm zorluğu açısından dikkat çeker. Sarımsak kabuğu atıklarının pirolizi ile çeşitli değerli katı ve sıvı ürünler daha önce elde edilmiştir (Çağlar ve Aydınlı, 2018).

Tarım bitkisi sarımsak, Liliaceae familyasına (Allium sativum) aittir. Dünya çapındaki üretimi yıllık 25 milyon tondur (Çağlar ve Aydınlı, 2018). Birçok gıda ve ilacın önemli bir bileşenidir. Ve soğanı tıp ve gastronomi alanında kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Ancak, yan ürünleri kabuklarına ve saplarına çok fazla dokunulmamıştır. Kabuk, düşük görünür yoğunluğa sahiptir ve büyük bir hacmi kaplar. Toprağa karışmadan önce rüzgarla kolayca uçtuğu için doğal gübre olarak kullanılamaz ve ondan briket yapmak da zor bir iştir. Sarımsak kabukları, ağır oksitler

oluşturan kükürt içeriği nedeniyle tutuşturulduğunda kendiliğinden söner ve yanan ortama daha fazla oksijen difüzyonunu engeller. Türkiye'nin Kastamonu ilinde sarımsak üretimi yerel olarak yüksektir. Bu ilde yaklaşık yıllık sarımsak üretimi 150.000 ton olup, bunun yaklaşık beşte biri kabuğu ve yaprağıdır (Hacıseferoğulları vd., 2005).

Sarımsak, toprak altında soğanlı bir bölüme ve büyüme sırasında bir sapa sahiptir. Hasat edilmiş sarımsağa ait fotoğrafı Şekil 3.4 de gösterilmektedir. Sarımsak ampulünün iki kat kabuğu vardır. Biri iç kabuk (çok ince), ikincisi ise dış kabuktur (kalın kabuk). Doğal veya işlenmiş formlarında katı bir malzeme olarak kullanılabilirler. Doğal sarımsak kabuğu, yiyeceklerin uzun süre korunması için kullanılmıştır (Hershko vd., 1998). Ayrıca, suyun başlıca kirleticisi olan çözeltilerde ve fenollerde özellikle Pb2+ başta olmak üzere ağır metal iyonlarının adsorbanı olarak kullanılmıştır (Chowdhury vd., 2012; Liang vd., 2013; Reddy ve Rhim, 2014; Muthamilselvi vd., 2016). Sarımsak kauğundan ekstrakte edilen selüloz lifleri, biyo-nanokompozit için takviye dolgu maddeleri olarak kullanılmıştır (Reddy ve Rhim, 2014).

Termal olarak işlenmiş kabuklar, bir adsorban malzeme olarak da kullanılabilir. Ek olarak, bu kabuk kimyasal muadillerinin kullanımını azaltmak için alternatif bir pestisit olarak sunulmuştur (Thomas ve Callaghan, 1999). Soğan kabuğu pirolizi ürünleri, kömür madenciliği sürecinde flotasyon için kullanılmıştır (Fečko vd., 2011). Sarımsak ve soğan biyolojik olarak aynı ailedendir.



Şekil 2.4 Sarımsak bitkisi: soğan, sap, iç ve dış kabukları

Hem hurma kabuk lifleri hem de sarımsak kabukları tarımsal alandan toplandıktan sonra görsel olarak yabancı cisimlerden arındırılmıştır. Daha sonra öğütülüp elenmiş ve 40 ^{o}C fırında sabit tartıma gelincye kadar kurutulmuştur. Elenmiş numuneler ikişer gramlık küçük poşetlere konularak deneyler yapılmak üzere saklanmıştır.

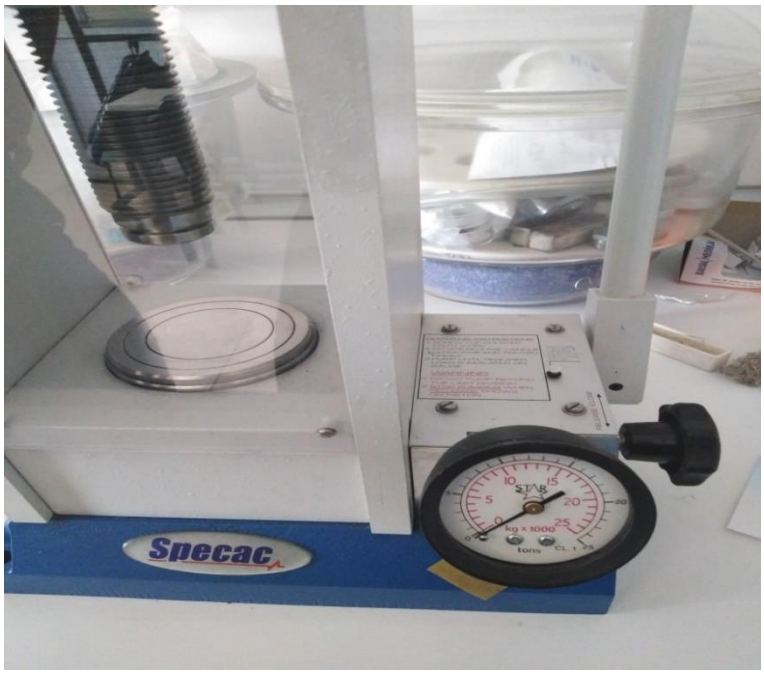
2.2 Yöntem

Piroliz deneyleri özel olarak tasarlanmış el yapımı U şeklinde reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Önceden ısıtılmış fırına tartımları yapılan numune iöçeren reaktör ucu fırının dışında kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Çıkan gazlar direkt uzaklaştırılmıştır. Katı ve sıvı miktarları her deneyden sonra mutlak olarak ve farklardan bulunmuştur. Katı ve sıvılar ileride analiz edilmek üzere ayrı ayrı toplanmıştır.

Çalışmada, Irak'ın Kut kentinden yaz aylarında hurma kılıfı getirilmiş, birkaç gün güneş ışığı altında kurutulmuş ve Türkiye'nin Kastamonu ilçesinden sarımsak kabukları getirilerek öğütülerek toz haline getirilmiştir. Pirolizi doğru bir şekilde kapsamak için geniş bir sıcaklık aralığı (350, 450 ve 550 ^{o}C) seçilmiştir. Reaktörde kalan katı ürünler kazınarak toplandı ve daha sonra inclenmek üzere saklandı. Sıvı ürünler fırın dışında cam kapta toplandı. Gaz ürün miktarları ise toplam farktan

bulundu. Sıvı ürünlerin temiz kısmı, daha fazla analiz için tüplerde toplandı. Tüm test analizleri Kastamonu Üniversitesi merkez laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Biyokömür, test numunelerini elde etmek için presleme ile şekil (2.5)'te gösterildiği gibi (specac Model: GS15011) sinterleme makinesi kullanılarak katılaştırıldı (Sinterleme veya frotaj, erimeden ısı veya basınçla katı bir malzeme kütlesi oluşturma ve sıkıştırma işlemidir. sıvılaşma noktasına kadar Sinterleme doğal olarak maden yataklarında veya metaller, seramikler, plastikler ve diğer malzemelerle birlikte kullanılan bir üretim süreci olarak gerçekleşir.).



Şekil 2.5 Pres makinesi

Mekanik karakterizasyon Vickers sertlik testi ile gerçekleştirilmiştir.

Sertlik genellikle penetrasyona karşı direnç olarak kabul edilir. Malzemeler ne kadar sert olursa, penetrasyona karşı direnç o kadar yüksek olur. Sertlik, malzemenin mekanik özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Sertliği etkileyen faktörler arasında mikro yapı, tane boyutu, gerinim sertleşmesi vb. bulunur. Genel olarak, sertlik arttıkça akma dayanımı ve nihai çekme dayanımı (UTS) da artar, bu nedenle spesifikasyonlar genellikle çekme testlerinden ziyade sertlik testlerinin sonuçlarını gerektirir.

Geleneksel Vickers sertlik testleri, 5 N girinti yükü altında gerçekleştirildi ve girinti köşegenleri, yansıyan bir ışık mikroskobu kullanılarak ölçüldü.

Vickers sertlik testi preslenmiş biochar üzerinde şekil (2.6)'da gösterilen (HMV Model) makinesi kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 2.6 Sertlik ölçme aleti

Morfolojik ve spektroskopik karakterizasyonlar:

XRD genellikle biochar kompozisyon analizi için uygulanır. Biyokömürdeki kristal Karbon ve diğer malzemeleri belirlemek için XRD uygulanabilir. Ayrıca, XRD spektrumları lignin, selüloz, hemiselülozlar gibi organik bileşikler ve inorganik bileşikler (örneğin karbonatlar, oksitler, sülfürler) hakkında ayrıntılar sağlar (Nanda vd., 2013; Usman vd., 2015).

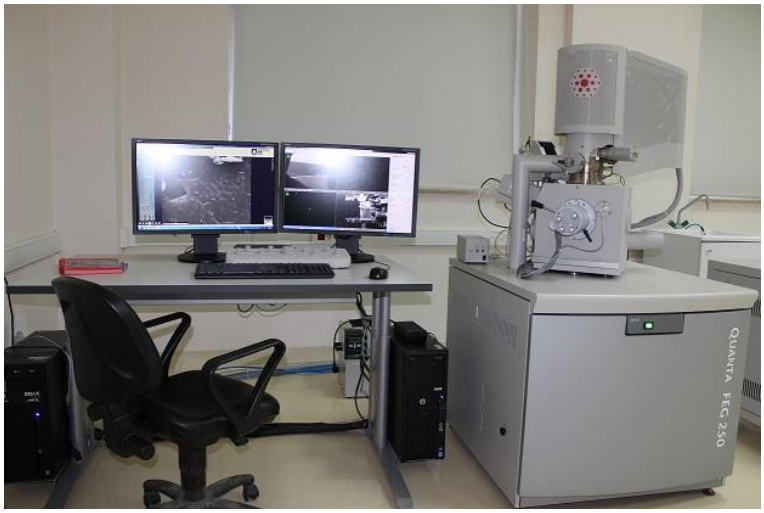
Şekil (2.7)'de gösterilen (Bruker Model: D8 Advance) makinesi kullanılarak toz biyokömür ve preslenmiş biyokömür üzerinde X-ışını Toz Kırınım (XRD) ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 2.7 X-ışığı kırınımı cihazı (XRD)

Katı biyokömürün morfolojisi bir Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile araştırıldı.

SEM analizi genellikle malzemelerin yüzey yapısını verir. Gözenekli yapıların bilinmesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen ham hurma kabuğu ve sarımsak kabukları tozu ve biochar üzerinde SEM analizi yapılmıştır. Mezo gözenek ve mikro gözenek dağılımları ile gözeneklerin düzeni hakkında bilgi sağlar. Her iki SEM araştırması için de Şekil (2.8)'de gösterildiği gibi Quanta FEG 250 makinesi kullanılmıştır.



Şekil 2.8 Taramalı Elektron Mikroskopu Cihazı (SEM)

Termal karakterizasyon, termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile ham madde ve biochar tozları üzerinde yapıldı.

Biochar yapısal stabilite değerlendirmesi esas olarak TGA kullanılarak yapılır. TGA, kontrollü atmosferik koşullar altında istenen ısıtma hızında biyokömürün sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı modellerini tespit etmek için kullanılır. Örneğin, ısıtma ortamları olarak He, N_2 ve hava kullanılabilir. Biochar ısıtması normalde oda sıcaklığında başlar ve 1.000 C'ye yükselir; bununla birlikte, bazı araştırmacılar biyokömürü 1.000 ^{o}C'nin altına ısıtmışlardır. Yaygın olarak kullanılan ısıtma hızları 10 K/dk, 10 C/dk ve 20 C/dk'dır (Ghani vd., 2013; Inyang vd., 2014). Farklı biyokömürlerin ağırlık kaybı modelleri, yapısal kararlılıklarına göre farklılık gösterir. Biyokömür, 100 ila 200 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda biyokömür matrisinden salınan higroskopik nem içerir. Biyokömürün yapısal kararlılığına bağlı olarak, uçucu madde bozunması 200 ila 600 ^{o}C veya daha yüksek olabilir (Mimmo vd., 2014). Daha düşük bir sıcaklık (400 ^{o}C) çünkü sıcaklık arttıkça biyokömürün içerdiği organik Karbon, yüksek aromatik yapılarla daha sistematik olarak düzenlenir (Ahmad vd., 2014).

Biochar malzemelerinin termal stabilitesi, termo gravimetrik analiz ile incelenmiştir. Biochar malzemelerinin ısıya maruz kaldığında ağırlık kaybı analiz edildi. Mevcut çalışmada (HITACHI Model: STA7300) makine kullanılarak 25 °C/10 dk sıcaklık hızında 700 °C'ye kadar çıkarılmıştır. Koruyucu ve taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır. Şekil (2.9)'de gösterilmiştir.



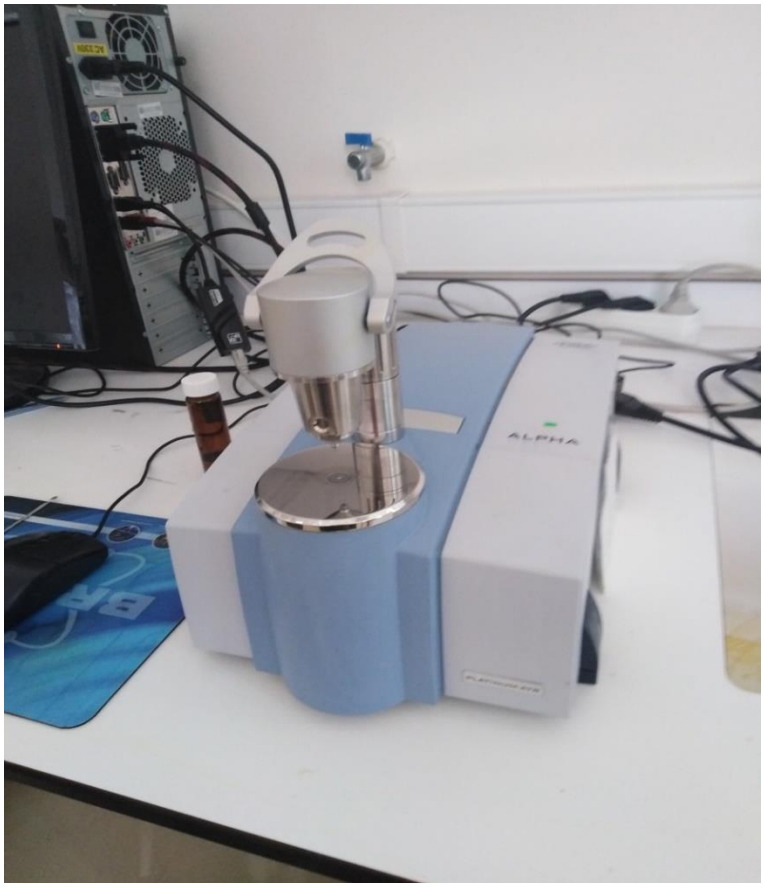
Şekil 2.9 Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

DSC (Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi), test edilen numunenin sıcaklık değişikliklerinin bir fonksiyonu olarak entalpi değişikliklerinin analizine izin verir. Mevcut çalışmada (HITACHI Modeli: DSC7020) kullanılarak analiz, 25–250˚C'lik bir sıcaklık gradyanı kullanılarak, dakikada 10 ve 50˚C'lik bir tarama hızında gerçekleştirilmiştir. DSC yöntemi, test edilen numuneye ve referans numuneye kontrollü ısı temini sırasında test numunesinin aldığı veya saldığı ısı akışını analiz eder. Referans ve test edilen numune arasındaki sıcaklık değişimlerindeki farklılıkların karşılaştırılması, test edilen numunede meydana gelen değişiklikleri değerlendirme fırsatı verir. Test için 10 mg'ı aşmayan kütle numuneleri kullanıldı (Pudełko vd., 2021). Şekil (2.10)'de gösterilmiştir.



Şekil 2.10 DSC (Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi)

FTIR spektroskopisi, biyokömürün kimyasal fonksiyonel gruplarını (örneğin, alifatik veya aromatik doğa) ve mineralojisini araştırmak için kullanılan yaygın bir titreşim tekniğidir (Usman vd., 2015). Biyokütlenin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar biyobozunurluğu gösterir. FTIR spektroskopisi, Şekil 2'de gösterildiği gibi Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (model ALPHA) kullanılarak gerçekleştirildi. (2.11) ham biyokütle yüzeyine bağlı fonksiyonel grupları belirlemek ve piroliz işlemi sırasında piroliz edilmiş numunelerin fonksiyonel gruplarındaki değişiklikleri ölçmek için kullanılmıştır.



Şekil 2.11 Fourier Dönüştürücülü Infrared Cihazı (FTIR)

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Genel Piroliz Ürün Oran ve Yüzdeleri

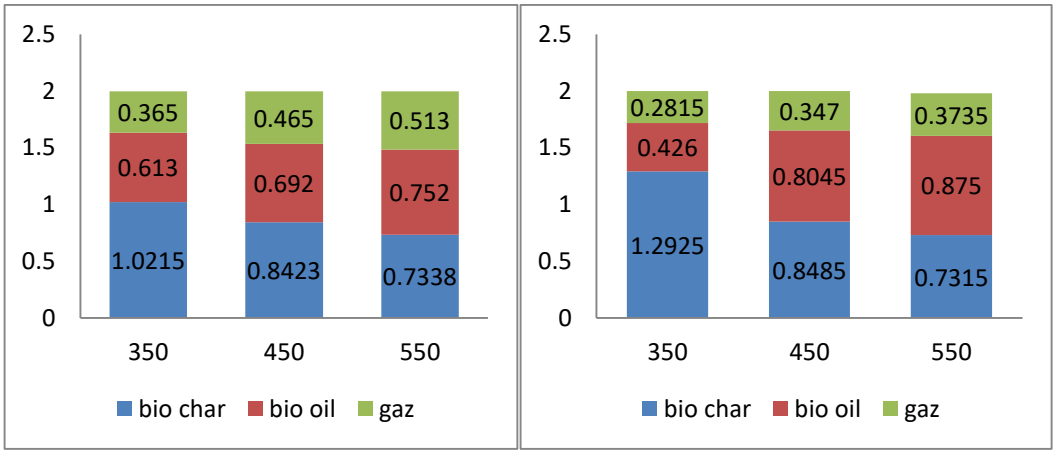
Geniş bir sıcaklık aralığında (350, 450 ve 550 ºC) hurma kabuğundan ve sarımsak kabuklarından piroliz yoluyla biokömür ekstraksiyonu gerçekleştirildi, Piroliz deneyleri 2,0 gramlık numuneler üzerinden gerçekleştirildi. Önceden ısıtılmış fırına dikey konumda yerleştirilmiş olan numune içeren boru şeklindeki reaktörde çalışma gerçekleştirildi.

Katı ürünler (biochar) reaktörden spatül yardımı ile toplandı ve tartıldı. Sarımsak kabukları için biyo char ortalaması (350 ºC'de 1,021 g; 450 ºC'de 0,842 g ve 550 ºC'de 0,733 g) ve hurma lifi için (350 °C'de 1,292 g; 450 °C'de 0,848 g ve 550 °C'de 0,731 g) olarak bulundu.

Sıvı miktarları (biyoyağ) kapta toplananlarla birlikte boruların piroliz işlemi öncesi ve sonrası tartımı ile bulundu. Sarımsak kabukları için (350 C'de 0,613 g; 450 ºC'de 0,692 g ve 550 ºC, 0,752 g) ve Hurma kılıfı için (350 ºC'de 0,426 g; 450 ºC'de 0,804 g ve 550 ºC'de 0,875 g) olarak bulunmuştur.

Gaz miktarları aşağıdaki gibi farkla hesaplanmıştır: sarımsak kabukları için (350 ºC'de 0,365 g; 450 ºC'de 0,465 g ve 550 ºC'de 0,513 g). Hurma kılıfı için (350 ºC'de 0,281 g; 450 ºC'de 0,347 g ve 550 ºC'de 0,373) olarak bulunmuştur.

Şekil (3.1)'de gösterildiği gibi benzer sıcaklıklarda termal ayrışmaya (piroliz) maruz bırakıldığında sarımsak kabuklarının ve hurma kabuğunun karşılaştırılabilir sonuçlar verdiği önceki sonuçlardan gözlemlenmiştir.



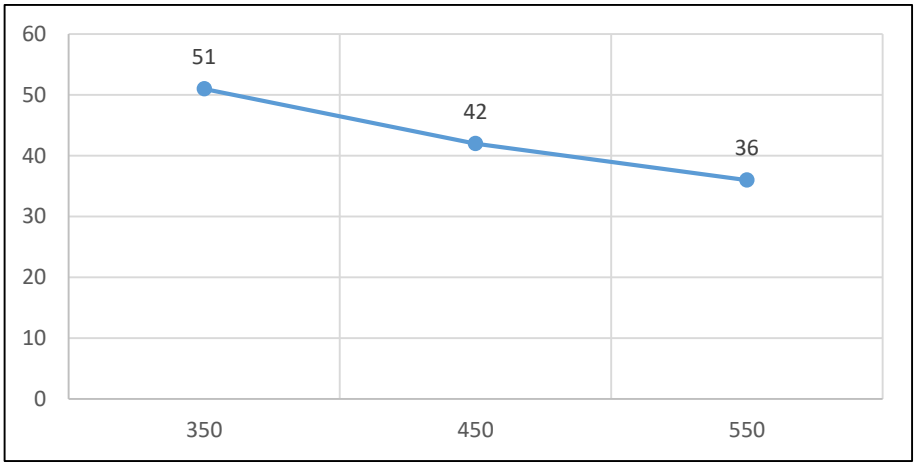
(a) (b)

Şekil 3.1 Piroliz Ürün Oranları (a) sarımsak kabuğu (b) hurma kabuğu.

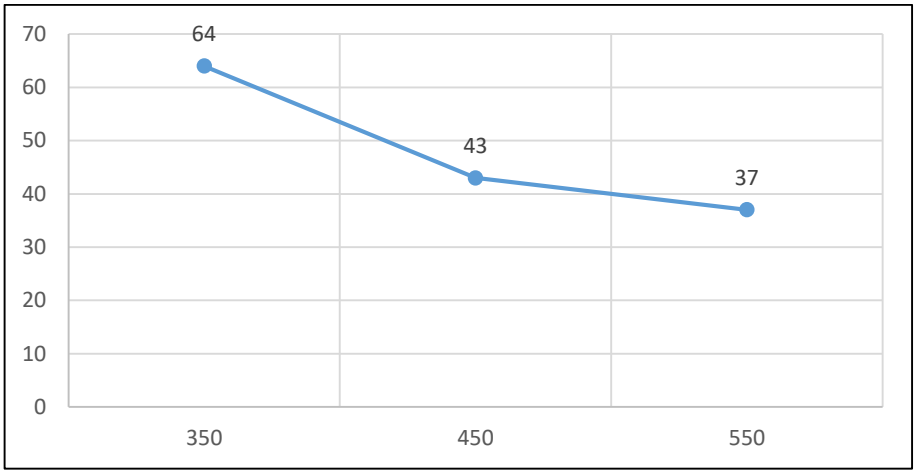
Piroliz sonrası elde edilen biochar farklı sıcaklıklarda tartılmış ve verim yüzdesi hesaplanmıştır. Sonuçlar, x ekseninde farklı piroliz sıcaklığı ve y ekseninde verim yüzdesi alınarak çizildi.

Biyokömür verimi, kuru biyokömürün ilk kuru biyokütleye kütle oranı olarak tanımlandı (Rago vd., 2018) ve aşağıdaki denklemle hesaplandı.

$$\text{Verim } (\%) = \frac{biyok\ddot{o}m\ddot{u}r\ddot{u}n\ a\breve{g}\imath rl\imath\breve{g}\imath}{biyok\ddot{u}tle\ a\breve{g}\imath rl\imath\breve{g}\imath} \times 100$$



(a)



(b)

Şekil 3.2 Piroliz Katı Ürün Yüzdeleri (a) sarımsak kabuğu biochar (b) hurma lifi biochar.

Sarımsak kabuklarından ve hurma kabuklarından maksimum biyokömür verimi 350 C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. 350 ^{o}C de sarımsak kabuğundan ve hurma kabuğundan biyokömür verimi sırasıyla %51 ve %64 olmuştur. 450 ^{o}C de sarımsak kabuklarından ve hurma kabuklarından elde edilen biyokömür verimleri sırasıyla %42 ve %43 olmuştur. 550 ^{o}C de sarımsak kabuklarından ve hurma kabuklarından elde edilen biyokömür verimleri sırasıyla %36 ve %37 oldu. Piroliz sıcaklığı 350 den 550 ^{o}C ye yükseldikçe biyokömür verimleri azaldı (şekil 3-2). Sarımsak kabuklarının biyokömür verimi, hurma kabuğunun biyokömür veriminden daha düşük bulunmuştur. Piroliz sıcaklıklarının artmasıyla oksijen dehidrasyon, dekarbonilasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları yoluyla biyokütlelerden uzaklaştırılır (Choudhary ve Phillips, 2011) Sıcaklık 550 ^{o}C ye ulaştığında fenolik bağlar yok edilerek küçük

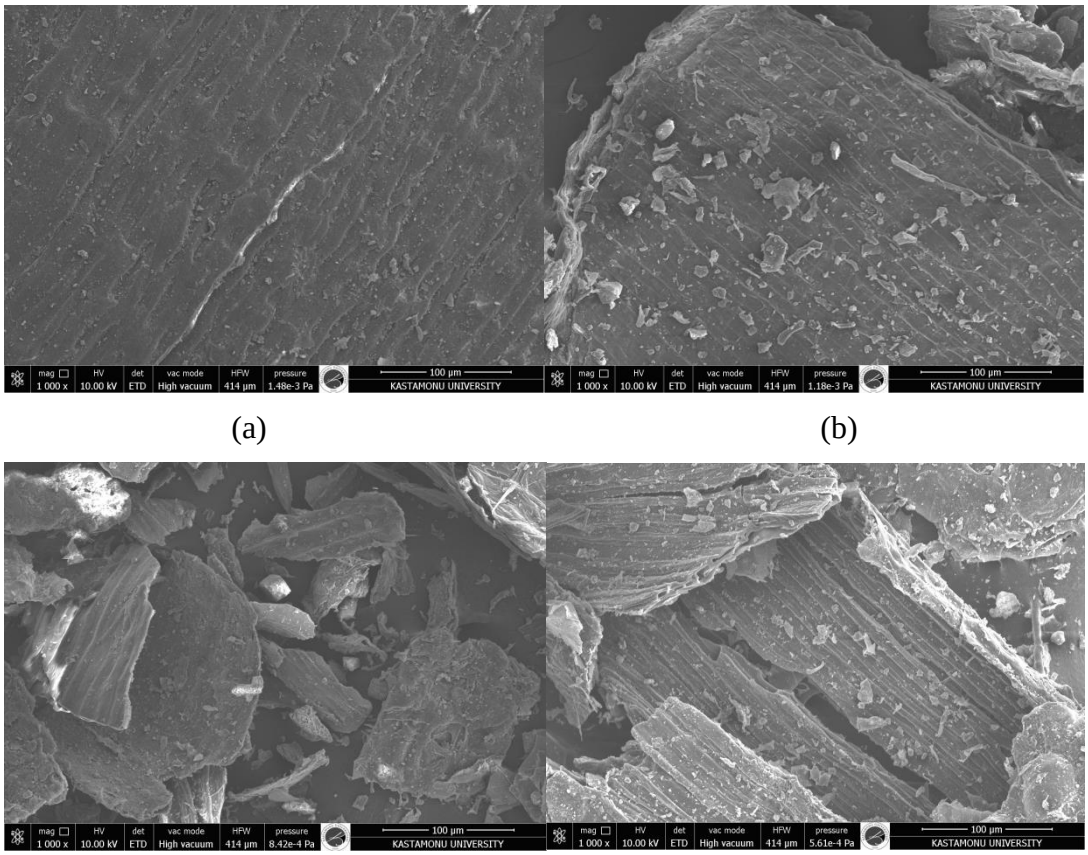
moleküller veya ağır katran açığa çıkar (Meng ve Wang, 2020). Ağır katran, daha fazla yoğuşma reaksiyonları yoluyla biyokömür oluşturacaktır (Ru vd., 2015).

Şekil 3-2, sıcaklık arttıkça katı verim yüzdesinin azaldığı açıkça görülmektedir. Angın, 2013 yaptığı araştırmada da benzer türde sonuçların bulunduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yüksek birincil bozunma veya biyokömür kalıntısının ikincil bozunması nedeniyle yüksek sıcaklıkta verim azalması oluşmaktadır (Fu vd., 2011). Düşük sıcaklıklarda malzeme tamamen ayrışmaz, bu nedenle biyokömür verimi yüksektir (Katyal vd., 2013). Şekil (3-2), farklı sıcaklıklarda biyokömür yüzdesi verilmiştir.

3.2 Karbon Ürünlerin Elektron Tarama Mikroskobu Görüntüleri

Ham işlenmemiş biyokütlerin farklı sıcaklıklarda elde edilen katıların morfolojisi ve taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Ham ham atık hem de bio-char için elde edilen fotoğraflar Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te gösterilmektedir. Bu mikrograflardan, ham biyokütle ve biyo-kömürünün morfolojileri ile ilgili olarak farklı davranışlar gösterdiği açıktır. Biyo kömürün morfolojisi, yüzeyinde daha fazla boşluk ve daha yüksek gözeneklilik gösterir ve üretilen biyo kömürün ham atık malzemeden daha yüksek bir yüzey alanına sahip olduğunu doğrular. Bu, termal işlemin, iskelet yapısını terk eden başlangıç biyokütlesinden uçucu maddelerin bir kısmının kütlesinin kaybı nedeniyle biyo-kömürün gözenekli yapısını iyileştirmesine bağlanabilir (Liu vd., 2010).

3.2.1 Sarımsak Kabukları

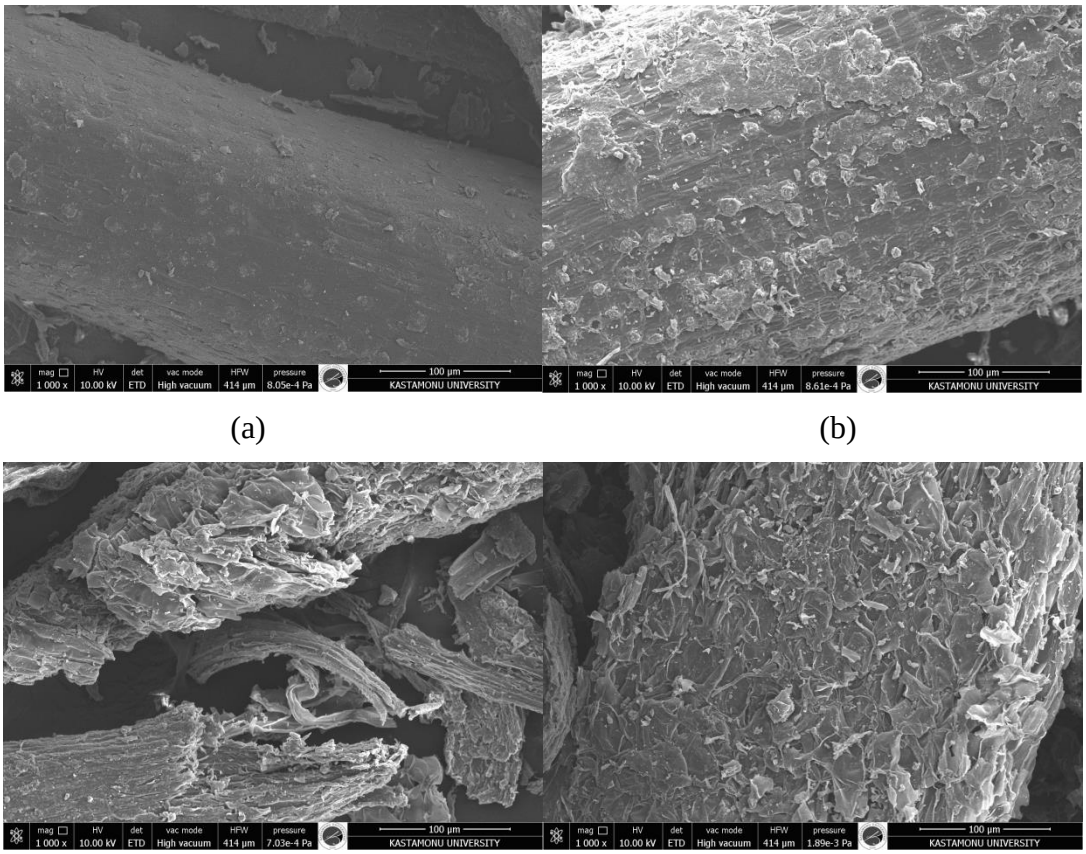


(a) (b)

(c) (d)

Şekil 3.3 Farklı piroliz sıcaklıklarında sarımsak kabuğunun ve biocharın SEM görüntüleri (a) ham sarımsak kabuğu, bichar: (b), (c), (d) 350, 450 ve 550 ^{o}C

3.2.2 Hurma Ağacı



Şekil 3.4 Farklı piroliz sıcaklıklarında hurma lifinin ve biocharın SEM görüntüleri (a) ham hurma lifi, bichar: (b), (c), (d) 350, 450 ve 550 ^{o}C.

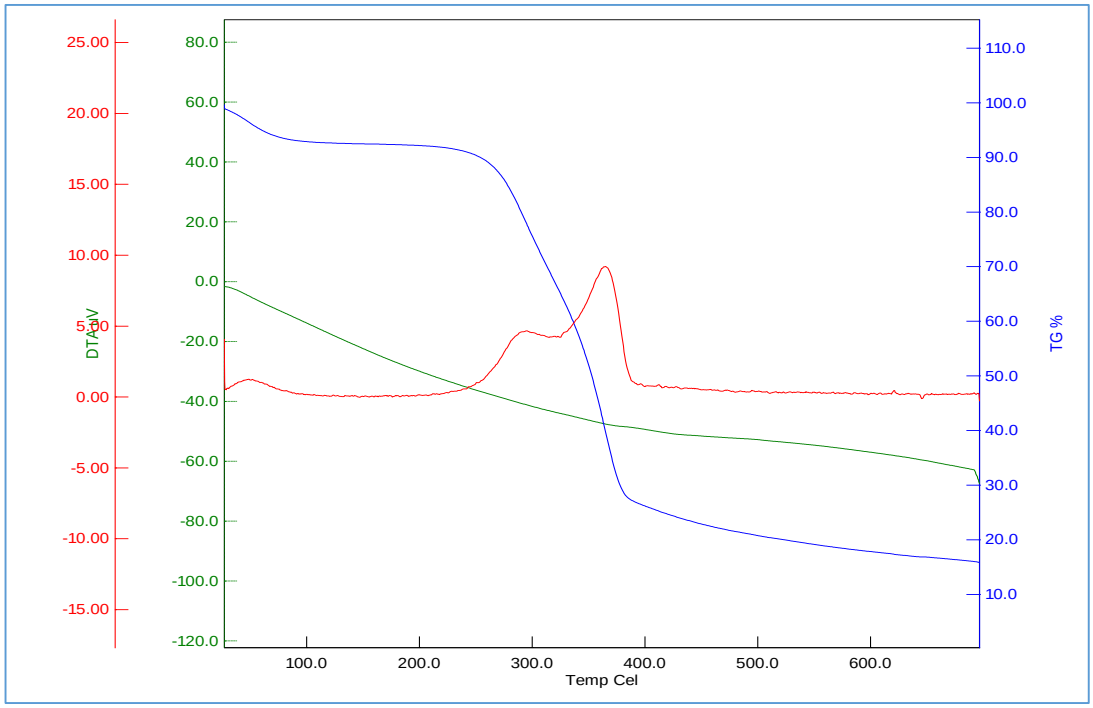
Piroliz sıcaklığının biochar veriminin yüzey topografyasına etkisi SEM analizi ile araştırıldı. Şekil 3-3 (a), Şekil 3-4 (a) 100µm ölçekte ham hurma kabuğu ve sarımsak kabuğu tozlarının yüzey yapısını göstermektedir. SEM'den Şekil 3-3 (a), şekil 3-4 (a) ham hurma kabuğu ve sarımsak kabuğu tozlarının yüzeyinde gözenekli bir yapı oluşumunun olmadığı açıkça görülmektedir. Hurma kabuğu ve sarımsak kabuğu tozları piroliz işlemine tabi tutulduğunda toz partikülleri kırılmaya başlayacak ve gözenekler oluşturacaktır. SEM'den Şekil 3-3 (b), şekil 3-4 (b) 350 °C'de üretilen bio char, toz yüzeyinin kırıldığı görülebilir. SEM Şekil 3-3 ve şekil 3-4'ten sıcaklık arttıkça mikro gözeneklilik ve boşluk boyutu ve oranları arttıkça gözlemlenmiştir. Gözenekli oluşum, Şekil 3-3 (d) ve Şekil 3-4 (d)'de açıkça görüldüğü üzere, yüksek sıcaklıklarda daha fazladır. Piroliz sıcaklığı arttıkça uçucu bileşikler uzaklaştırılır ve malzemelerden safsızlıklar salınarak porozite oluşumuna neden olur (Ertaş ve Alma 2010). Uçucu

bileşiklerin malzemeden salınması ile önemli ölçüde iç aşırı basınç sonuçları açık yapıların oluşmasına yol açar (Onay, 2007). Böylece sıcaklık arttıkça porozite artar.

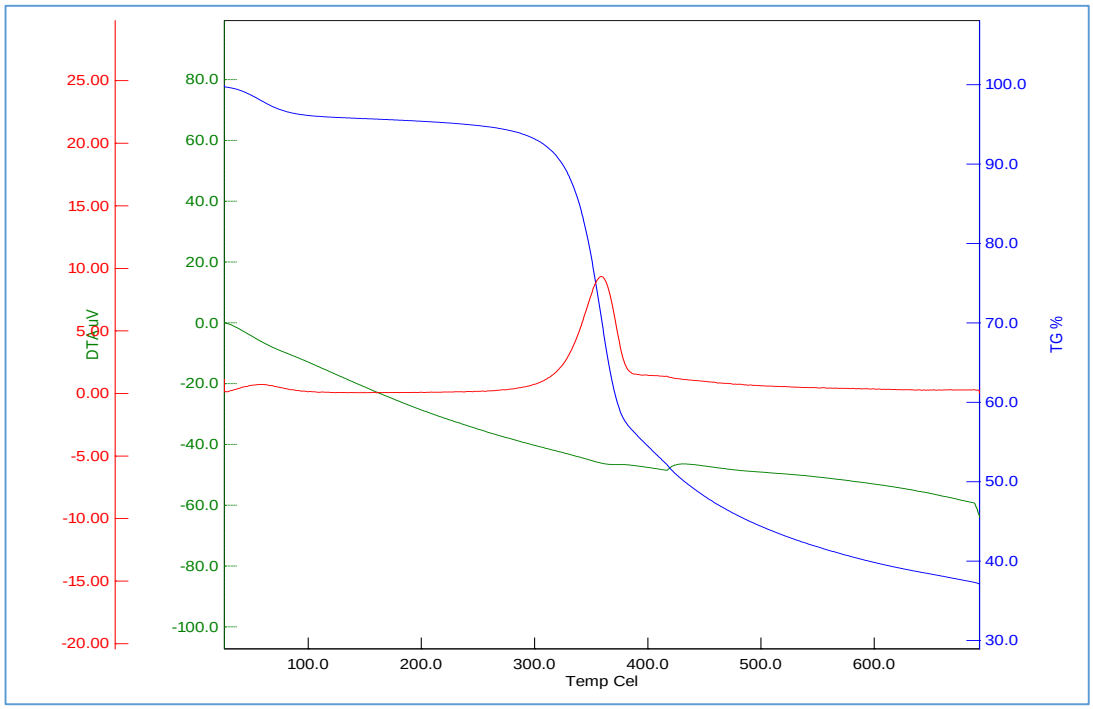
3.3 Termogravimetrik Analizler

Hurma kabuğu ve sarımsak kabuğu numuneleri için ısıtma sırasında kütle kaybı yüzdesinin termo-gravimetrik (TG) verileri ve kütle kaybının karşılık gelen türevi araştırıldı. Eğriler, şekil 3-5 ila 3-12'de gösterildiği gibi biyokütledeki (hemiselüloz, selüloz ve lignin) ana organik bileşiklerin bozunma aşamalarının göstergesi olarak yorumlanabilir.

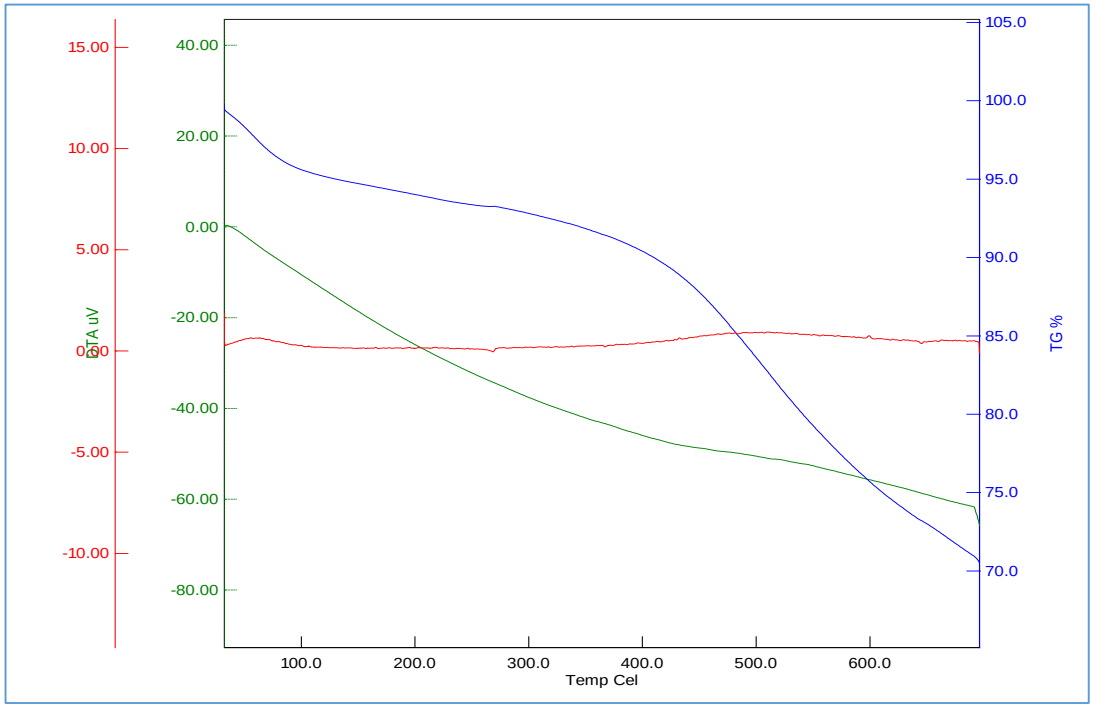
3.3.1 Hurma Kabuğu



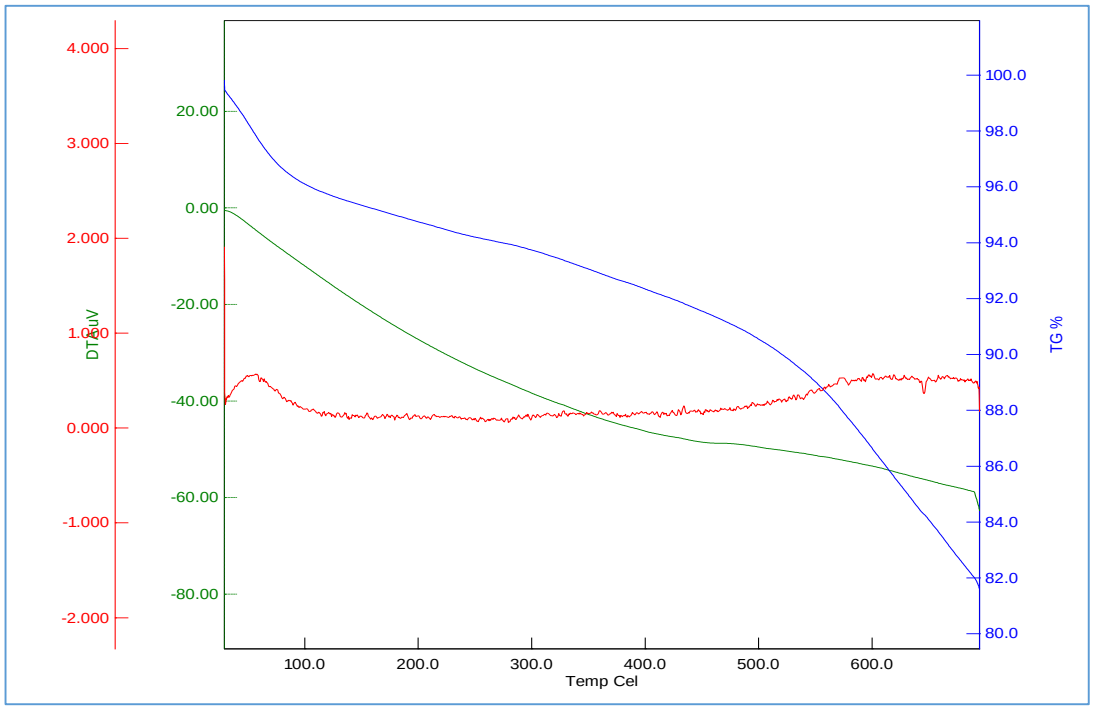
Şekil 3.5 Ham hurma lifi TGA analizi hurma kılıfı.



Şekil 3.6 350 º C de elde edilen Hurma biocharın TGA analizi.

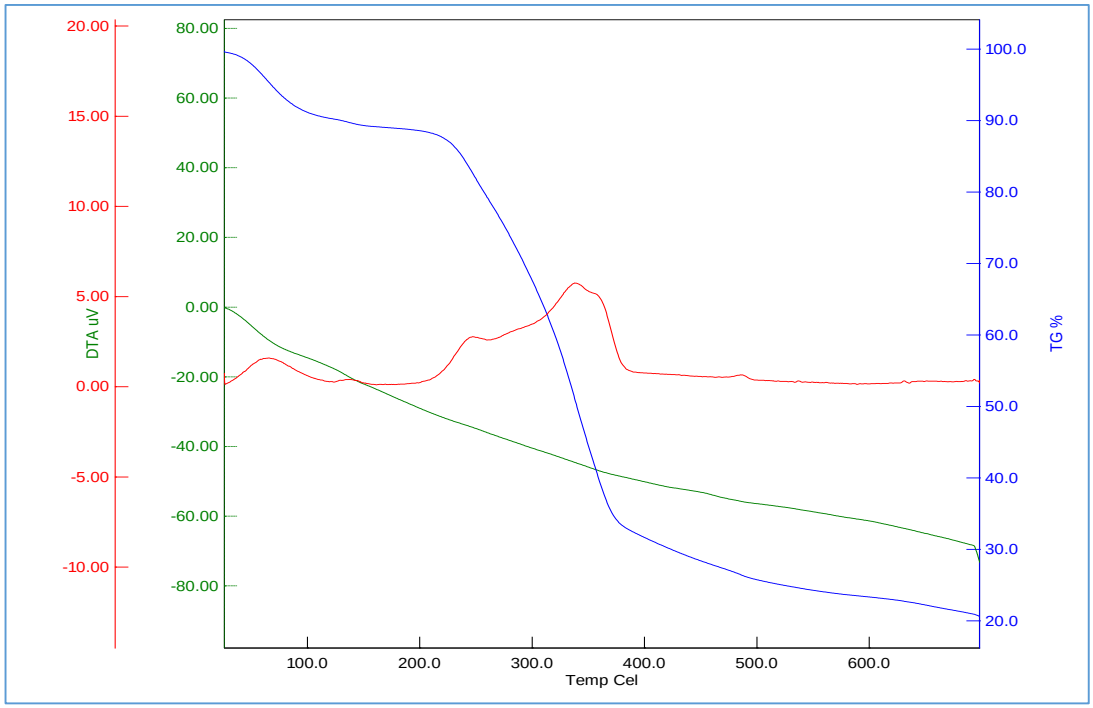


Şekil 3.7 450 º C de elde edilen Hurma biocharın TGA analizi.

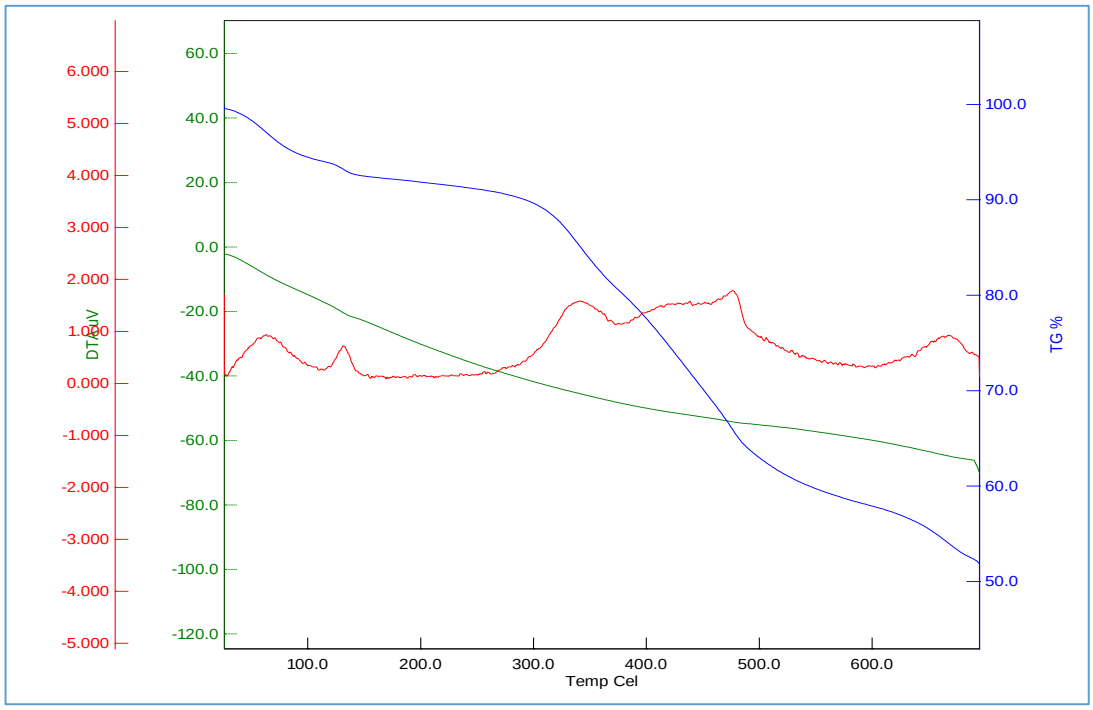


Şekil 3.8 550 º C de elde edilen Hurma biocharın TGA analizi.

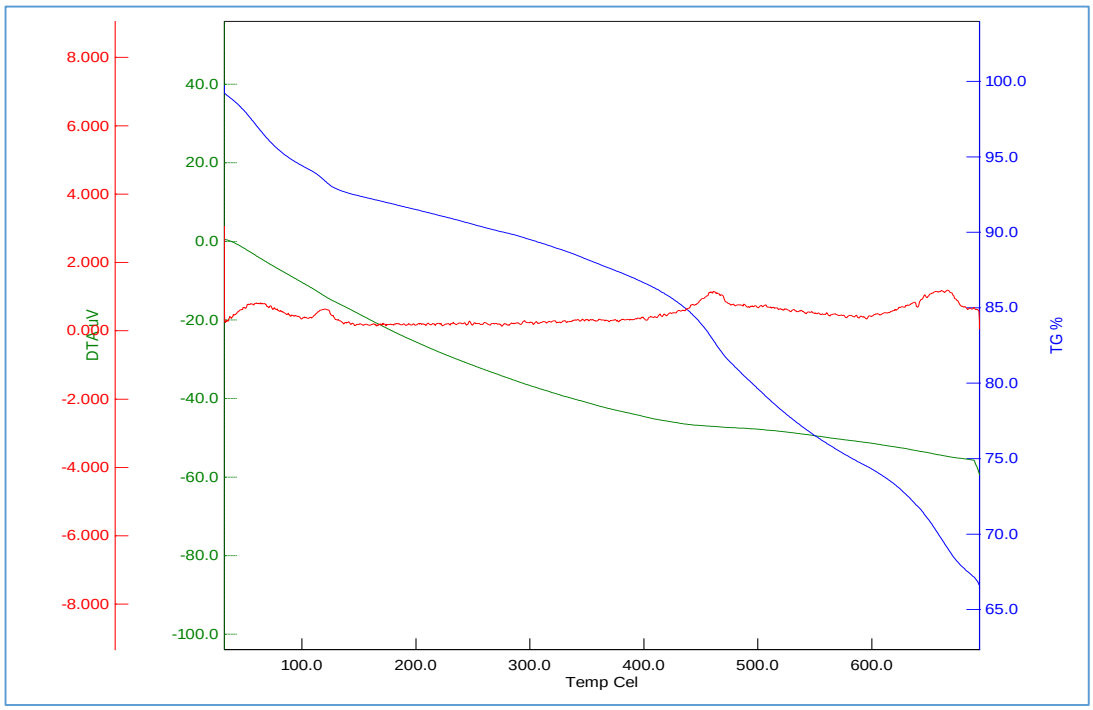
3.3.2 Sarımsak Kabuğu



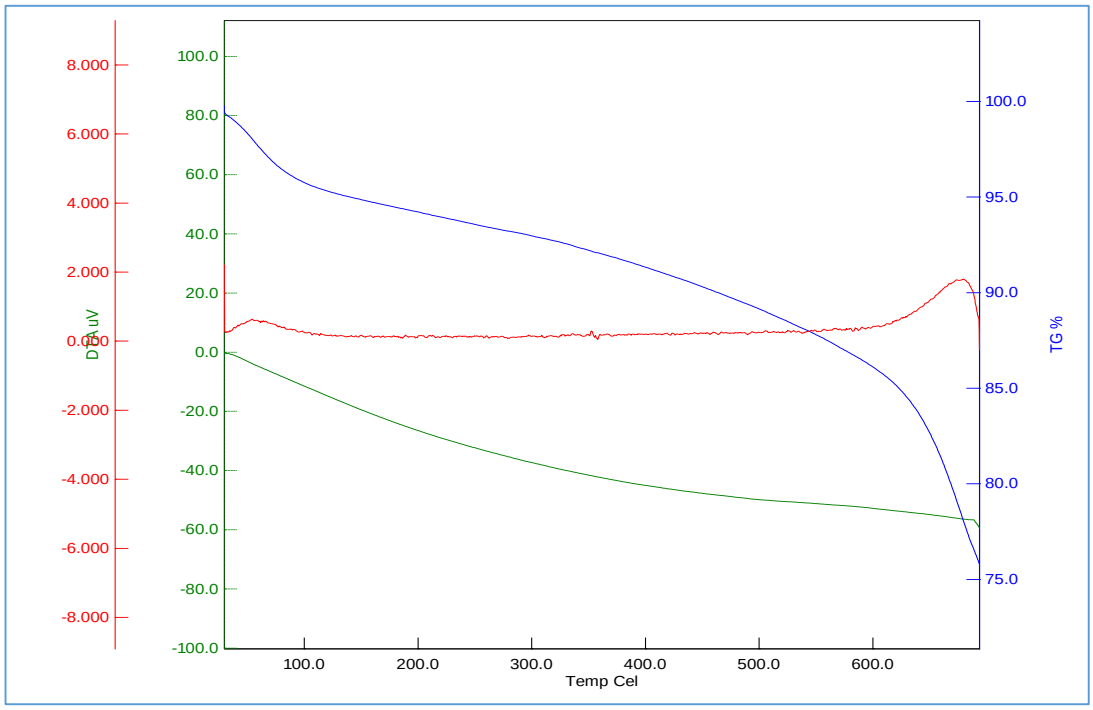
Şekil 3.9 Ham Sarımsak kabuğu TGA Analizi.



Şekil 3.10 350 º C de elde edilen Sarımsak biocharın TGA analizi.



Şekil 3.11 450 º C de elde edilen Sarımsak biocharın TGA analizi.



Şekil 3.12 550 º C de elde edilen Sarımsak biocharın TGA analizi.

TGA analizlerinin sonuçları, 200 °C'den hurma ve sarımsak örneklerinde kütle kaybının olduğu ani düşüşler olduğunu ortaya koydu. Bu bulgu, uçucu madde salınımına ve bu aşamada ayrışma ve ağırlık kaybının başlamasına bağlanabilir.

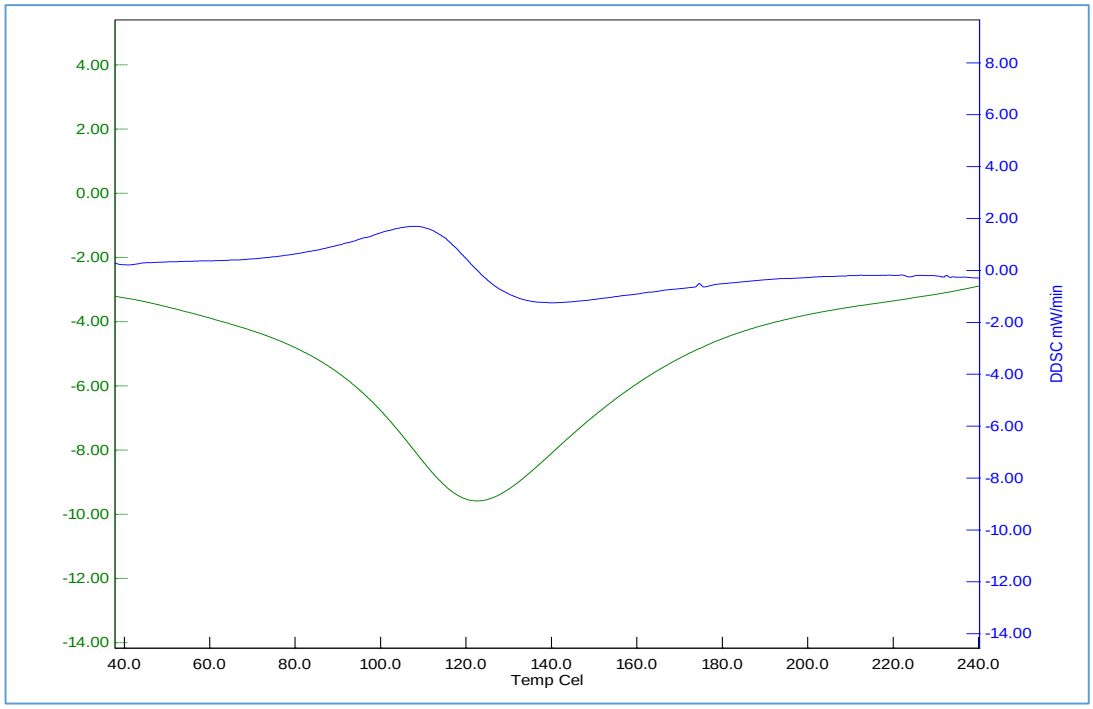
100 °C sıcaklığa kadar olan ilk aşama, nemin uçması ile ilişkilidir ve bu nedenle kurutma olarak sınıflandırılabilir. Bunu, ~200 °C'ye kadar sınırlı bir kütle kaybı ile nispeten termal olarak kararlı bir aşama ile karakterize edilen ikinci bir aşama takip eder. Biyokütlenin kimyasal bileşenlerinin (selüloz, hemiselüloz ve lignin) de-volatilizasyonu ve bozunması ile ilişkili olan büyük kütle kaybı 3. aşamada meydana gelir. Bu, yaklaşık ~200 °C'de başlar ve önce hızlı ve daha sonra yavaş bir kütle kaybı ile devam eder ve ~500 °C'nin ötesinde kuyruk oluşarak stabil hale gelir. Esas kütle kaybı 3. Aşama olarak nitelendirilebilen kütle kaybının hemiselüloz ve selüloz bozunmasının bir sonucudur.

Tüm biochar materyalindeki kütle kaybı, safsızlıkların, uçucu maddelerin ve ayrıca karbonun CO, CO_2 ve CH_4'e ayrışması ve bozunmasından kaynaklanmaktadır (Sun vd., 2014). Biochar karbonlu bir malzeme olmasına rağmen, biochar içindeki karbon yapısı düzensiz karbon yapısıdır (Yi vd., 2013). Biochar'ın gözenekli yüzeyi onu

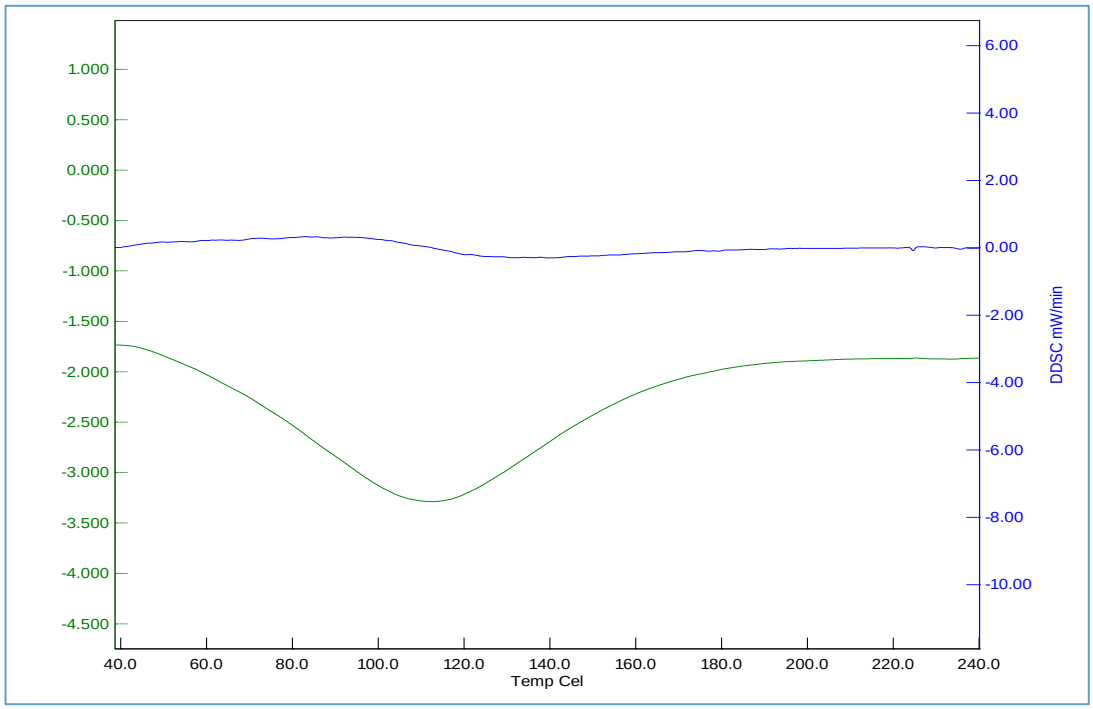
reaktif karbon malzemesi yapar. TGA analizlerinde 550 °C lik biochar'ın 350 ve 450 °C'lik sıcaklıklarda hazırlanan biochar'a göre daha az kütle kaybettiği görülmektedir. Piroliz sıcaklığı arttıkça, düzenli karbon yapılarının varlığından dolayı biochar malzemelerinin termal stabilitesi de artmıştır.

3.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

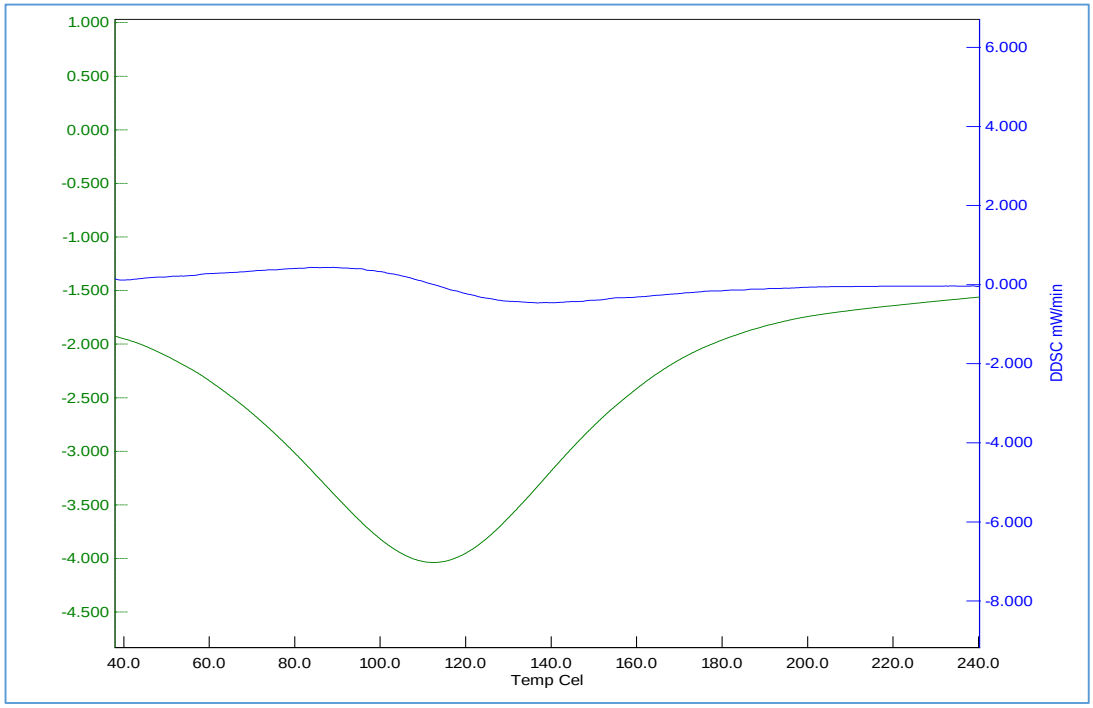
3.4.1 Hurma Kabuğu



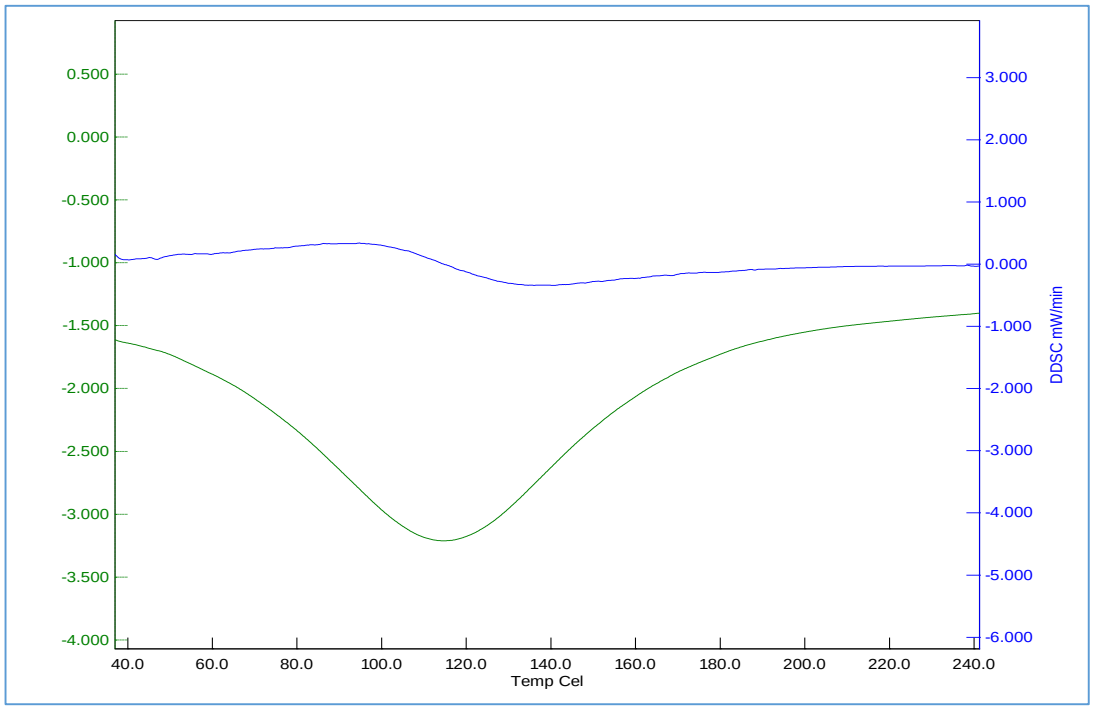
Şekil 3.13 Ham Hurma lifi DSC eğrisi (40-240 °C).



Şekil 3.14 350 ºC de elde edilen Hurma biocharın DSC eğrisi (40-240 ºC).

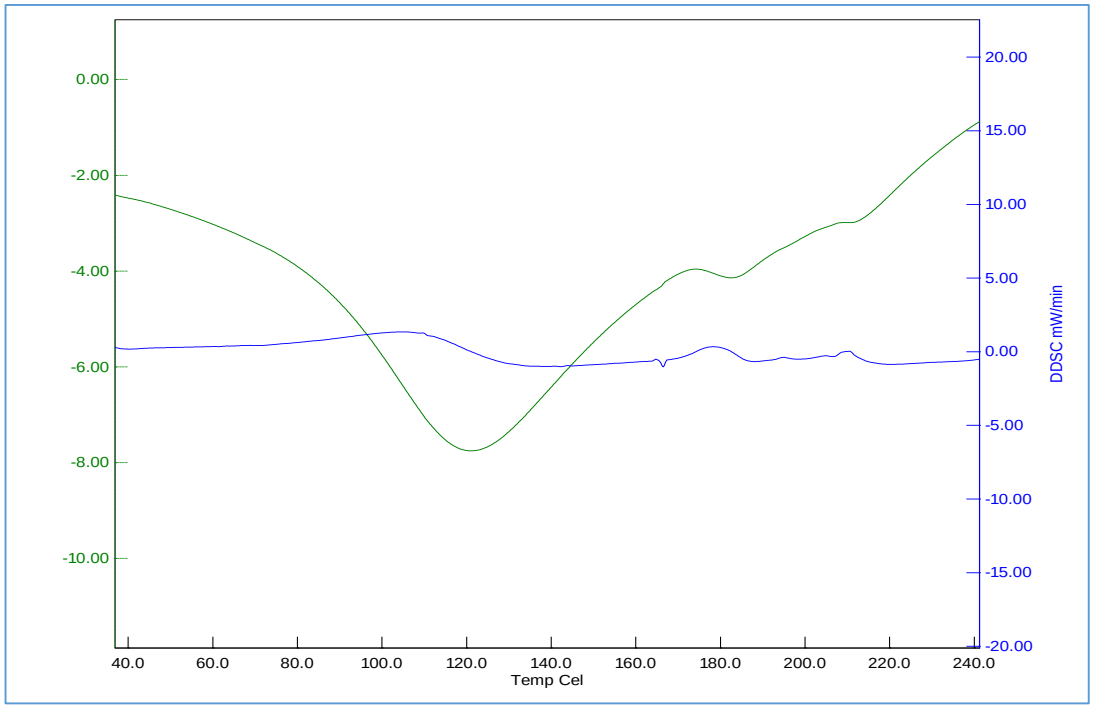


Şekil 3.15 450 ºC de elde edilen Hurma biocharın DSC eğrisi (40-240 ºC).

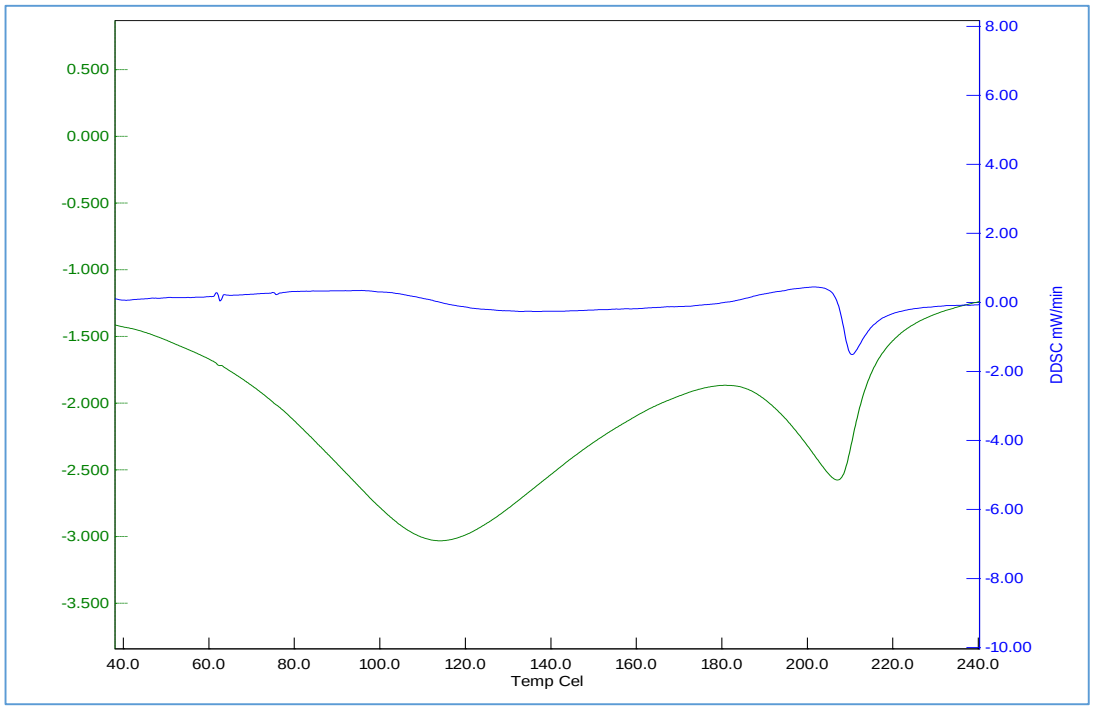


Şekil 3.16 550 ºC de elde edilen Hurma biocharın DSC eğrisi (40-240 ºC).

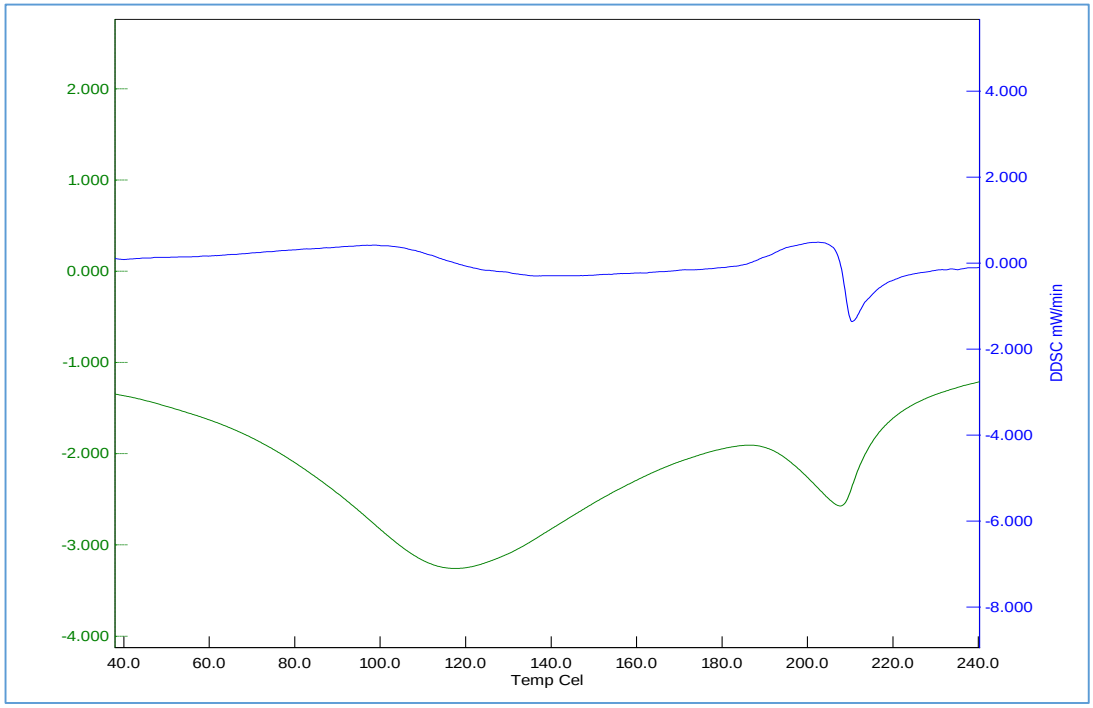
3.4.2 Sarımsak Kabukları



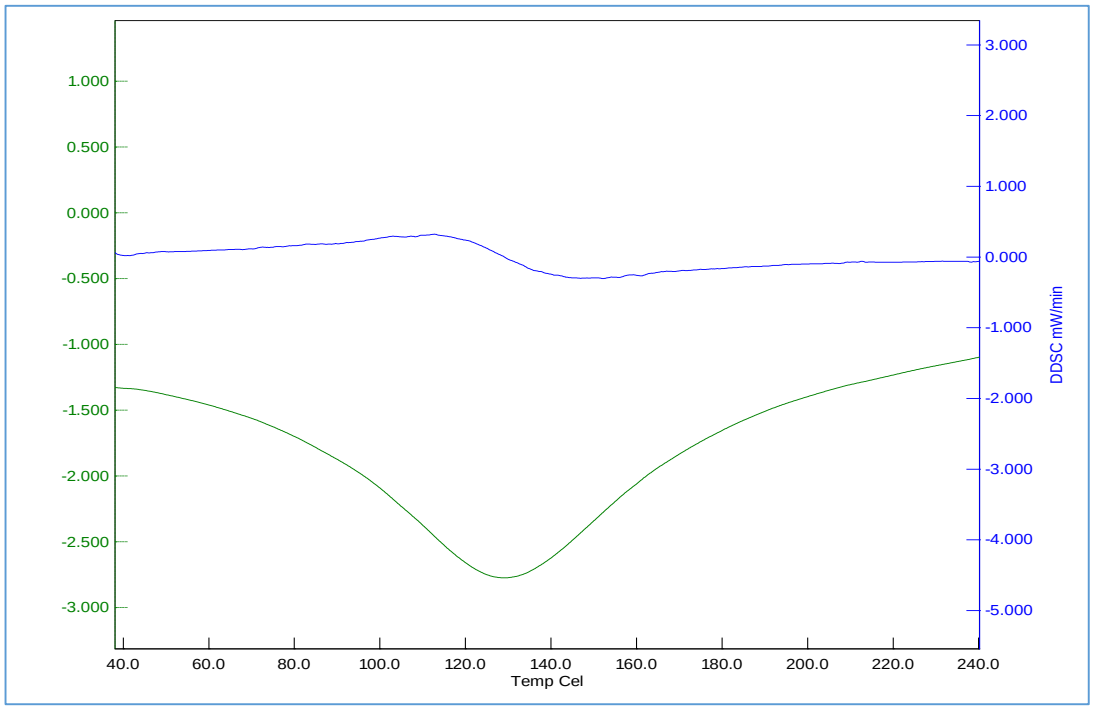
Şekil 3.17 Ham Sarımsak kabuğu DSC eğrisi (40-240 ºC).



Şekil 3.18 350 ºC de elde edilen Sarımsak biocharın DSC eğrisi (40-240 ºC).



Şekil 3.19 450 ºC de elde edilen Sarımsak biocharın DSC eğrisi (40-240 ºC).

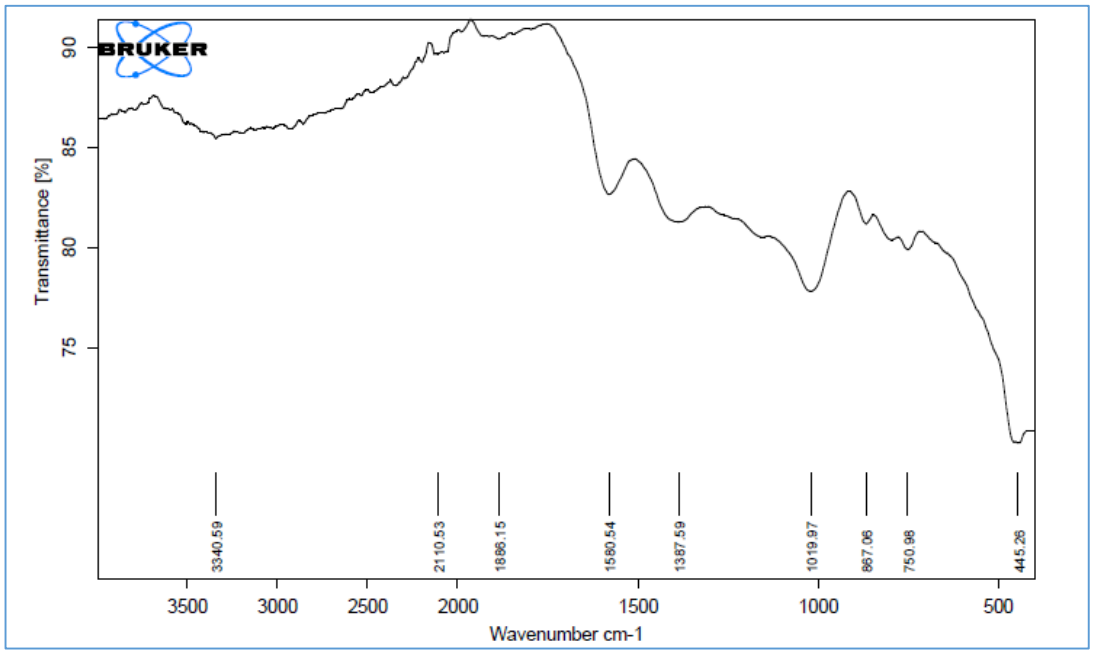


Şekil 3.20 550 ºC de elde edilen Sarımsak biocharın DSC eğrisi (40-240 ºC).

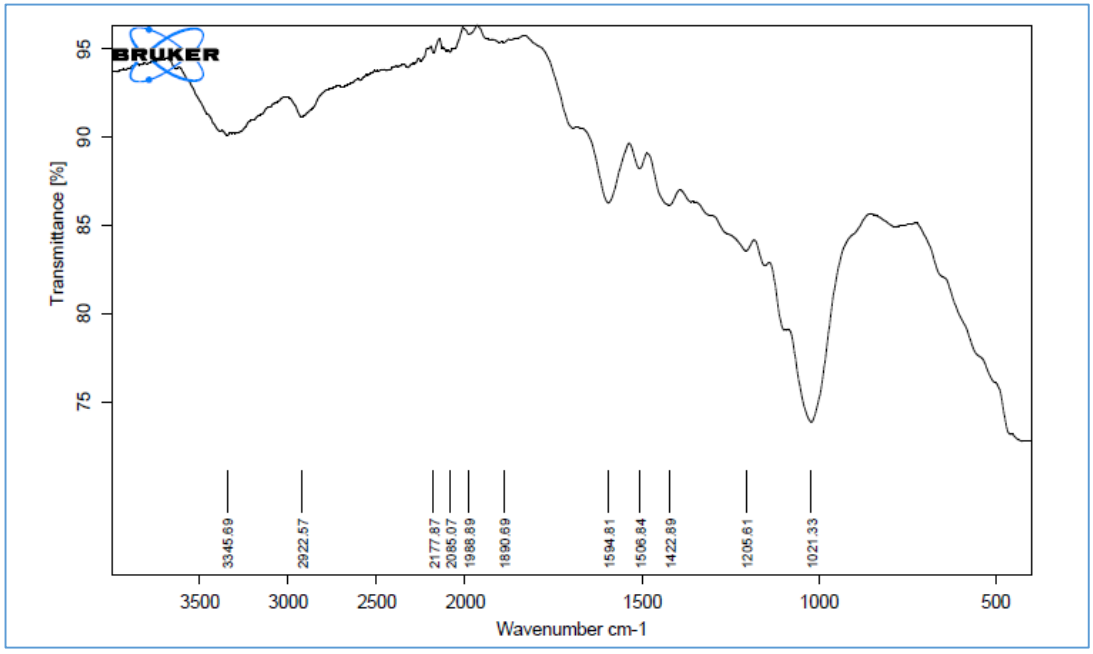
Kabukların ve elde edilen biocharların DSC eğrileri şekil 3.13 ila 3.20'de gösterilmektedir. Bu eğrilerde ısıtma esnasında ısı akış yönleri endotermik ve ekzotermik olarak verilmiştir. Piroliz yapılan ürünlerin sıcaklık artışı ile ısı akışının azaldığı gözlemlenmiştir. 120 °C civarında gözlemlenen ekzotermik pikler, biyokömürden nemin uzaklaştırılması ile ilgilidir. Piroliz sıcaklığındaki sarımsak kabuklarından elde edilen biyokömür, 140 C civarında ekzotermik pik gözlemlemiştir. Elde edilen pikler, biyokömürün moleküler bozulmasına bağlanabilir (Müsellim vd., 2018).

3.5 Fourier Dönüştürücülü Infrared Analizleri

FTIR spektrumları, biyokömürlerin fonksiyonel gruplarının pirolitik işlem sırasında açıkça değiştiğini göstermektedir. Hammaddede, üretilen 350 ºC'de azaltılan ve 550˚C'lik artan kömürleşme sıcaklığı ile tamamen ortadan kaldırılan hemiselüloz ve selülozun varlığını düşündürür. Bu, Şekil 3.21 ila 3.28'de gösterildiği gibi, artan piroliz sıcaklığı ile biyokömürlerden polar fonksiyonel grupların kaybolduğunu göstermektedir..

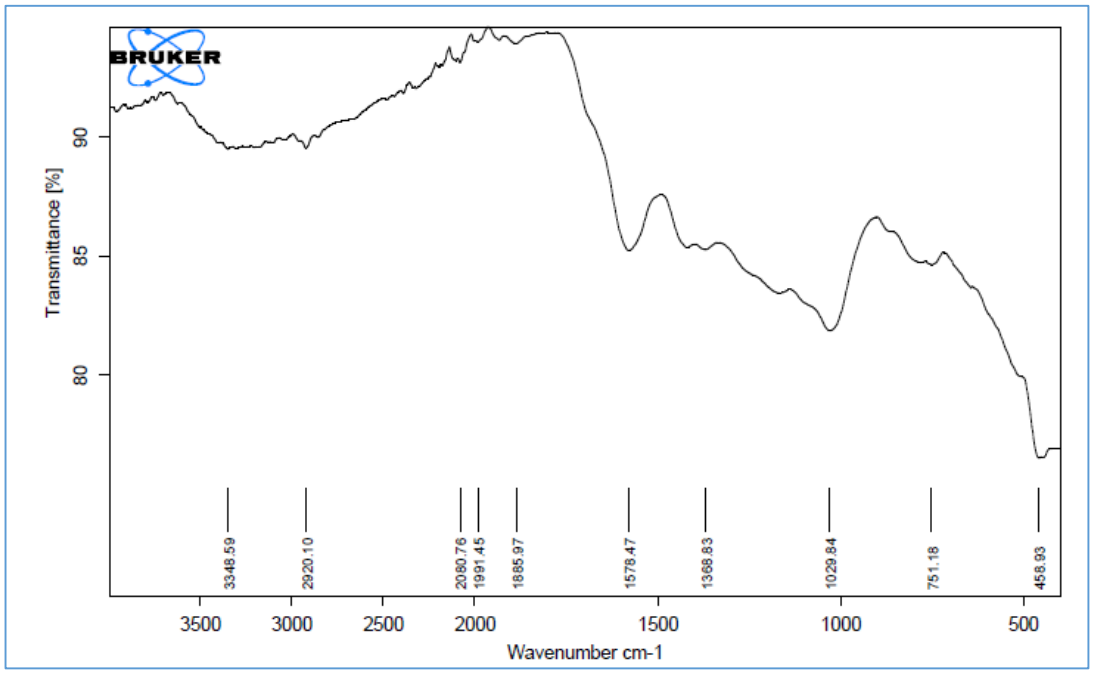


Şekil 3.21 Ham Hurma lifi FTIR Analizi.



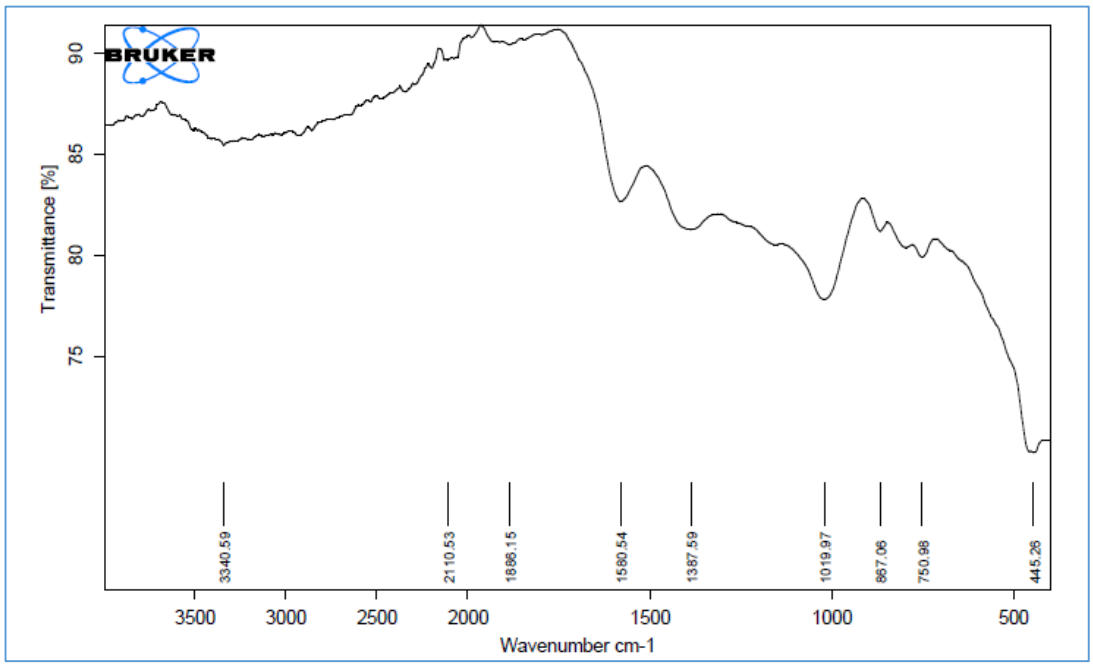
Şekil 3.22 350 ºC de elde edilen Hurma biocharın FTIR Analizi.

Hurmadan 350 º C elde edilenbiocharın FTIR spektrum analizi, biochara bağlı su ve diğer uçucu fonksiyonel grupların varlığını gösteren 1.594,81 cm^{-1}'de OH gerilmesi bandını göstermektedir. 1.021,33 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası O-H bağları (alifatik ve aromatik gruplar) ile ilişkilendirilebilir.



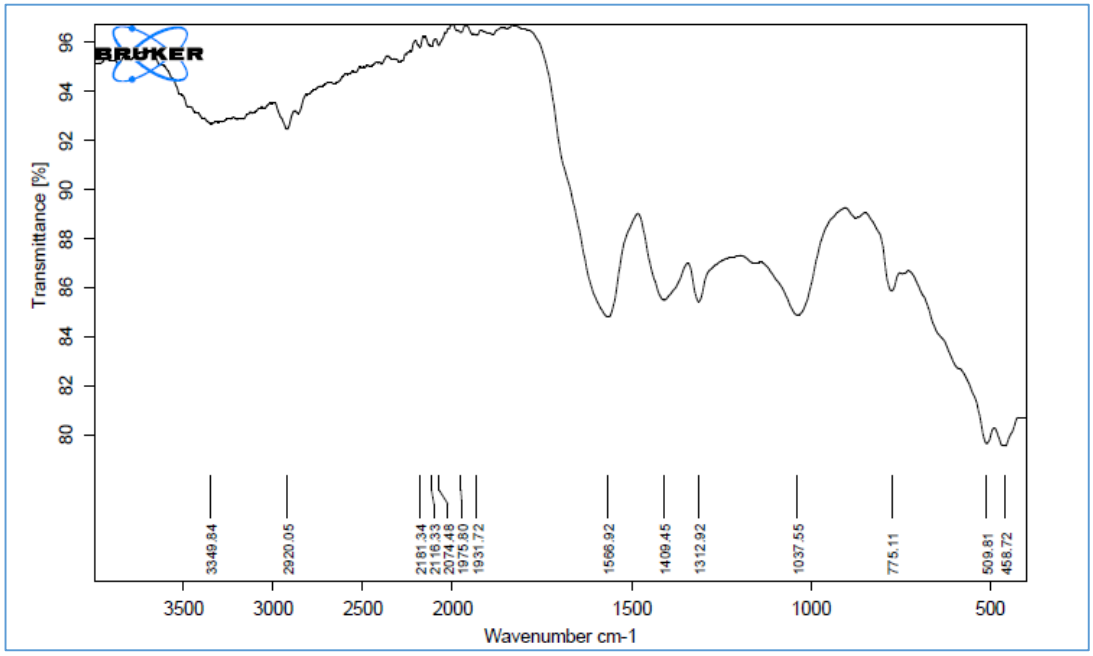
Şekil 3.23 450 ºC de elde edilen Hurma biocharın FTIR Analizi.

Yine hurma 450 º C FTIR analizi için, spektruma 1.578,47 cm^{-1}'de hidrojen bağlı -OH gerilmesi hakimdir, bu da bağlı su ve diğer uçucu fonksiyonel grupların varlığını gösterir. 458,93 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası O-H bağları (alifatik ve aromatik gruplar) ile ilişkilendirilebilir.



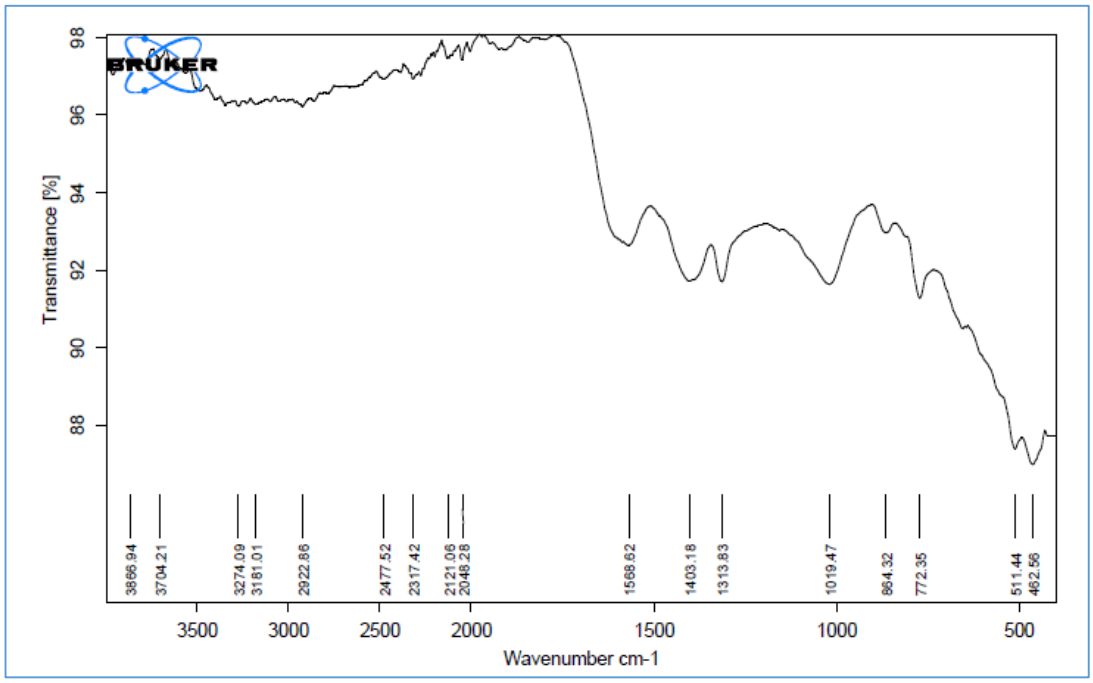
Şekil 3.24 550 ºC de elde edilen Hurma biocharın FTIR Analizi.

Hurma 550 ºC için benzer yorum yapılabilir. FTIR spektrum analizi 1.580,54 cm^{-1}'de hidrojen bağlı -OH gerilmesini göstermektedir. Bu da bağlı su ve diğer uçucu fonksiyonel grupların varlığını gösterir. 445,26 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası O-H bağları (alifatik ve aromatik gruplar) ile ilişkilendirilebilir.



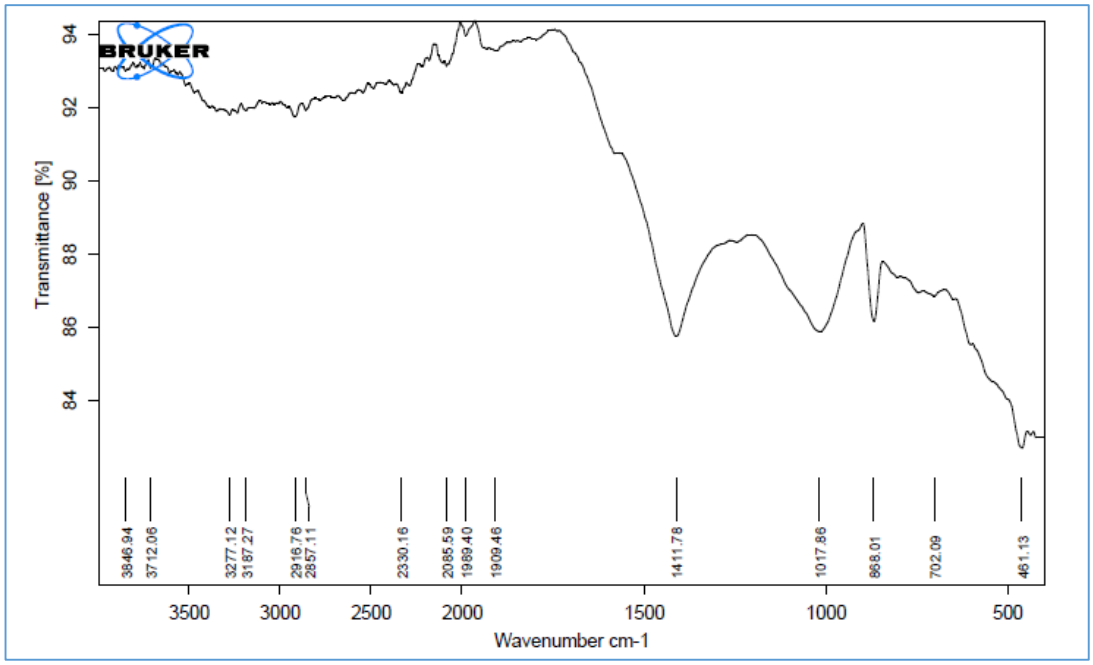
Şekil 3.25 350 ºC de elde edilen Sarımsak biocharın FTIR Analizi.

Sarımsak kabuğu için de hurmada olduğu gibi benzer FTIR yorumları yapılabilir. Sarımsak 350'nin FTIR spektrum analiz bağlı su ve diğer uçucu fonksiyonel grupların varlığını gösteren 1.568,62 cm^{-1}'de hidrojen bağlı -OH gerilmesine ait banddır. 462,56 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası O-H bağları (alifatik ve aromatik gruplar) ile ilişkilendirilebilir.

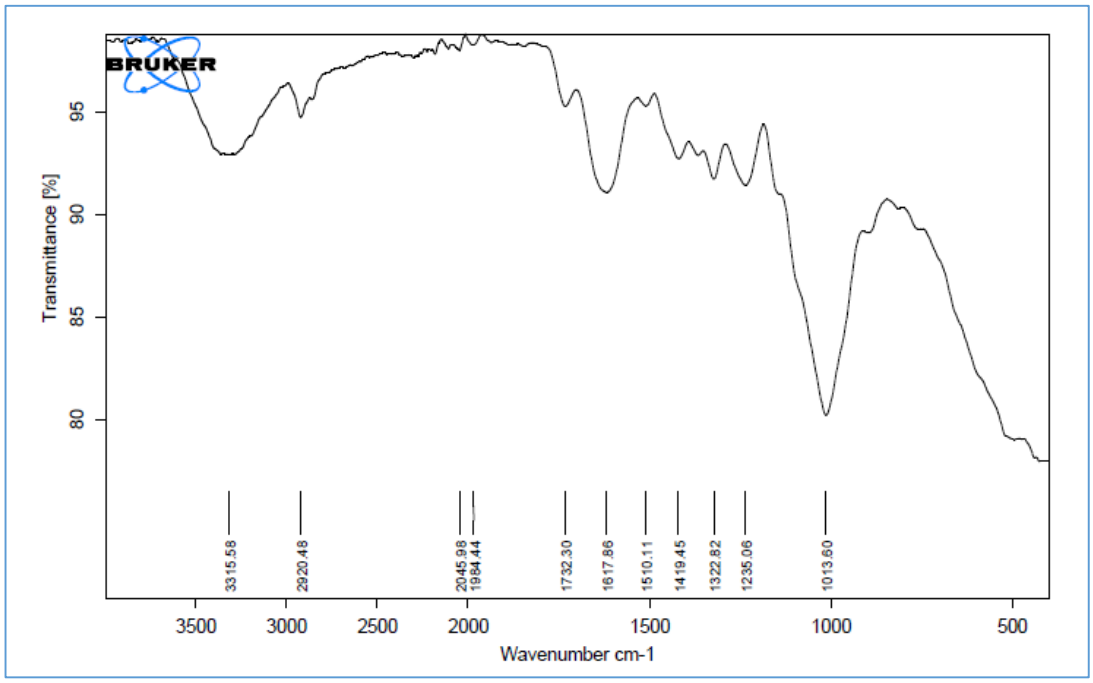


Şekil 3.26 450 ºC de elde edilen Sarımsak biocharın FTIR Analizi.

Sarımsak 450 ve 550 ºC den elde edilen FTIR spektrumları için aynı yorumlar sözkonusudur ve tekrar edilmeyecektir.



Şekil 3.27 550 ºC de elde edilen Sarımsak biocharın FTIR Analizi.



Şekil 3.28 Ham Sarımsak FTIR Analizi.

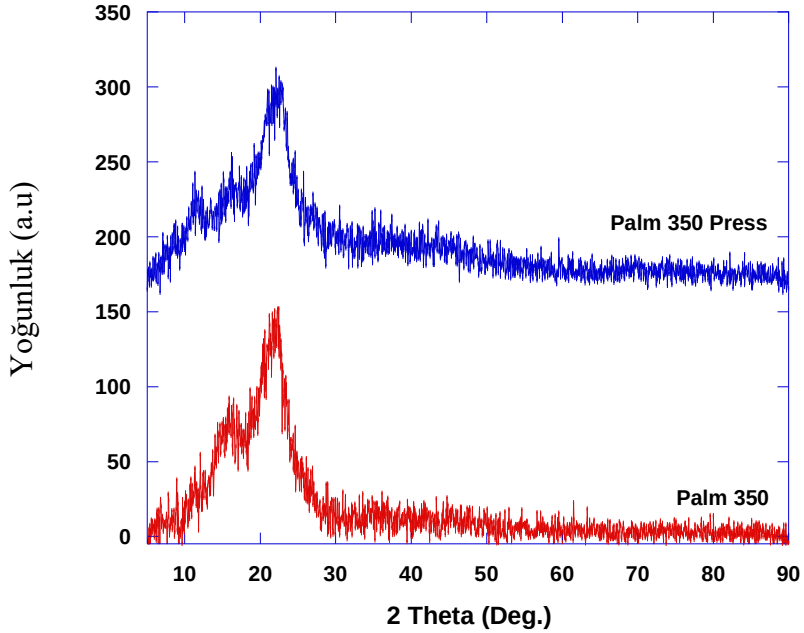
550˚C'lik en yüksek piroliz sıcaklığında azalan O-H bağlarının miktarı, OH içeren alifatik bileşiklerin tamamen kaybolduğunu gösterir. Kızılötesi spektrumla gösterildiği gibi, kömürleşme sıcaklığı fonksiyonel grupları değiştirir ve böylece selülozik ve odunsu içeriklerin dehidrasyonuna ve ayrıca alifatik grupların azalmasına neden olur. Ek olarak, düşük piroliz sıcaklığında üretilen biyokömürler, hammaddelerinin bazı fonksiyonel özelliklerine sahiptir. (Ahmed vd., 2020).

3.6 X-ışığı kırınımı Analizleri

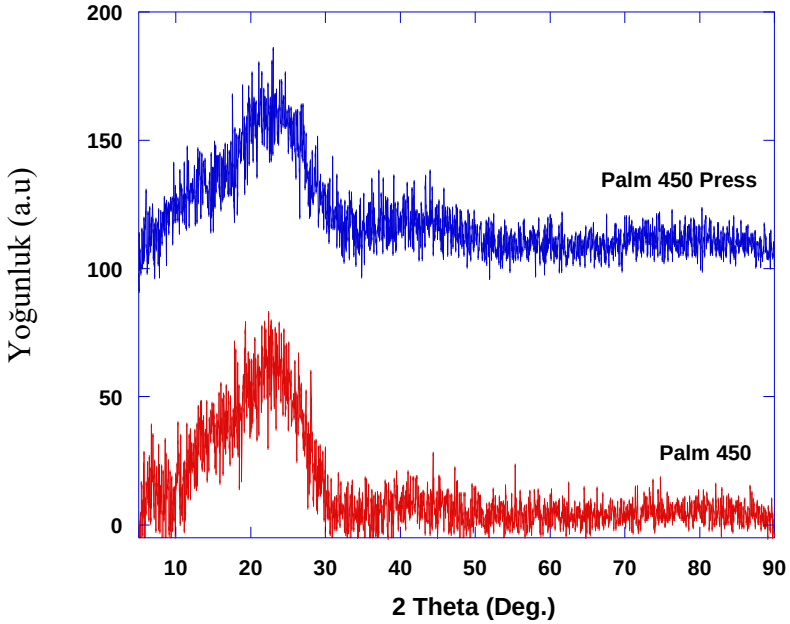
Malzemelerin kristal yapılarının ve örgü parametrelerinin belirlenmesi için X-ışını kırınım yöntemi kullanılmaktadır. Bragg yasasına göre işleyen bu yöntemde gönderilen ışının malzeme üzerinden yansıması algılanarak bir desen elde edilir. Ölçümler Bruker D8 Advance model X-ışını difraktometresiyle, ışını kullanılarak 2θ=5-90º arasında 4º/ dakika tarama hızı ile yapılmıştır.

XRD pikleri incelendiğinde farklı sıcaklıklar altında hazırlanan hurma numunelerinin tamamı benzer kırınım desenleri göstermiştir. 22,47o kırınım açısında yer alan baskın pik hem 350, 450 ve 550 satigtrat derecelerde hazırlanmış hem de preslenmiş tüm hurma numunelerinde gözlenmiştir. Gözlenen pikler kristal yapının mevcut olduğunun

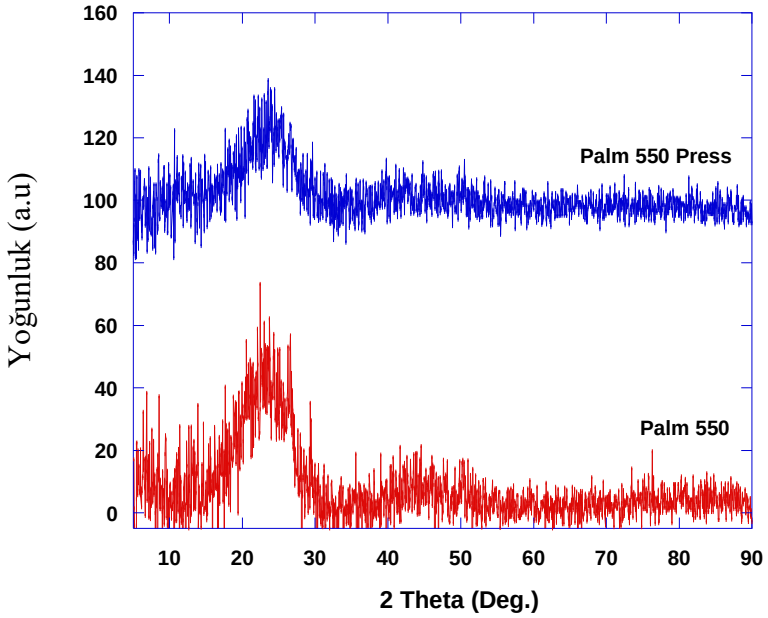
bir göstergesidir. Numuneler kıyaslandığında 350 satigrat derecede hazırlanan hurma numunesinin pik şiddeti en yüksektir. Bu sonuç numuneye ait tanecik boyutlarının daha büyük olduğunu ifade edebilir. Presleme işlemi malzemelerde kimyasal bir değişime neden olmadığı için preslenen tüm numunelerin kristal yapılarında dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir. Sadece kristal düzlemler arasındaki mesafe presli numunelerde daha küçüktür



Şekil 3.29 Hurma lifinin pirolizinden elde edilen katının preslenme sonrası XRD analizi (350 ^{o}C).



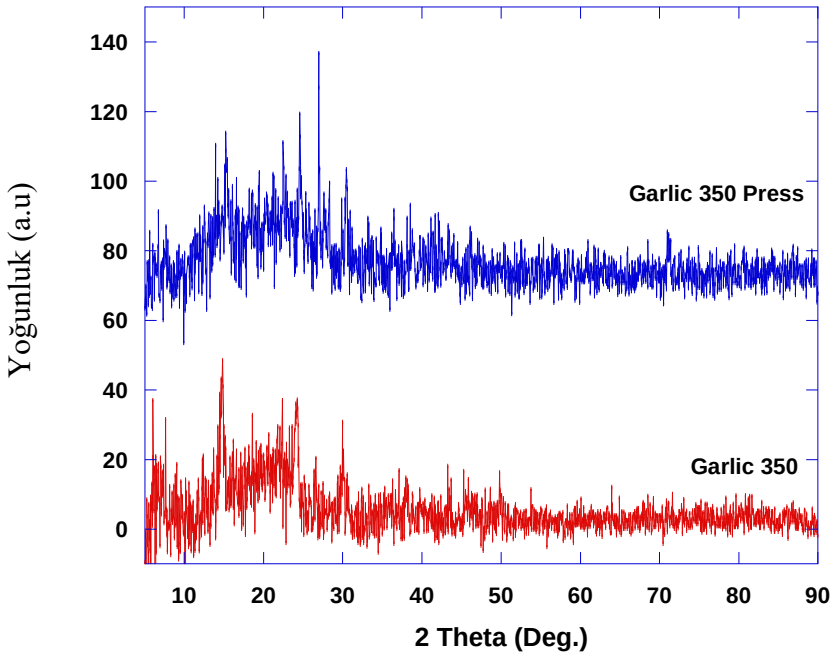
Şekil 3.30 Hurma lifinin pirolizinden elde edilen katının preslenme sonrası XRD analizi (450 ^{o}C).



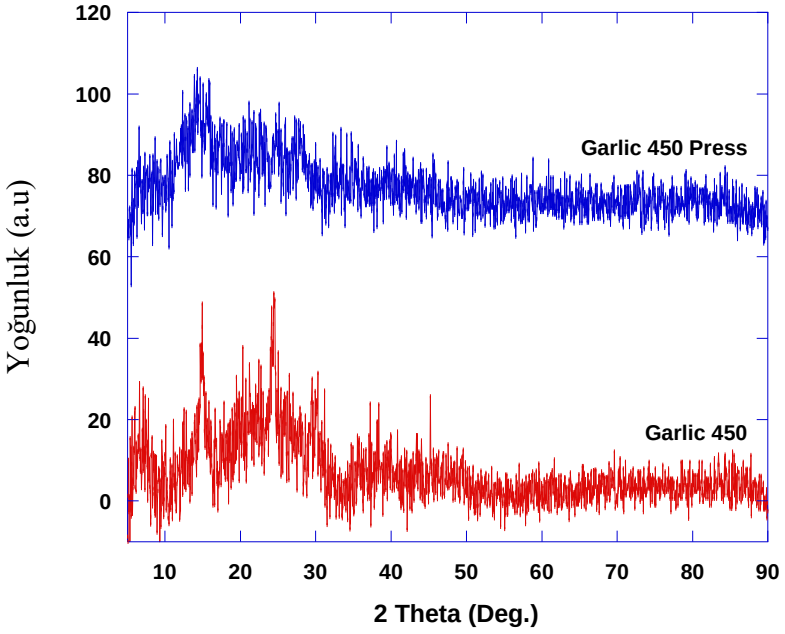
Şekil 3.31 Hurma lifinin pirolizinden elde edilen katının preslenme sonrası XRD analizi (550 ^{o}C).

Sarımsak numunelerine ait XRD pikleri incelendiğinde farklı sıcaklıklar altında hazırlanan numunelerin tamamı benzer kırınım desenleri göstermiştir. Özellikle 29,55^{o} kırınım açısında yer alan baskın pik 550 ^{o}C hazırlanmış her bir numunede gözlenmiştir. Gözlenen pikler kristal yapının mevcut olduğunun bir göstergesidir. 350 ve 450 ^{o}C de hazırlanan numunelerde ise tam bir kristal yapı oluşmamıştır. Bunun

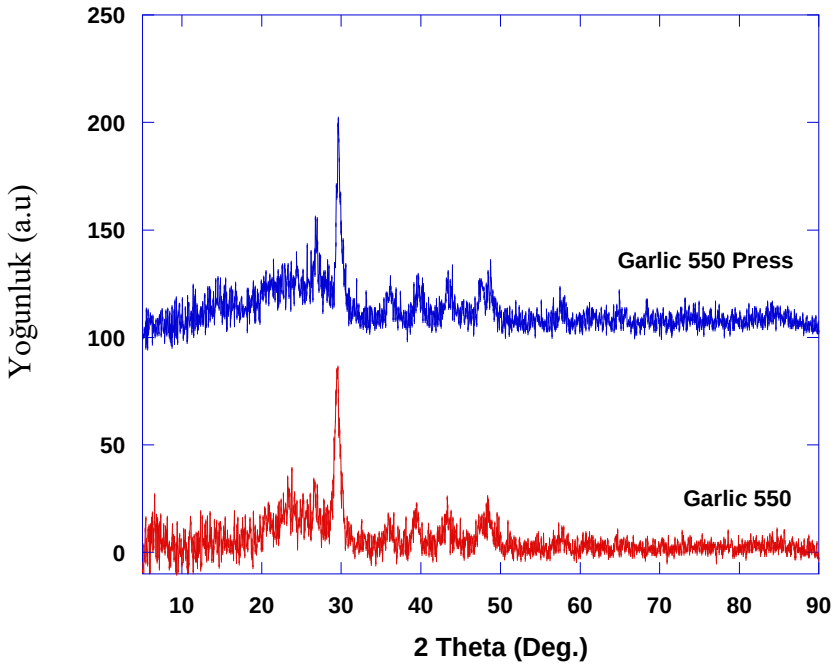
sebebi olarak sıcaklığın yetersiz olmasını söyleyebiliriz. Sıcaklık arttıkça atomik yönlenmelerin daha iyi olduğunu ve neticede kristal yapının daha belirgin olarak oluştuğunu ifade edebiliriz.



Şekil 3.32 Sarımsak kabuğunun pirolizinden elde edilen katının preslenme sonrası XRD analizi (350 ºC).

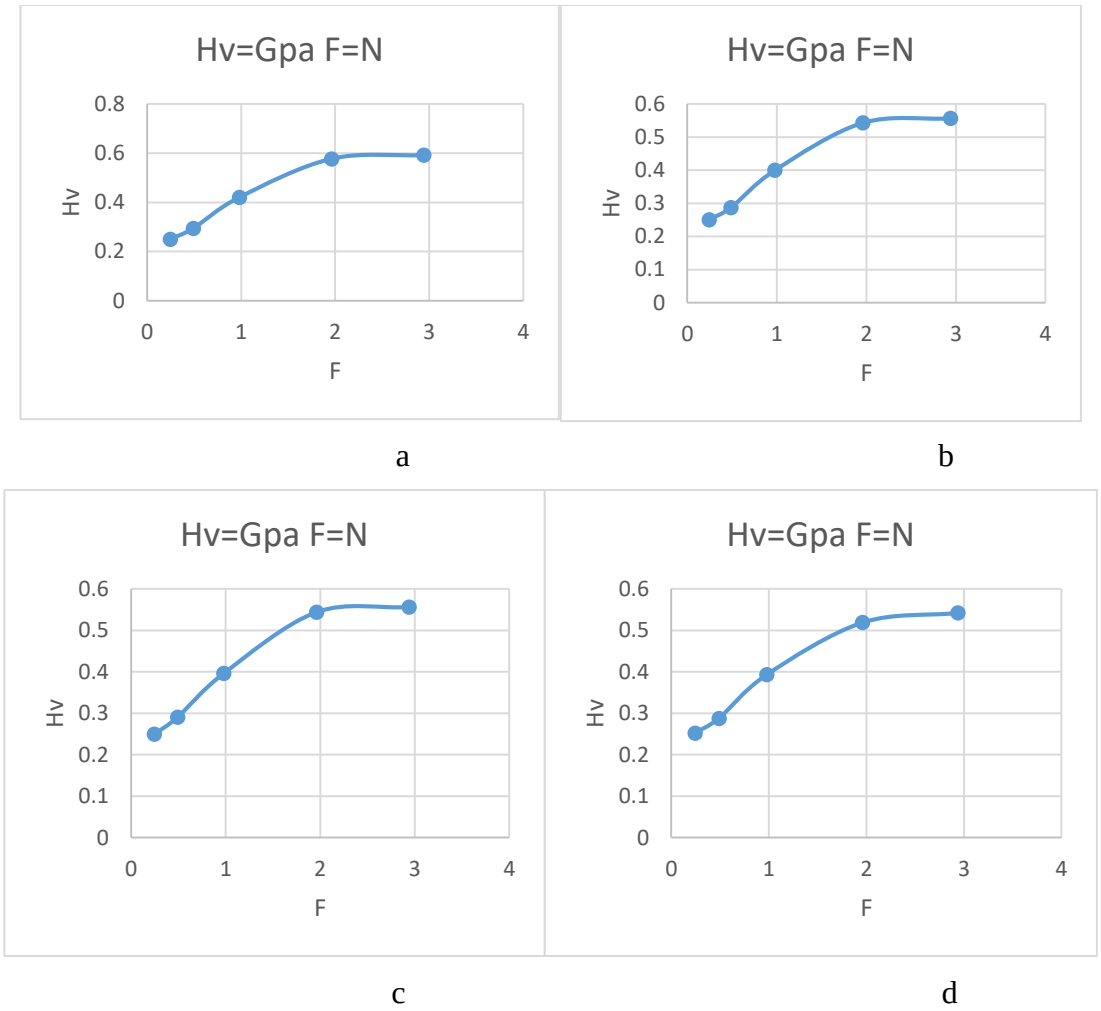


Şekil 3.33 Sarımsak kabuğunun pirolizinden elde edilen katının preslenme sonrası XRD analizi (450 ºC).



Şekil 3.34 Sarımsak kabuğunun pirolizinden elde edilen katının preslenme sonrası XRD analizi (550 ºC).

3.7 Sertlik



Şekil 3.35 Preslenmiş piroliz karbon katısının 350 ve 450 ºC deki sertlik değerleri: Sırası ile (a) ve (b) Sarımsak kabuğu; (c) ve (d) hurma kabuğu.

Farklı piroliz sıcaklıklarında sarımsak kabukları ve hurma hurma kılıfları biochar yaklaşık olarak aynı sertlik değerini (0,4) gösterir, bu küçük bir değerdir, kırılgan bir malzemeyi ifade eder, bir matris malzemesi ile bir dolgu maddesi olarak kullanılabilir.

4. SONUÇ

Günümüzde enerji ve tüketim miltarı yaşam kalitesisnin temel göstergesidir ve tüm sektörlerin başlıca girdisidir. 2050 yılına kadar dünya çapındaki enerji talebinin bugünki tüketim düzeyine kıyasla iki katına çıkması beklenmektedir.. Ne yazık ki, geleneksel olarak bir enerji kaynağı olarak kullanılan petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtların yakılmasının hem çevresel hem de jeopolitik sorunlara yol açtığı bilinmektedir. Aslında, yanmalarından kaynaklanan CO_2, SOx ve NOx gibi hava kirleticilerinin atmosfere olan emisyonunun küresel ısınma ve iklim değişikliğinden sorumlu olduğuna inanılmaktadır. Bu küresel çevre sorunlarına ek olarak, fosil yakıtların kısıtlı olması ve artan petrol fiyatları, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesine yol açmaktadır.

Büyüyen bu sorunları çözmek için, bitki ve hayvanlardan elde edilen yenilenebilir organik malzemelerden oluşan biyokütle kullanımına mutlak bir dikkat çekilmektedir. Dolayısıyla, bu doğal enerji kaynakları, canlı organizmalardan hayvanların dışkılarına veya atık odunlara kadar uzanır. Biyokütlenin birincil kaynakları atıklardır.

Biyokütle karbonhidrattan oluşur ve kimyasal olarak temelde karbon, hidrojen, oksijen, azot ve eser elementler içermektedir. Biyokütle, yenilenebilir olmasına bakılmaksızın iki ana nedenden dolayı yeşil karbon malzemeleri olarak kabul edilir. Birincisi, biyokütlenin yanmasından yayılan CO_2 ile bitkilerin fotosentezi sırasında asimile edilen CO_2 arasındaki dengeden oluşur. İkincisi, biyokütledeki daha düşük kükürt ve nitrojen içeriğinden kaynaklanır, bu da atmosferde daha az kirletici oluşumuna neden olur.

Son yıllarda, yeşil karbon malzemelerinin, özellikle de tarımsal-endüstriyel atık azaltma potansiyeline sahip olanların araştırılması ve geliştirilmesi konusunda sürekli genişleyen bir alan vardır. Ticari karbon malzemelerinin çoğu, petrol ve kömür gibi fosil yakıt bazlı bir öncülden gelmektedir. Bu durum onları göreceli ucuz ve hazır ancak çevre dostu olmayan bir hale sokmaktadır. Sıfır atık ve sürdürülebilir kalkınma gibi çeşitli motivasyonlar ve paradigmalar biyokütleden elde edilen ürünlerin çok yönlü fizikokimyasal özellikleri nedeniyle çeşitli alanlarda birçok olağanüstü

uygulama alanı bulmasını sağlamıştır. Biochar olarak bilinen bu gibi yeşil karbon malzemesinin üretimi yenilenebilir biyokütle hammadde üretimine odaklanmayı sağlamıştır.

Çalışmada, Irak'ın Kut kentinden yaz aylarında olgunlaşan hurma kılıfı getirilmiş, birkaç gün güneş ışığı altında kurutulmuştur. Ayrıca Taşköprü sarımsak kabukları öğütülerek toz haline getirilmiştir. Piroliz sonucu çeşitli karbon bazlı katı malzemeler elde edilmiştir. Her iki biyokütle de benzer katı verimler üretmiştir. Yaklaşık olarak % 40-50 katı ürün elde edilmiştir ki bu sıcaklıklar için uygun verimler olarak düşünülmektedir.

Biyokömür verimi, kuru biyokömürün ilk kuru biyokütleye kütle oranı olarak tanımlanmıştır. Sarımsak kabuklarından ve hurma kabuklarından maksimum biyokömür verimi 350 ^{o}C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklar biyokütle verimi için uygun olduğu bulunmuştur. 350 C'de sarımsak kabuklarından ve hurma kabuğundan biyokömür verimi sırasıyla %51 ve %64 olmuştur. Sarımsak kabuklarının biyokömür verimi, hurma kabuğunun biyokömür veriminden daha düşüktür. Angın (Angın, 2013) araştırmasında da sıcaklık arttıkça verim yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yüksek birincil bozunma veya biyokömür kalıntısının ikincil bozunması nedeniyle yüksek sıcaklıkta verim azalması olgusu (Fu vd., 2011). Düşük sıcaklıklarda malzeme tamamen ayrışmaz, bu nedenle biyokömür verimi yüksektir (Katyal vd., 2013).

Hem ham biyokütle hem de biyokömürün morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Ham biyokütle ve biyokömürünün morfolojileri ile ilgili olarak farklı davranışlar gösterdiği açıktır. Biyocharın morfolojisi, yüzeyinde daha fazla boşluk ve daha yüksek gözeneklilik göstermektedir. Üretilen biyochar ham atık malzemeden daha yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Piroliz sıcaklığı arttıkça uçucu bileşikler uzaklaştırılır ve malzemelerden safsızlıklar salınarak porozite oluşumuna neden olur (Ertaş ve Alma 2010). Uçucu bileşiklerin malzemeden salınması, önemli ölçüde iç aşırı basınca yol açarak açık yapıların oluşmasına neden olur (Onay, 2007). Böylece sıcaklık arttıkça gözeneklilik artar.

Isıtma ile kütle kaybı yüzdesi hurma kabuğu ve sarımsak kabuğu numuneleri için kütle kaybı ve birinci türev grafikleri Termo gravimetrik Analiz ile araştırıldı. Tüm biyochar materyalindeki kütle kaybı, safsızlıkların, uçucu maddelerin ve karbon içeriğn CO, CO_2 ve CH_4 olarak ayrışması ve bozunmasından kaynaklanmaktadır (Sun vd., 2014). Biyochar karbonlu bir malzeme olmasına rağmen, biyochar içindeki karbon yapısı düzensiz karbon yapısıdır (Yi vd., 2013). Biocharın gözenekli yüzeyi onu reaktif karbon malzemesi yapar. 550 °C'lik biochar'ın 350 ve 450 °C'lik sıcaklıklarda hazırlanan biochar'a göre daha az kütle kaybettiği gözlemlenmiştir. Piroliz sıcaklığı arttıkça, düzenli karbon yapılarının varlığından dolayı biochar malzemelerinin termal stabilitesi de artmıştır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) grafikleri, farklı piroliz sıcaklıklarında yaklaşık olarak benzer ısı akışı değerleri gösterdi. Tüm piroliz sıcaklıklarında ısı akışının azaldığı gözlemlenmiştir. Yaklaşık 120 °C civarında gözlemlenen camsı geçiş benzeri eğriler biyokömürden nemin uzaklaştırılması ile ilgilidir. 120-140 ^oC aralığındaki yüksek sıcaklığında su zaklaşması elde edilen karbon malzemenin gözenekli yapısı ile ilgili bulunmuştur. Diğer yüksek sıcaklıktaki pikler, biyokömürün moleküler bozulmasına bağlanabilir (Müsellim vd., 2018).

FTIR spektrumları, pirolitik işlem sırasında açıkça değişen biyolojik karakterlerin fonksiyonel gruplarını gösterir. Hammaddede, üretilen 350 ^oC'de azaltılan ve 550 ^oC artan kömürleşme sıcaklığı ile tamamen ortadan kaldırılan hemiselüloz ve selülozun varlığını düşündürür. Bu, artan piroliz sıcaklığı ile polar fonksiyonel grupların biyo charlardan çıkarılmasını önerir. 550 ^oC'lik en yüksek piroliz sıcaklığında azalan O-H bağlarının miktarı, OH içeren alifatik bileşiklerin tamamen kaybolduğunu gösterir. Kömürleşme sıcaklığı fonksiyonel grupları değiştirir ve böylece selülozik ve odunsu içeriklerin dehidrasyonuna ve ayrıca alifatik grupların azalmasına neden olur. Ek olarak, düşük piroliz sıcaklığında üretilen biyokömürler, hammaddelerinin bazı fonksiyonel özelliklerine sahiptir. (Ahmed vd., 2020)

Malzemelerin kristal yapılarını ve kafes parametrelerini belirlemek için X-ışını kırınım yöntemi kullanılmaktadır. Farklı piroliz sıcaklıklarında hurma kabuğu örneklerinin tümü benzer kırınım desenleri göstermiştir. Gözlenen pikler, kristal yapının mevcut

olduğunun bir göstergesidir. Numuneler karşılaştırıldığında, 350 santigrat derecede hazırlanan hurma kılıfı numunesi en yüksek pike sahiptir. Bu sonuç, numunenin partikül boyutlarının daha büyük olduğunu gösterebilir. Presleme işlemi malzemelerde kimyasal bir değişikliğe neden olmadığı için preslenen tüm numunelerin kristal yapılarında kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Preslenmiş numunelerde sadece kristal düzlemler arasındaki mesafe daha küçüktür. Farklı piroliz sıcaklıkları altında hazırlanan tüm Sarımsak kabuğu numuneleri benzer kırınım desenleri gösterdi. Özellikle, 550°C'de hazırlanan her numunede baskın pik gözlendi. Gözlenen pikler, kristal yapının mevcut olduğunun bir göstergesidir. 350 ºC ve 450 ºC'de hazırlanan numunelerde tam bir kristal yapı oluşmamıştır. Bunun nedeninin yetersiz sıcaklık olduğunu söyleyebiliriz. Sıcaklık arttıkça atomik yönelimlerin daha iyi olduğunu ve bunun sonucunda kristal yapının daha net oluştuğunu söyleyebiliriz.

Farklı piroliz sıcaklıklarında sarımsak kabukları ve hurma hurma kılıfları biochar yaklaşık olarak aynı sertlik değerini (0,4) gösterir, bu küçük bir değerdir, kırılgan bir malzemeyi ifade eder, bir matris malzemesi ile bir dolgu maddesi olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

Aboulkas, A., Hammani, H., El Achaby, M., Bilal, E., & Barakat, A. (2017). Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. *Bioresource technology*, *243*, 400-408.

Agoudjil, B., Benchabane, A., Boudenne, A., Ibos, L., Fois, M. (2011). Renewable materials to reduce building heat loss: Characterization of date palm wood. *Energy and Buildings, 43(2-3),* 491-497.

Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2013). Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *101*, 72-78.

Ahmad, M., Akanji, M. A., Usman, A. R., Al-Farraj, A. S., Tsang, Y. F., & Al-Wabel, M. I. (2020). Turning date palm waste into carbon nanodots and nano zerovalent iron composites for excellent removal of methylthioninium chloride from water. *Scientific reports*, *10*(1), 1-15.

Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., and Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. Chemosphere, 99, 19–33.

Alawar, A., Hamed, A.M., Al-Kaabi, K., (2009). Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement. Compos. Part B Eng. 40, 601–606.

Al-Oqla, F. M. and Sapuan, S. M. (2014). Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. *Journal of Cleaner Production, 66,* 347-354.

Amin, F. R., Huang, Y., He, Y., Zhang, R., Liu, G., & Chen, C. (2016). Biochar applications and modern techniques for characterization. *Clean Technologies and Environmental Policy*, *18*(5), 1457–1473. http://doi.org/10.1007/s10098-016-1218-8.

Amin, S., Reid, R. C., & Modell, M. (1975). Reforming and decomposition of glucose in an aqueous phase.

Angın D (2013) Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. Bioresour Technol 128:593–597

Barreveld, W. H. (1993). Date palm products. *FAO Agricultural Services Bulletin*, No. 101.

Barreveld, W. H. (1993). Date palm products; FAO Agricultural Services Bulletin book (101); Food and Agricultural Organization: Rome, Italy.

Bashah, M. (1996). Date variety in the Kingdom of Saudi Arabia. *King Abdulaziz University Guidance booklet palms and dates*, pp. 1225-1319. King Abdulaziz University Press, Riyadh, Saudi Arabia.

Basu, P. (2018). *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory*. Academic press.

Boerrigter, H., & Rauch, R. (2005). Syngas Production and Utilization; Review of Applications of Gases from Biomass gasification.

Boyle, G. (1996). *Renewable energy: power for a sustainable future*. Oxford University Press.

Brewer, C. E., Schmidt-Rohr, K., Satrio, J. A., & Brown, R. C. (2009). Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environmental Progress & Sustainable Energy: An Official Publication of the American Institute of Chemical Engineers*, *28*(3), 386-396.

Buekens, A. (2006). Introduction to feedstock recycling of plastics. *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics*, *6*(7), 1-41.

Caglar, A., & Aydinli, B. (2018). The pyrolysis of industrial alliaceous plant wastes: illustration of process and characterization of products. *Energy Exploration & Exploitation*, *36*(6), 1692-1707.

Chao, C.C.T. and Krueger, R.R., (2007). The date palm (Phoenix dactylifera L.): overview of biology, uses, and cultivation. HortScience 42, 1077–1082.

Choudhary, T. V., Phillips, C. B., (2011). Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation, Appl. Catal. Gen. 397 1-12.

Chowdhury, A., Bhowal, A., & Datta, S. (2012). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for removal of copper (II) from aqueous solution by onion and garlic skin. *Water*, *4*, 37-51.

Colomba, A. (2015). *Production of activated carbons from pyrolytic char for environmental applications*. Electroninc Thesis and Dissertation Repository, University of Western Ontario.

Demirbas, A. (2004). Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *72*(1), 97-102.

Demirbaş, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy conversion and Management*, *42*(11), 1357-1378.

Dominguez, J., Edwards, C. A., & Subler, S. (1997). A comparison of vermicomposting and composting. *Biocycle*, *38*, 57-59.

Ece Müsellim, Mudassir Hussain Tahir, Muhammad Sajjad Ahmad, Selim Ceylan, (2018). Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. Applied Thermal Engineering 137 (2018) 54–61.

El-Juhany, L. I. (2010). Degradation of date palm trees and date production in Arab countries: causes and potential rehabilitation. Aust. J. Basic Appl. Sci., 4, 3998–4010.

Emmons, H. W., & Atreya, A. (1982). The science of wood combustion. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section C: Engineering Sciences*, *5*(4), 259.

Ernsting, A. (2015). Biomass gasification & pyrolysis: how UK support for energy innovation'leads to business failures and particularly inefficient and dirty biomass power stations. *United Kingdom:[sn]*.

Ertaş M, and Alma MH (2010) Pyrolysis of laurel (Laurus nobilis L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: characterization of bio-oil and bio-char. J Anal Appl Pyrolysis 88(1):22–29.

F. Meng, D. Wang (2020) Effects of vacuum freeze-drying pretreatment on biomass and biochar properties. Renewable Energy 155 (2020) 1-9, https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.113.

Fečko, P., Zima, J., & Wittlingerová, Z. (2011). Agricultural residues from pyrolysis and their application in flotation.

Fryda, L., & Visser, R. (2015). Biochar for soil improvement: Evaluation of biochar from gasification and slow pyrolysis. *Agriculture*, *5*(4), 1076–1115. http://doi.org/10.3390/agriculture5041076.

Fu P, Yi W, Bai X, Li Z, Hu S, Xiang J (2011) Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. Bioresour Technol 102(17): 8211–8219.

Ghani, W.A.W.A.K., Mohd, A., da Silva, G., Bachmann, R. T., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U., and Al-Muhtaseb, A. H. (2013). Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. Ind. Crops Prod., 44, 18–24.

Ghnimi, S.; Umer, S.; Karimb, A.; Kamal-Eldina, A. (2017). Date fruit (Phoenix dactylifera L.): An underutilized food seeking industrial valorization. NFS Journal, 6, 1–10.

Ghori, W., Saba, N., Jawaid, M., Asim, M. (2018). A review on date palm (*phoenix dactylifera*) fibers and its polymer composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 368,* 012009.

Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., & Zech, W. (2001). The'Terra Preta'phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, *88*(1), 37-41.

Hacıseferoğulları, H., Özcan, M., Demir, F., & Çalışır, S. (2005). Some nutritional and technological properties of garlic (Allium sativum L.). *Journal of food engineering*, *68*(4), 463-469.

Hamza, U. D., Nasri, N. S., Amin, N. S., Mohammed, J., & Zain, H. M. (2015). Characteristics of oil palm shell biochar and activated carbon prepared at different carbonization times. *Desalination and Water Treatment, 3994*(January 2016), 1–8. http://doi.org/10.1080/19443994.2015.1042068.

Han, G., Kawai, S., Umemura, K., Zhang, M., Honda, T. (2001). Development of high-performance UF-bonded reed and wheat straw medium-density fiberboard. *Journal of Wood Science, 47(5),* 350-355.

Hershko, V., Weisman, D., & Nussinovitch, A. (1998). Method for studying surface topography and roughness of onion and garlic skins for coating purposes. *Journal of food science*, *63*(2), 317-321.

Howarth, N. A., & Foxall, A. (2010). The Veil of Kyoto and the politics of greenhouse gas mitigation in Australia. *Political Geography*, *29*(3), 167-176.

Initiative, I. B. (2012). Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. *IBI biochar Stand*.

Inyang, M., Gao, B., Zimmerman, A., Zhang, M., and Chen, H. (2014). Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube–biochar nanocomposites. Chem. Eng. J., 236, 39–46.

James, P. & Howes, P. (2006). "Regulation of Energy from Solid Biomass Plants", *A report produced for the Environment Agency by AEA Technology*, pp.45-70.

Jung, S. H., & Kim, J. S. (2014). Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO2. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *107*, 116–122. http://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.02.011.

Kamal-Eldin, A.; Hashim, I. B.; Mohamed, I. O. (2012). Processing and utilization of palm date fruits for edible applications, Recent Pat. Food Nutr. Agric., 4, 78–86 .

Katyal S, Thambimuthu K, Valix M (2013) Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics. Renew Energy 28(5):713–725.

Khodier, A., Williams, K., & Dallison, N. (2018). Challenges around automotive shredder residue production and disposal. *Waste Management*, *73*, 566-573.

Kim, J. S., Sparovek, G., Longo, R. M., De Melo, W. J., & Crowley, D. (2007). Bacterial diversity of terra preta and pristine forest soil from the Western Amazon. *Soil Biology and Biochemistry*, *39*(2), 684-690.

Kim, K. H., Kim, J. Y., Cho, T. S., & Choi, J. W. (2012). Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (Pinus rigida). *Bioresource technology*, *118*, 158-162.

Kim, K. H., Kim, T. S., Lee, S. M., Choi, D., Yeo, H., Choi, I. G., & Choi, J. W. (2013). Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. *Renewable Energy*, *50*, 188-195.

Kruse, A., Funke, A., & Titirici, M. M. (2013). Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. *Current opinion in chemical biology*, *17*(3), 515-521.

Laird, D. A., (2008). The charcoal vision: A win-win-win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality. Agron. J. 100, 178–181.

Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K. S., Yang, W., Park, Y. K., ... & Hyun, S. (2013). Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 C. *Bioresource technology*, *148*, 196-201.

Lehmann, J. (2008). Energy Balance and Emissions Associated with Biochar Sequestration and Pyrolysis Bioenergy Production. *Environmental Science and Technology*, *42*(11), 2–8.

Lehmann, J., & Joseph, S. (2009). Biochar for environmental management: an introduction. *Biochar for environmental management: Science and technology*, *1*, 1-12.

Lehmann, J., da Silva, J. P., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W., & Glaser, B. (2003). Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol

of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and soil*, *249*(2), 343-357.

Li, J., Dai, J., Liu, G., Zhang, H., Gao, Z., Fu, J., ... & Huang, Y. (2016). Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review. *Biomass and Bioenergy*, *94*, 228-244.

Liang, S., Guo, X., & Tian, Q. (2013). Adsorption of Pb2+, Cu2+ and Ni2+ from aqueous solutions by novel garlic peel adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, *51*(37-39), 7166-7171.

Liu Q S, Zheng T, Wang P and Guo L (2010). Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation Industrial Cropsand Products 31 233–238.

Liu, P., Liu, W. J., Jiang, H., Chen, J. J., Li, W. W., & Yu, H. Q. (2012). Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*, *121*, 235-240.

Lopez, A., De Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., & Adrados, A. (2011). Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, *173*(1), 62-71.

Manyà, J. J. (2012). Pyrolysis for biochar purposes: A review to establish current knowledge gaps and research needs. *Environ. Sci. Technologies*, *46*, 7939–7954. http://doi.org/10.1021/es301029g.

Mimmo, T., Panzacchi, P., Baratieri, M., Davies, C. A., and Tonon, G. (2014). Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (Miscanthus £ giganteus) biochar physical, chemical and functional properties. Biomass and Bioenergy, 62, 149–157.

Muthamilselvi, P., Karthikeyan, R., & Kumar, B. S. M. (2016). Adsorption of phenol onto garlic peel: Optimization, kinetics, isotherm, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, *57*(5), 2089-2103.

Muthusaravanan, S., Sivarajasekar, N., Vivek, J. S., Priyadharshini, S. V., Paramasivan, T. vd. (2020). Research updates on heavy metal phytoremediation: enhancements, efficient post-harvesting strategies and economic opportunities. *Green Materials for Wastewater Treatment*, 191-222.

Nanda, S., Dalai, A. K., Berruti, F., & Kozinski, J. A. (2016). Biochar as an Exceptional Bioresource for Energy, Agronomy, Carbon Sequestration, Activated Carbon and Specialty Materials. *Waste and Biomass Valorization*, *7*(2), 201–235. http://doi.org/10.1007/s12649-015-9459-z.

Nanda, S., Mohanty, P., Pant, K. K., Naik, S., Kozinski, J. A., and Dalai, A. K. (2013). Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. BioEnergy Res., 6, 663–677.

Nasser, R. A.; Salem, M. Z. M.; Hiziroglu, S.; Al-Mefarrej, H. A.; Mohareb, A. S.; Alam, M.; Aref, I. M. (2016). Chemical analysis of different parts of date palm (Phoenix dactylifera L.) using ultimate, proximate and thermogravimetric techniques for energy production. Energies. 9, 374–388.

Oasmaa, A., & Czernik, S. (1999). Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils state of the art for the end users. *Energy & Fuels*, *13*(4), 914-921.

Onay O (2007) Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. Fuel Process Technol 88(5):523–531.

Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I., & Cabrita, I. (1999). Pyrolysis of plastic wastes: 2. Effect of catalyst on product yield. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *51*(1-2), 57-71.

Piskorz, J., Radlein, D., & Scott, D. S. (1986). On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, *9*(2), 121-137.

Pudełko A, Postawa P, Stachowiak T, Malinska K, Drozdz D (2021) Waste derived biochar as an alternative filler in biocomposites - Mechanical, thermal and morphological properties of biochar added biocomposites. Journal of Cleaner Production 278: 123850

Qian, K., Kumar, A., Zhang, H., Bellmer, D., & Huhnke, R. (2015). Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *42*, 1055–1064. http://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.074.

Rago, Y. P., Surroop, D., Mohee, R., (2018). Assessing the potential of biofuel (biochar) production from food wastes through thermal treatment, Bioresour. Technol. 248 258-264, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.108.

Reddy, J. P., & Rhim, J. W. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from garlic skin. *Materials Letters*, *129*, 20-23.

Roberts, K., Gloy, B., Joseph, S., Scott, N. R., & Lehmann, J. (2010). Life cycle assessment of biochar systems: Estimating the energetic, economic, and climate change potential. *Environmental Science and Technology*, *44*, 827–833. http://doi.org/10.1021/es902266r.

Ru, B., Wang, S., Dai, G., Zhang, L., (2015). Effect of torrefaction on biomass physicochemical characteristics and the resulting pyrolysis behavior, Energy Fuels 29, 5865-5874, https://doi.org/10.1021/acs.

Rulkens, W. (2008). Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options. *Energy & Fuels*, *22*(1), 9-15.

Schimmelpfennig, S., & Glaser, B. (2012). One step forward toward characterization: Some important material properties to distinguish biochars. *Journal of Environment Quality*, *41*(4), 1001–1013. http://doi.org/10.2134/jeq2011.0146.

Schmidt, H.-P. (2012a). 55 Uses of Biochar. *Ithaka Journal*, *25*(1/2012), 13–25.

Shackley, S., Carter, S., Knowles, T., Middelink, E., Haefele, S., & Haszeldine, S. (2012). Sustainable gasification–biochar systems? A case-study of rice-husk gasification in Cambodia, Part II: Field trial results, carbon abatement, economic assessment and conclusions. *Energy Policy*, *41*, 618-623.

Shi-Hong Zhang, W.(2009) "University of Illinois at Urbana-Champaign," *state key labratory of coal combustion, Huazhong university of science and technology*, pp.2-8.

Sivarajasekar, N., Mohanraj, N., Sivamani, S., Moorthy, G. I. (2017). Response surface methodology approach for optimization of lead (II) adsorptive removal by Spirogyra sp. biomass. *Journal of Environment and Biotechnology Research, 6(1),* 88-95.

Sivarajasekar, N., Prakashmaran, J., Naushad, M., ALFarhan, B. Z., Poornima, S. vd. (2019). Recent updates on heavy metal remediation using date stones (*Phoenix dactylifera L.*)-date fruit processing industry waste. *Sustainable Agriculture Reviews, 34*, 193-206.

Srinivasan, P., Sarmah, A. K., Smernik, R., Das, O., Farid, M., & Gao, W. (2015). A feasibility study of agricultural and sewage biomass as biochar, bioenergy and biocomposite feedstock: Production, characterization and potential applications. *Science of the Total Environment*, *512–513*, 495–505. http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.068.

Sun Y, Gao B, Yao Y, Fang J, Zhang M, Zhou Y, Yang L (2014) Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. energyfuels.5b01263

Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhou, Y., ... & Yang, L. (2014). Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical Engineering Journal*, *240*, 574-578.

Thomas, C. J., & Callaghan, A. (1999). The use of garlic (Alliumsativa) and lemon peel (Citrus limom) extracts as Culex pipiens larvacides: Persistence and interaction with an organophosphate resistance mechanism. *Chemosphere*, *39*(14), 2489-2496.

Torigoe, K., Hasegawa, S., Numata, O., Yazaki, S., Matsunaga, M. vd. (2000). Influence of emission from rice straw burning on bronchial asthma in children. *Pediatrics International, 42(2),* 143-150.

Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *55*, 467-481.

Usman, A. R. A., Abduljabbar, A., Vithanage, M., Ok, Y. S., Ahmad, M., Ahmad, M., Elfaki, J., Abdulazeem, S. S., and Al-Wabel, M. I. (2015). Biochar production from date palm waste: Charring temperature induced changes in composition and surface chemistry. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 115, 392–400.

Vamvuka, D. (2011). Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes—an overview. *International journal of energy research*, *35*(10), 835-862.

Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A. C., Van der Velde, M., & Diafas, I. (2010). Biochar application to soils. *A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions. EUR, 24099*, 162.

Williams, P. T., & Slaney, E. (2007). Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resources, Conservation and Recycling*, *51*(4), 754-769.

Wong, A. Y., & Lam, F. (2002). Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA. *Polymer testing*, *21*(6), 691-696.

Xie, T., Reddy, K. R., Wang, C., Yargicoglu, E., & Spokas, K. (2014). Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *45*(June), 939–969. http://doi.org/10.1080/10643389.2014.924180.