

**BİYOKÜTLEDEN PİROLİZ YÖNTEMİ
İLE ÜRETİLEN BİYOCHARIN
ÇEVRESEL ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ
Yüksek Lisans Tezi**

Aysu ULUSAL

Eskişehir, 2016

**BİYOKÜTLEDEN PİROLİZ YÖNTEMİ
İLE ÜRETİLEN BİYOCHARIN
ÇEVRESEL ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Aysu ULUSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Esin APAYDIN-VAROL

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ağustos, 2016

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1502F073 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Aysu Ulusal'ın "Biyokütleden Piroлиз Yöntemi ile Üretilen Biyocharın Çevresel Etkilerinin İncelenmesi" başlıklı tezi 05/08/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

| | <u>Unvanı/Adı-Soyadı</u> | <u>İmza</u> |
|---------------------|-----------------------------|-------------|
| Üye (Tez Danışmanı) | Doç. Dr. Esin Apaydın-Varol | |
| Üye | Prof. Dr. Nurgül Özbay | |
| Üye | Prof. Dr. Funda Ateş | |

.....

Enstitü Müdürü

Tez çalışmalarım sırasında aramızdan ayrılan

Prof. Dr. Başak Burcu Uzun anısına...

ÖZET

BİYOKÜTLEDEN PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN BİYOCHARIN ÇEVRESEL ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Aysu ULUSAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağustos, 2016

Danışman: Doç. Dr. Esin APAYDIN-VAROL

Bu çalışmada, mobilya endüstrisi atığı olan meşe ağacı talaşından piroliz yöntemi ile farklı sıcaklık (400, 500, 600 °C) ve reaksiyon sürelerinde (15, 30, 60 ve 120 dk) biyochar elde edilmiş ve toprak iyileştirici özelliklerinin araştırılması amacıyla karakterizasyonu yapılmıştır. Yavaş piroliz çalışmaları doğrultusunda 500 °C sıcaklık, 120 dk reaksiyon süresinde üretilen biyochar seçilmiş ve farklı oranlarda tavuk gübresi ve kil mineralleri ile karıştırılarak torrefaksiyon yöntemi ile toprak iyileştirici özellikleri geliştirilmiş yedi farklı biyochar-mineral kompleks oluşturulmuştur. Elde edilen biyochar-mineral komplekslerin karakterizasyonu yapılarak toprakta kullanımının etkisinin incelenmesi amacıyla 45 günlük inkübasyon deneyi yürütülmüştür. Inkübasyon sırasında belirli aralıklarla alınan toprak örneklerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde termokimyasal yöntemler ile biyokütleden farklı özelliklerde, çevre dostu toprak iyileştirici ürünler elde edilebileceği belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Biyochar, Piroliz, Torrefaksiyon, Biyochar kompleks, Toprak iyileştirici

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ENVIRONMENTAL EFFECTS OF BIOCHAR PRODUCED FROM BIOMASS BY PYROLYSIS

Aysu ULUSAL

Department of Chemical Engineering

Anadolu University, Graduate School of Sciences, August, 2016

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Esin APAYDIN-VAROL

In this thesis, biochar was obtained at different temperatures (400, 500, 600 °C) and reaction times (15, 30, 60 ve 120 min) via pyrolysis from a furniture industry waste- oak sawdust. Biochar was characterized to investigate their utilization as a soil amendment. According to slow pyrolysis experiments, biochar produced at 500 °C and reaction time of 120 min was preferred to generate seven biochar-mineral complexes that have enhanced soil-amending properties by blending with chicken litter and clay minerals under various ratios. The obtained biochar-mineral complexes were characterized and a-45-day incubation experiment was performed to examine the effect on the soil. During the incubation, soil samples collected on the specific days and they were characterized. According to results of all analyses, it is found that environmentally friendly soil amendment products can be obtained from biomass by thermochemical methods.

Keywords: Biochar, Pyrolysis, Torrefaction, Biochar complex, Soil amendment

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince danışmanlığımı üstlenen, tezimin daha iyi hale gelebilmesi için sınırlı zamanlarını bana ayırarak benimle yakından ilgilenen, yakın zamanda aramızdan ayrılan değerli hocam Prof. Dr. Başak Burcu UZUN' a,

Değerli görüşlerini benimle paylaşarak desteği ve ilgisini benden esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Esin APAYDIN-VAROL' a,

Tezimin deneysel safhalarında bana destek olan Araş. Gör. Dr. Murat KILIÇ' a, elementel ve BET analizlerimin yapılmasında yardımcı olan Uzm. Elif YAMAN' a, PAH analizi deneylerimde emeği geçen Doç. Dr. Eftade GAGA' ya, mikrodalga yakma işlemlerimde bana destek veren Yrd. Doç. Dr. Selma MALKOÇ' a ve inkübasyon deneylerim için toprak sağlayan Araş. Gör. Nazife Gözde AYTER' e,

Çalışmalarım süresince bütün sıkıntılarımı paylaşan ve desteklerini eksik etmeyen aileme ve dostlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Aysu ULUSAL

05/08/2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

.....

Aysu ULUSAL

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| BAŞLIK SAYFASI..... | i |
| JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI..... | ii |
| ÖZET..... | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| TEŞEKKÜR..... | vi |
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ..... | vii |
| İÇİNDEKİLER..... | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | xii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | xiv |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ..... | xvi |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. BİYOKÜTLE | 3 |
| 2.1. Biyokütle Yapısı..... | 4 |
| 2.2. Biyokütle Kaynakları..... | 5 |
| 2.3. Kış Meşesi Ağacı (<i>Quercus petraea</i>)..... | 5 |
| 3. BİYOCHAR..... | 6 |
| 3.1. Biyochar Üretim Teknolojileri | 6 |
| 3.1.1. Piroliz | 7 |
| 3.1.2. Biyokütle torrefaksiyonu | 7 |
| 3.1.3. Gazlaştırma | 8 |
| 3.1.4. Hidrotermal karbonizasyon..... | 8 |
| 3.2. Toprak İyileştirici Olarak Biyochar..... | 8 |
| 4. BİYOCHARIN GELİŞTİRİLMESİ..... | 11 |
| 4.1. Biyokütle Seçimi..... | 11 |
| 4.2. Piroliz Şartları..... | 12 |

| | |
|--|----|
| 4.3. Biyokütleyle Uygulanan Ön İşlemler | 13 |
| 4.4. Piroliz Sonrası İşlemler | 13 |
| 4.4.1. Fiziksel aktivasyon | 13 |
| 4.4.2. Kimyasal aktivasyon | 13 |
| 4.4.3. Piroliz sonrası torrefaksiyon | 14 |
| 5. BİYOCHAR-MİNERAL KOMPLEKS | 15 |
| 5.1. Biyochar-Mineral Kompleksleri | 15 |
| 5.1.1. Kil mineralleri | 16 |
| 5.1.1.1. <i>Bentonit</i> | 18 |
| 5.1.1.2. <i>Kaolen</i> | 18 |
| 5.1.1.3. <i>Sepiyolit</i> | 19 |
| 5.1.2. Hayvan gübreleri | 19 |
| 6. TOPRAK VE ÖZELLİKLERİ | 20 |
| 6.1. Toprak Tekstürü | 20 |
| 6.2. Toprağın pH'sı | 21 |
| 6.3. Toprağın Katyon Değişim Kapasitesi | 21 |
| 6.4. Yerdeğiştirebilir Katyon İçeriği | 22 |
| 6.5. Su Tutma Kapasitesi | 22 |
| 7. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR | 24 |
| 8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 26 |
| 8.1. Biyokütlenin Hazırlanması ve Ön Analizleri | 28 |
| 8.2. BMK Üretiminde Kullanılan Malzemelerin Karakterizasyonu | 29 |
| 8.3. Piroliz | 29 |
| 8.4. Torrefaksiyon Deney Parametrelerinin Optimizasyonu | 29 |
| 8.5. BMK Oluşturulması | 30 |
| 8.6. Biyochar ve BMK Karakterizasyonu | 30 |

| | |
|---|----|
| 8.6.1. Kısa analiz ve elementel analiz | 30 |
| 8.6.2. pH..... | 31 |
| 8.6.3. Gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk | 31 |
| 8.6.4. BET analizi..... | 31 |
| 8.6.5. SEM analizi..... | 31 |
| 8.6.6. Fonksiyonel yüzey gruplarının belirlenmesi | 32 |
| 8.6.7. XRD..... | 32 |
| 8.6.8. Besleyici madde içeriği | 32 |
| 8.6.9. Yerdeğiştirebilir katyonlar ve katyon değişim kapasitesi | 32 |
| 8.6.10. PAH riskinin belirlenmesi..... | 33 |
| 8.6.11. Su tutma kapasitesi..... | 33 |
| 8.7. Toprak Karakterizasyonu..... | 34 |
| 8.8. İnkübasyon..... | 34 |
| 9. SONUÇLAR | 35 |
| 9.1. Hammadde Ön Analizleri | 35 |
| 9.2. Piroliz Deneyleri | 39 |
| 9.3. Biyochar Karakterizasyonu..... | 42 |
| 9.3.1. Kısa analizler | 42 |
| 9.3.2. Elementel analiz | 43 |
| 9.3.3. Besleyici mineral madde içeriğinin belirlenmesi..... | 44 |
| 9.3.4. Yığın yoğunluk ve gerçek yoğunluk belirlenmesi | 47 |
| 9.3.5. pH belirlenmesi | 48 |
| 9.3.6. Yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi..... | 48 |
| 9.3.7. Yer değiştirebilir katyonların belirlenmesi | 49 |
| 9.3.8. Katyon değişim kapasitesinin belirlenmesi | 50 |
| 9.3.9. Gözenek özelliklerinin belirlenmesi..... | 51 |

| | |
|--|----|
| 9.3.10. Su tutma kapasitesinin belirlenmesi..... | 55 |
| 9.3.11. Karbon kararlılığının belirlenmesi..... | 55 |
| 9.3.12. PAH riskinin belirlenmesi..... | 56 |
| 9.4. BMK Üretimi için Kullanılan Malzemelerin Karakterizasyonu | 57 |
| 9.4.1. Tavuk gübresinin karakterizasyonu..... | 57 |
| 9.4.2. Kil minerallerinin karakterizasyonu | 60 |
| 9.5. Torrefaksiyon Deneyleri | 63 |
| 9.6. BMK Karakterizasyonu | 67 |
| 9.6.1. Elementel içerik ve pH | 67 |
| 9.6.2. Besleyici mineral madde içeriğinin belirlenmesi..... | 67 |
| 9.6.3. Yer değiştirebilir katyonların belirlenmesi | 70 |
| 9.6.4. Katyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi | 72 |
| 9.6.5. Yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi..... | 73 |
| 9.6.6. Su tutma kapasitesi | 73 |
| 9.6.7. Karbon kararlılığının belirlenmesi | 74 |
| 9.6.8. PAH riskinin belirlenmesi..... | 75 |
| 9.7. Kullanılan Toprağın Karakterizasyon Özellikleri..... | 76 |
| 9.8. İnkübasyon Sonrası Toprak Analizleri | 77 |
| 9.8.1. pH değişimi..... | 77 |
| 9.8.2. Su tutma kapasitesi değişimi | 78 |
| 9.8.3. Toprağın azot içeriğinin değişimi | 79 |
| 10. ÖNERİ VE TARTIŞMALAR..... | 81 |
| KAYNAKÇA..... | 84 |
| ÖZGEÇMİŞ | |

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|-----------|
| Çizelge 2.1. Biyokütle bileşenlerinin özellikleri..... | 4 |
| Çizelge 3.1. Biyочar üretilen termokimyasal proseslerin parametre aralıkları..... | 7 |
| Çizelge 3.2. Biyочarın toprak iyileştirici olarak standart özellikleri | 10 |
| Çizelge 5.1. BMK bileşen içeriği ve fizikokimyasal özellikleri | 16 |
| Çizelge 5.2. Başlıca kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri..... | 17 |
| Çizelge 5.3. Tavuk gübresi besleyici içeriği | 19 |
| Çizelge 6.1. Toprak tekstürlerine göre katyon değişim kapasiteleri | 21 |
| Çizelge 8.1. Hammaddeye uygulanan ön analizler | 28 |
| Çizelge 8.2. Kompleks oluşumunda kullanılan katkı maddeleri ve oranları..... | 30 |
| Çizelge 9.1. Meşe ağacı talaşı özellikleri..... | 35 |
| Çizelge 9.2. Meşe ağacı talaşı inorganik bileşik içeriği..... | 37 |
| Çizelge 9.3. Meşe ağacı talaşı PAH içeriği..... | 39 |
| Çizelge 9.4. Biyочar kısa analizleri | 42 |
| Çizelge 9.5. Biyочar elementel analizi | 43 |
| Çizelge 9.6. Biyочar besleyici mineral madde içeriği..... | 45 |
| Çizelge 9.7. Biyочar inorganik içeriği (500 °C, 120 dk) | 47 |
| Çizelge 9.8. Biyочar yığın ve gerçek yoğunlukları | 48 |
| Çizelge 9.9. Biyочar pH değerleri | 48 |
| Çizelge 9.10. Biyочar yüzey fonksiyonel grupları..... | 49 |
| Çizelge 9.11. Biyочar yer değiştirebilir katyon içeriği..... | 50 |
| Çizelge 9.12. Biyочar katyon değişim kapasiteleri..... | 51 |
| Çizelge 9.13. Biyочar gözenek özellikleri ve yüzey alanı | 52 |
| Çizelge 9.14. Biyочar parçacık yoğunluğu ve porozitesi | 53 |

| | |
|---|-----------|
| Çizelge 9.15. Biyochar su tutma kapasitesi | 55 |
| Çizelge 9.16. Biyochar karbon kararlılığı..... | 56 |
| Çizelge 9.17. Biyochar PAH içeriği | 57 |
| Çizelge 9.18. Tavuk gübresi kısa ve elementel analizleri | 58 |
| Çizelge 9.19. Tavuk gübresi besleyici madde içeriği..... | 58 |
| Çizelge 9.20. Tavuk gübresi XRF analizi sonuçları | 59 |
| Çizelge 9.21. Tavuk gübresi PAH içeriği..... | 60 |
| Çizelge 9.22. Kil mineralleri XRF analizi sonuçları..... | 61 |
| Çizelge 9.23. Tavuk gübresi katı ürünleri kısa analizleri | 63 |
| Çizelge 9.24. Tavuk gübresi katı ürünleri elementel analizi | 64 |
| Çizelge 9.25. Tavuk gübresi katı ürünleri BET analizi | 65 |
| Çizelge 9.26. Tavuk gübresi katı ürünü (220 °C) besleyici içeriği..... | 66 |
| Çizelge 9.27. Tavuk gübresi katı ürünü (220 °C) PAH içeriği..... | 66 |
| Çizelge 9.28. Biyochar-mineral kompleksleri elementel içeriği ve pH değerleri... | 67 |
| Çizelge 9.29. Biyochar-mineral kompleksleri yer değiştirebilir katyon miktarları | 72 |
| Çizelge 9.30. Biyochar-mineral kompleksleri katyon değişim kapasiteleri..... | 73 |
| Çizelge 9.31. Biyochar-mineral kompleksleri yüzey fonksiyonel grupları | 73 |
| Çizelge 9.32. Biyochar-mineral kompleksleri su tutma kapasiteleri..... | 74 |
| Çizelge 9.33. Biyochar-mineral kompleksleri karbon kararlılığı | 75 |
| Çizelge 9.34. Biyochar-mineral kompleksleri PAH içeriği | 76 |
| Çizelge 9.35. Kullanılan toprağın özellikleri | 77 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| Şekil 2.1. Biyokütle C döngüsü..... | 3 |
| Şekil 4.1. Biyochar yapısının karbonizasyon sıcaklığına göre değişimi | 12 |
| Şekil 5.1. Kil mineralleri yüzey yükleri ve katyon değişimi | 17 |
| Şekil 6.1. Toprak tekstür analizi üçgen grafiği..... | 20 |
| Şekil 8.1. Deneysel akış diyagramı..... | 27 |
| Şekil 9.1. Meşe ağacı talaşı XRD spektrumu | 36 |
| Şekil 9.2. Meşe ağacı talaşı FTIR spektrumu | 38 |
| Şekil 9.3. Meşe ağacı talaşı SEM görüntüsü (1000x) | 38 |
| Şekil 9.4. Biyochar veriminin piroliz sıcaklığı ile değişimi..... | 40 |
| Şekil 9.5. Biyochar veriminin bekleme süresi ile değişimi..... | 41 |
| Şekil 9.6. Katı veriminin % C içeriği ile ilişkisi..... | 41 |
| Şekil 9.7. Biyocharlar için van-Krevelen grafiği | 44 |
| Şekil 9.8. N içeriğinin piroliz sıcaklığı ile değişimi..... | 46 |
| Şekil 9.9. N içeriğinin bekleme süresi ile değişimi..... | 46 |
| Şekil 9.10. Farklı piroliz sıcaklıklarında üretilen biyocharların SEM görüntüsü... | 54 |
| Şekil 9.11. Biyochar SEM görüntüleri (500 °C, 120 dk) | 54 |
| Şekil 9.12. Kil mineralleri FTIR spektrumları | 62 |
| Şekil 9.13. Torrefaksiyon sıcaklığının katı verimine etkisi..... | 63 |
| Şekil 9.14. Torrefaksiyon sıcaklığı ile birlikte gerçekleşen % azot kaybı..... | 65 |
| Şekil 9.15. Biyochar-mineral kompleksleri mineral içerikleri (mg/kg) | 69 |
| Şekil 9.16. Biyochar ve komplekslerin besleyici madde içerikleri..... | 71 |
| Şekil 9.17. Biyochar ve biyochar-mineral komplekslerin toprak pH'sına etkisi.... | 78 |
| Şekil 9.18. Biyochar ve BMK toprağın su tutma kapasitesine etkisi..... | 79 |

| | |
|--|-----------|
| Şekil 9.19. Biyochar ve BMK topraktaki azot miktarına etkisi..... | 80 |
| Şekil 9.20 Biyochar ve BMK toprağın besleyici madde içeriğine etkisi..... | 81 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|-------------------------|---|
| D_p: | Partikül çapı, mm |
| D_{ap}: | Ortalama gözenek çapı, Å |
| S_{BET}: | BET yüzey alanı, m ² /g |
| V_t: | Toplam gözenek hacmi, m ³ /g |
| ρ_p: | Parçacık yoğunluğu, g/cm ³ |
| ρ_s: | Gerçek yoğunluk, g/cm ³ |
| ε_p: | Porozite (Gözeneklilik) |
| ASTM : | American Society for Testing and Materials (Amerikan Standartları) |
| BC: | Biyochar |
| BC-TG: | Biyochar-Tavuk Gübresi Kompleksi |
| BC-B: | Biyochar-Bentonit Kompleksi |
| BC-K: | Biyochar-Kaolen Kompleksi |
| BC-S: | Biyochar-Sepiyolit Kompleksi |
| BC-TG-B: | Biyochar-Tavuk Gübresi-Bentonit Kompleksi |
| BC-TG-K: | Biyochar-Tavuk Gübresi-Kaolen Kompleksi |
| BC-TG-S: | Biyochar-Tavuk Gübresi-Sepiyolit Kompleksi |
| BET: | Brunauer-Emmett-Teller |
| BMK: | Biyochar-Mineral Kompleks |
| CEC: | Cation Exchange Capacity (Katyon Değişim Kapasitesi) |
| DIN: | Deutsches Institut für Normung (Alman Standartları) |
| dk: | Dakika |
| EDX: | Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi) |

| | |
|-----------------|---|
| EPA: | Environmental Protection Agency (ABD Çevre Koruma Ajansı) |
| FTIR: | Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) |
| GC/MS: | Gas chromatography/Mass Spectroscopy (Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi) |
| ICP/OES: | Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectroscopy (İndüktif Plazma Optik Emisyon Spektrometresi) |
| SEM: | Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu) |
| PAH: | Polisiklik Aromatik Hidrokarbon |
| ppm: | Parts per million (Milyonda bir) |
| TOC: | Total Organic Carbon (Toplam Organik Karbon) |
| TS: | Türk Standartları |
| t: | Time (Süre) |
| T: | Temperature (Sıcaklık) |
| WHC: | Water Holding Capacity (Su tutma Kapasitesi) |
| XRD: | X-Ray Powder Diffraction (X-Işını Kristalografisi) |
| XRF: | X-Ray Fluorescence (X-Işını Floresans Spektroskopisi) |

1.GİRİŞ

Tarımsal üretkenliğin sürdürülebilirliği modern dünyanın yüzleştiği en önemli sorunlardan biridir. Bu sorunun çözümü için yüksek ürün verimlerine, daha üretken toprağa ve tarım üretiminin su kaynaklarına bağımlılığını azaltmaya ihtiyaç duyulmaktadır [1]. Son yıllarda endüstriyel ve tarım atıklarındaki artışın çevre üzerinde yarattığı zarar, atık değerlendirilmesi ve yönetimi çalışmalarını önemli hale getirmektedir. Türkiye, tarım ve hayvancılık ülkesi olması nedeniyle ekonomik değeri olmayan birçok hayvansal, bitkisel ve endüstriyel atık bulundurmaktadır. 2015 yılı rakamlarına göre Türkiye’de tarımsal kullanılabilir atık miktarı 15.336.035 ton, orman kaynaklı toplam atık miktarı ise 4.800.000 ton’dur [2]. Endüstriyel, tarımsal ve hayvansal atıkları kapsayan biyokütle doğrudan yakılarak enerji kaynağı olarak kullanılabilceği gibi, çeşitli termokimyasal süreçler ile değerli biyoürünlere dönüşebilmektedir. Temel olarak, biyokütlenin dönüşümü ile biyoyakıt olarak kullanılabilen biyogaz (syngas) ve biyo-yakıt (biyo-oil); toprak iyileştirici ve adsorban olarak değerlendirilebilen biyochar elde edilmektedir.

Biyochar üretiminde en çok tercih edilen termokimyasal yöntemlerden biri pirolizdir. Biyokütlenin havasız veya inert gaz ortamında 400-800 °C aralığında ısıl bozundurulması piroliz olarak adlandırılmaktadır. Temel olarak, piroliz sistemleri hızlı ve yavaş piroliz olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yavaş piroliz işlemi, biyochar üretimde en çok çalışılan piroliz teknolojisidir. Geleneksel piroliz yöntemi olarak da adlandırılan yavaş piroliz, biyokütlenin 400-600 °C sıcaklıkta ve uzun reaksiyon sürelerinde (dk-gün), yaklaşık 10 °C/dk ısıtma hızıyla ortalama % 20-40 verimde biyochar üretilen bir termokimyasal işlemdir[3].

Biyochar çevresel ve tarımsal amaçlarla kullanılan bir biyokömür çeşididir. Günümüzde tarım uygulamalarında biyochar kullanımı çok yeni olsa da bundan 1000 yıl önce Amazon yerlileri kendi topraklarını biyochar kullanarak geliştirmiş ve bugün Terra Preta denilen organik karbon içeriği yüksek toprakları elde etmişlerdir [4]. Biyocharın toprakla karıştırıldığı zaman, toprak verimliliğini arttırdığı ve mikro gözenekli yapısı ile geniş yüzey alanı sağladığı bilinmektedir. Biyocharın gözenekli yapısı bakteri, mantar ve diğer mikroorganizmalar için önemli bir kültür ortamı sağlamaktadır. Bu durum ayrıca bitkiler ve

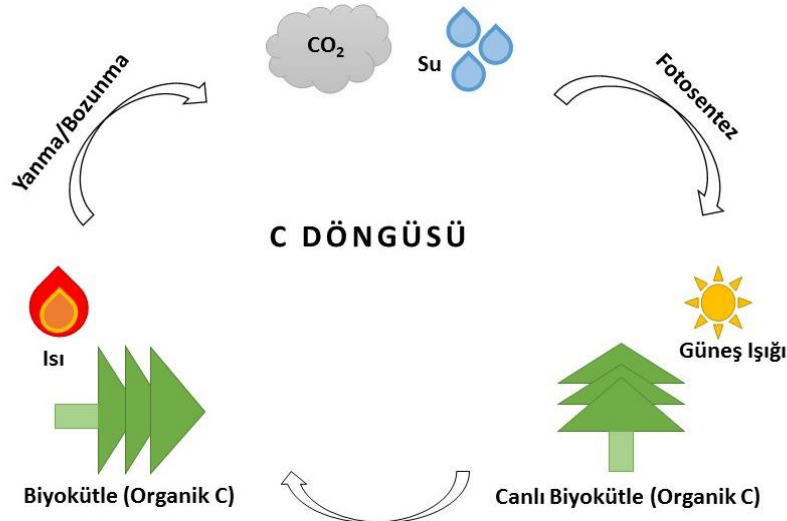
mikroorganizmalar arasında faydalı bir ilişki yaratmaktadır. Biyochar, toprağın özelliklerini geliştirerek, bitki büyümesine de katkı sağlamaktadır [5,6,7]. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen olumlu sonuçlar, biyocharın toprak iyileştirici olarak kullanılmasına karşı ilgiyi arttırmaktadır [6,8,9]. Ayrıca asidik toprakların pH'larının nötrallenmesi veya arttırılması da biyochar uygulanması ile sağlanabilmektedir [7,10,11]. Su tutma kapasitesi, toprak besleyicilerinin tutulması ve besleyici kayıplarının engellenmesi gibi önemli fiziksel özellikler de biyocharın sağladığı faydalardandır [12,13,14,15]. Biyocharın toprak iyileştirici olarak nasıl bir mekanizmaya sahip olduğunu incelemek amacıyla yürütülen çalışmalar, biyocharın özetle toplam C, toplam N, pH, kation değişim kapasitesi (CEC), yarayışlı P ve yerdeğıştirebilir kation içeriğini arttırdığını belirtmektedir [16,17]. Araştırmacılar biyocharın N içeren bir gübre ile beraber kullanımı sonucunda azotun toprağa geçişinin arttığını da rapor etmişlerdir [11,17,18]. Biyocharın toprak iyileştirici olarak oluşturabileceği dezavantaj, yeterli mineral geçişinin sağlanamaması ve toprak florasında, fauna ya da bitki büyümesinde negatif etkilere neden olabilecek kararsızlık veya bozulma gösterebilmesidir. Bu nedenle daha kararlı ve mineral açısından daha zengin biyochar üretimi için geliştirilmiş yöntemler ve sistemler gerekmektedir. Biyocharın geliştirilmesi bu noktada araştırılmaya başlanmış ve daha iyi özelliklerde biyochar üretimi veya katkı maddeleriyle karıştırılarak elde edilen yeni ürünler olan biyochar-mineral kompleksler önemli hale gelmiştir [1].

Yapılan çalışmada, mobilya endüstrisi atığı olan meşe ağacı talaşı biyokütlesi seçilerek, farklı piroliz koşullarının üretilen biyocharın özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, biyochar çeşitli kil mineralleri ve tavuk gübresi ile karıştırılarak biyochar-mineral komplekslerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Üretilen komplekslerin toprakta uygulanması ile toprağa olan yararları incelenmiştir.

2. BİYOKÜTLE

Biyokütle, canlı veya canlılığını henüz yitirmiş biyolojik kaynakların tümü olarak tanımlanmaktadır [19]. United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) biyokütleyi “*Fosilleşmemiş ve biyobozunabilir bitki, hayvan ve mikroorganizma kökenli organik madde*” olarak tanımlamıştır [20]. Çeşitli kaynaklardan elde edilebilen, organik karbon içeren herhangi bir madde biyokütle sayılabilmektedir. Bitkisel maddeler, selülozik maddeler, ligninli maddeler, hayvansal kaynaklı ürünler, organik atıklar, katı atıklar, okyanus/deniz atıkları, tarım atıkları, hayvan veya insan kaynaklı atıklar ve diğer doğal karbon kaynakları biyokütle olarak sayılmaktadır. Aynı zamanda biyokütle, kompost, lağım atıkları ya da şilempe içerebilmektedir [1].

Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş ışığını fotosentez yoluyla vejetatif bir maddeye dönüştürmesiyle oluşmaktadır. Bu nedenle biyokütle kaynağı, güneş ışığı enerjisini kimyasal bağlarında depolayan organik madde olarak düşünülmektedir. Yanma, çözündürme veya parçalama reaksiyonlarıyla C, H ve O arasındaki bağlar kırıldığı zaman, depolanan bu kimyasal enerji açığa çıkmaktadır. Biyokütlenin karbon döngüsü Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Biyokütle karbon C döngüsü

Biyokütlenin yanması ya da ısıl bozunması ile açığa çıkan CO₂ atmosfere karışmakta ve daha sonra doğal döngü içerisinde tekrar fotosentez yoluyla bitkilere dönüşmektedir. Dolayısıyla biyokütlenin net CO₂ salınımı neredeyse sıfırdır [21].

2.1. Biyokütle Yapısı

Biyokütle farklı miktarlarda olmak üzere selüloz, hemiselüloz, lignin ve az miktarlarda pektin, protein, ekstraktifler (çözünebilir yapıda olmayan maddeler, azotlu bileşenler, klorofil ve vakslar) ve külden oluşmaktadır. Selüloz ve lignin oranları biyokütlenin türü hakkında bilgi veren en önemli bileşenlerdir. Örneğin sert odunsu yapılarda daha çok selüloz bulunurken, yumuşak odunsu yapılarda daha çok lignin, ağaç yaprakları ve buğday sapı gibi bitkisel yapılarda daha çok hemiselüloz bulunmaktadır [21,22]. Selüloz, lignin ve hemiselülozun özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. *Biyokütle bileşenlerinin özellikleri*

| Biyokütle bileşeni | Özellikleri |
|--------------------|--|
| Selüloz | <ul style="list-style-type: none">▪ B-D glukopiranoz birimlerinin tekrarlanmasıyla oluşan, lineer homo polisakkarittir.▪ Yüksek kristallığe ve hidrofilikliğe sahiptir.▪ Suda ve çoğu organik çözücüde çözünmez.▪ Toksik değildir▪ Enzimatik olarak bozunur. |
| Hemiselüloz | <ul style="list-style-type: none">▪ Çeşitli şeker birimlerinden oluşan hetero polisakkarittir.▪ Bitkisel maddenin amorf matriksinin bileşenidir.▪ Suda ve alkali çözeltilerde kısmen veya tamamen çözünebilir.▪ Düşük ısıl ve kimyasal kararlılığa sahiptir.▪ Toksik değildir.▪ Enzimatik olarak bozunur. |
| Lignin | <ul style="list-style-type: none">▪ Fenil propan birimlerinden oluşan çapraz bağlı aromatik polimerdir.▪ Biyokütlenin hidrofobik ve amorf kısmını oluşturur.▪ Kimyasal aktivasyonda reaktif olabilecek çeşitli gruplara sahiptir.▪ Lignosülfonatlar dışındakileri suda çözünmez.▪ Fungi ve bakteri benzeri mikroorganizmalarca biyobozunurlar. |

Kaynak: [21]

2.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları; odunsu bitkiler (orman ve endüstrisi kaynaklı), otsu bitkiler (tarımsal kaynaklar), su bitkileri ve hayvan gübreleri (hayvansal kaynaklı) olarak dört ana başlık altında toplanabilir. Su bitkileri ve hayvan gübreleri nem içeriği yüksek olan biyokütlelerdir ve genellikle ıslak prosesler için uygun hammaddeyi oluştururlar. Odunsu bitkiler ise gazlaştırma, piroliz gibi işlemler için daha uygun ve ekonomiktirler [21]. Hayvansal atıklar toplam biyokütle enerji potansiyelinin oldukça küçük bir bölümünü oluşturur. Hayvansal gübrenin samanla karıştırılıp kurutulması ile elde edilen tezeğin köylerde yakıt olarak kullanımı oldukça yaygındır. Ancak bu yöntem hayvansal atıkların en verimsiz kullanım şeklidir. Hayvansal atıkların enerji amaçlı kullanımında en uygun yöntem, atıktan biyogaz üretimidir [23]. Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak mobilya atığı olan meşe ağacı talaşı biyokütlesi seçilmiştir.

2.3. Kış Meşesi Ağacı (*Quercus petraea*)

Meşeler, Türkiye florasında önemli bir yer tutarlar. Kış meşesi, Ak Meşeler grubundandır. Tüm Avrupa, Kafkaslar, İran ve ülkemizde Trakya, Marmara ve Karadeniz Bölgeleri'nde doğal olarak yetişen bir türdür. Kayın, gürgen, kızılbaş, kestane ve dişbudak ile karışık veya saf ormanlar kurar. 1200 m rakıma kadar çıkar.

Kışın yaprağını döken dar tepeli, 30 metreye kadar boylanabilen bir ağaçtır. Kurak bölgelerde 2-3 metre boyunda küçük ağaççıkya da çalı biçiminde kalır. Fıçı ve mobilya yapımında kullanılmaktadır. Bir isminin de sapsız meşe olmasının nedeni 1-2 cm çapında 2-3 cm boyundaki palamutlarının sapsız olmasıdır (Görsel 2.1) [24].

3. BİYOCHAR

Biyochar, çevre dostu bir ürün olarak özellikle dört temel alanda kullanılmaktadır: (i) toprak iyileştirici (ii) toprak ve sudan kirleticilerin uzaklaştırılması (iii) toprakta karbon tutulması ile iklim değişikliğinin azaltılması (iv) enerji üretimi. Lehmann'a göre biyochar, biyokütlenin oksijensiz ortamda ısıl parçalanması sonucunda oluşan karbonca zengin, düzgün gözenek yapısına sahip bir üründür. Bunun yanı sıra biyochar, biyokütlenin 300-1000°C piroliz sıcaklığı aralığında, düşük oksijen içerikli ortamda ısıtılması sonucunda oluşan çoğunlukla kararlı (rekalsitran) organik karbon bileşiği olarak da tanımlanabilmektedir [25].

Biyochar Antal ve Gronli tarafından, hayvansal veya bitkisel biyokütlenin 300-600 °C aralığında, kısıtlı oksijen ortamında yürütülen pirolizi sonucu üretilen bir ürün olarak tanımlanmıştır [26]. Ayrıca biyochar, 400-800 g/kg C içeriği ile yüksek aromatiklikte bir malzemedir [27]. Çeşitli elektriksel yüke sahip organik bir madde olan biyochar sahip olduğu yüzey alanı ve gözenek hacmi gibi özellikleriyle toprağın su tutma kapasitesini arttırmakta; pH, kation değişim kapasitesi, yüzey adsorpsiyon kapasitesi ve besleyici içeriği ile dikkat çekmektedir. Bu özellikler biyocharın üretim sıcaklığı ile doğrudan ilgilidir [27,28].

3.1.Biyochar Üretim Teknolojileri

Biochar üretimi için kullanılan teknolojiler; piroliz, gazlaştırma, hidrotermal karbonizasyon ve torrefaksiyondur. Biyokütlenin sadece ısıl dönüşümü ile char oluşumu sağlanabilmektedir. Termal dönüşüm sonucunda ortalama 28 kj/kg enerji yoğunluklu biyochar elde edilmektedir [29]. Çeşitli termokimyasal dönüşüm yöntemlerinin parametre aralıkları ve biyochar verimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 *Biyochar üretilen termokimyasal proseslerin parametre aralıkları*

| Süreç | Sıcaklık (°C) | Isıtma Hızı (°C/dk) | Basınç | Bekleme süresi | %Char | %C |
|---------------------------|---------------|---------------------|-----------------------|----------------|-------|-------|
| Yavaş piroliz | 350-800 | Yavaş, <10 | Atmosferik | 10 dk-2 gün | 30 | 95 |
| Torrefaksiyon | 200-300 | Yavaş, <10 | Atmosferik | 10-60 dk | 61-84 | 51-55 |
| Hızlı piroliz | 400-600 | Çok hızlı, ~1000 | Vakum/ Atmosferik | ~ 1 s | 12-26 | 74 |
| Gazlaştırma | 700-1500 | Orta-Çok hızlı | Atmosferik/ Yüksek | 10-20 dk | 10 | - |
| Hidrotermal karbonizasyon | 175-250 | Yavaş, <10 | - | 1-12 sa | <66 | <70 |

Kaynak: [29]

3.1.1 Piroliz

Piroliz oksijensiz ortamda ya da önemsenmeyecek kadar az oksijen bulundurulmuş ortamda hammaddenin termal bozundurulmasıdır. Piroliz prosesinin yavaş veya hızlı olması ısıtma hızı, sıcaklık, buharın reaktörde kalma süresi gibi işlem koşullarına göre tanımlanmaktadır. Piroliz işlemi kendi içinde temel olarak ikiye ayrılmaktadır. Geleneksel piroliz yavaş ısıtma hızına sahiptir. Piroliz sisteminin yavaş ya da hızlı olması birçok kaynakta farklı tanımlanabilmektedir. Piroliz sırasında açığa çıkan buhar ve aerosol bileşenlerin reaktörden ayrılma hızı piroliz türünü belirler. Reaktörden hızla ayrılan buhar, sıvı oluşumunun daha kaliteli olmasını sağlar, bu piroliz prosesi hızlı piroliz olarak tanımlanmaktadır. Yavaş ısıtma hızlarında ise buhar ve aerosol bileşenler katı faz ile temas halinde kalarak, ikincil reaksiyonlar gerçekleştirmektedir [29,30].

3.1.2. Biyokütle torrefaksiyonu

Torrefaksiyon, ~200-300 °C gibi düşük sıcaklıklarda, düşük ısıtma hızında gerçekleşen karbonizasyon işlemidir. Elde edilen katı ürün kahverengi/siyah renkte sağlam bir yapıdır. Torrefaksiyon işlemi yapılmış olan biyokütle yaklaşık %67-84 arasında verime sahiptir. Odunun torrefaksiyonu sonrasında elde edilen enerji verimi ise %77-90 civarındadır [26]. Torrefaksiyon biyokütle enerji yoğunluğunu artırırken, madde ağırlığını düşürmektedir. Torrefaksiyon ile doğrudan adsorban olarak kullanılacak biyochar elde edilememektedir. Ancak,

biyocharın geliştirilmesi için uygulanan bazı işlemlerde yapı kararlılığını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır [29].

3.1.3. Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütlenin buhar ya da hava ile reaksiyona girmesi ile pirolizden ayrılmaktadır. Gazlaştırmada biyokütle oksijen miktarı kontrol edilen baca gazına dönüşmektedir. Gazlaştırma ile doğrudan elektrik veya ısı üretimi için kullanılacak gaz yakıt elde edilmektedir. Ürün karışımı (katı, sıvı, gaz) sıcaklık, parçacık boyutu, reaktörde kalma süresi, basınç ve biyokütle ile temas eden gaz kompozisyonu değiştirilerek kontrol edilmektedir. Literatürde gazlaştırma ve piroliz sistemleri karşılaştırıldığında, yavaş pirolizde daha yüksek char aromatikliği elde edildiği görülmüştür. Hızlı ve yavaş pirolizde halkalı bileşiklerin boyutu (7-8 halka/bileşik) birbirine benzerken; gazlaştırmada daha yüksek bir yoğunluk (~17 halka/bileşik) gözlemlenmiştir [31].

3.1.4. Hidrotermal karbonizasyon

Hidrotermal karbonizasyon, biyokütle ve su karışımının seyreltik asit içerisinde yüksek basınç ve sıcaklıkta parçalanması işlemidir. Bu işlem sonucunda hidrochar denilen katı ürün oluşmaktadır. Biyocharın hidrochar'dan önemli derecede farklılıkları vardır. [32]. Biyocharın tersine hidrocharın kimyasal ve fiziksel özellikleri kullanılan biyokütleden oldukça farklılık göstermektedir. Hidrochar, biyochar standartlarına uymamaktadır, ancak besleyici tutma kapasitesi aktifleştirilmemiş biyocharlara göre yüksektir [33].

3.2. Toprak İyileştirici Olarak Biyochar

Biyochar düzgün gözenek yapısı ve yüksek yüzey alanı ile besleyici minerallerin tutulması ve kirleticilerin giderilmesinde kullanılacak önemli bir adsorban malzemedir. Biyocharın ilgi çekmesinin nedeni yalnızca atmosferdeki karbonun toprakta tutulması ile iklim değişikliğini azaltması değil, aynı zamanda toprak özelliklerini geliştirerek nem ve besleyici madde tutulması ve mikrobiyal aktivitenin sağlanması ile tarımsal üretkenliği artırmasıdır. Birçok çalışmada biyochar ve geliştirilmiş biyocharların sera gazı emisyonlarını azaltıcı etkisi

araştırılmıştır. Metan ve azot oksitlerin salınımının azaltılmasına yönelik biyochar üretmek amacıyla gübre, besleyici maddeler ve benzeri kimyasallar kullanılmıştır. Biyochar, tarımsal üretimi artıracak şekilde tarımsal ürün verimini artıcı ve zararlı çevresel etkilere karşı direnç sağlayacak bir ürün olarak tasarlanabilmektedir. Zararlı çevresel etkiler; zararlı organizmalar, hastalık, kuraklık, ısı, rüzgar, soğuk, kirlilik, don olayı, yüksek tuz oranı, kanalizasyon kaçağı, kirli su gibi faktörlerdir. Yüksek organik karbon içeriğinden dolayı biyochar toprağın biyolojik ve fizikokimyasal özelliklerini geliştirerek toprak düzenleyici olarak kullanılabilir [1].

Biyochar genellikle alkalın pH'ına sahiptir ancak asidik biyocharlar da literatürde mevcuttur. Yüksek pH'a sahip biyochar asidik topraklarda pH arttırmak amaçlı kullanılabilir [34].

Literatürde biyocharın toprağa eklendikten sonra gerçekleşen mekanizmaları zamana bağlı olarak şu şekilde açıklanmıştır:

- 1) İlk hafta içerisinde biyocharın pH, elektriksel iletkenlik ve kation değişim kapasitesine bağlı olarak, yüzeyindeki iyonlar etrafındaki kil mineralleri ile etkileşime geçip yer değiştirmektedirler.
- 2) Yağmur veya sulama gerçekleştiğinde biyochar ile topraktaki mineral ve organik bileşenlerin yüzey etkileşimi artmaktadır.
- 3) Çözünabilir organiklerin büyük bir kısmı salınarak tohum ve fungi gelişimini tetiklemektedir [27,35].
- 4) İlk ay içerisinde CO₂ emisyonları artmaktadır. Bu sırada birçok biyotik ve abiyotik reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Yüksek mineral kül içeriğine sahip biyochar, daha düşük kül içeriğine sahip biyocharlara göre daha hızlı oksidasyon yapmaktadır [36].
- 5) Biyocharın yüzeyinde gerçekleşen oksidasyonlar nedeniyle, biyochar ile toprağın organik ve inorganik bileşenleri arasındaki potansiyel hidrofilik etkileşim artmaktadır. Bu durum yüksek kül içeriğine sahip biyocharlarda daha çok görülmektedir [37]. Biyocharın topraktaki minerallerle etkileşimi, biyocharın fiziksel korunumu ve uzun süreli kararlılığını desteklemektedir [38].
- 6) Kökler ve kök saçakları biyochar ile etkileşime girmeye başladığında, köklerin mineralleri alımı ve minerallerin köklerden sızması gerçekleşmektedir [39].

Biyocharın toprak iyileştirici olarak sahip olduğu özelliklerin standart aralıkları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 *Biyocharın toprak iyileştirici olarak standart özellikleri*

| Özellik | Standart değer | Yorum |
|-----------------------------|--|--|
| % C | >%50 | %50’den küçük olanları toprak için verimli değildir. |
| H/C | Maksimum 0,7 | H/C oranı karbonizasyon derecesinin ve kararlılığın ölçüsüdür. |
| O/C | Maksimum 0,4 | H/C’ye bağlıdır. |
| Besleyici (N, P, K, Mg, Ca) | Karbon içeriği %50’den büyükse, besleyici içeriği %1-45 arası olmalıdır. | Her biyokütle için farklı olabilir. |
| PAH içeriği | <12 mg/kg | |
| pH | Genellikle 8<pH<10 | 10’un üzeri çevreye zararlıdır. |

Kaynak: [40]

4. BİYOCHARIN GELİŞTİRİLMESİ

Biyokütlenin pirolizi sonucunda üretilen biyochar, toprak düzenleyici olarak, iklim değişimi ve tarımla ilgili yapılan çalışmalarda önemli bir rol oynayabilmektedir. Ancak, biyochar bazı özellikleri bakımından toprakta kullanım için yetersiz kalabilmektedir. Bu nedenle daha yararlı biyochar üretimi için yeni yöntemler ve sistemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Biyocharın özelliklerini etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bu parametrelerinin değiştirilmesi ile biyocharın istenilen özellikleri geliştirilebilmektedir. Bunun yanında biyochar bazı katkı maddeleriye birleştirilerek yeni bir ürün haline getirilebilmektedir. Bu yeni ürünler biyochar-mineral kompleksleri olarak adlandırılmaktadır [1].

Biyocharın geliştirilmesi, biyochar özelliklerini doğrudan etkileyen parametrelerin incelenmesi ile gerçekleşebildiğinden, biyochar özelliklerini etkileyen koşullar alt başlıklar halinde incelenmiştir.

4.1. Biyokütle Seçimi

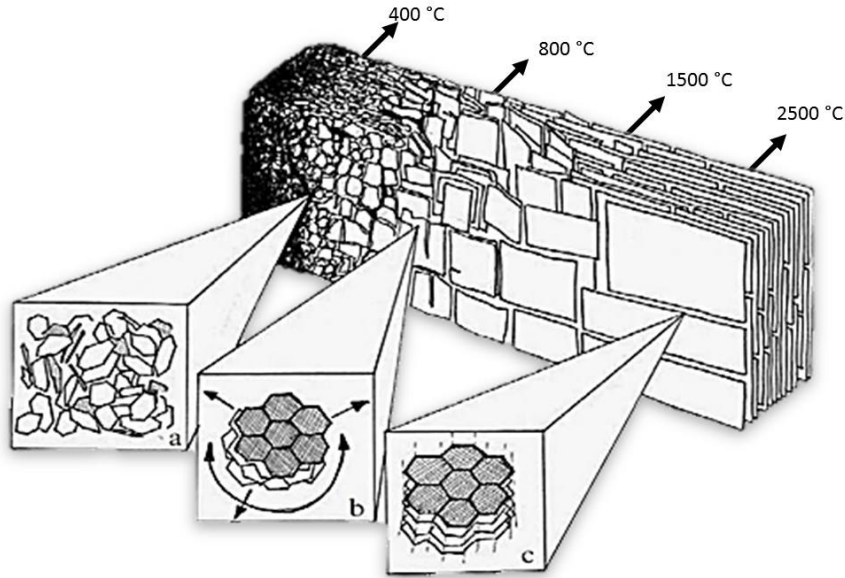
Biyokütle hammaddesinin seçimi elde edilecek piroliz ürünleri için oldukça önemli bir parametredir. Biyokütle yüksek besleyici madde içeriğine sahipse elde edilecek biyochar da besleyici madde bakımından zengin olacaktır. Kullanılacak olan biyokütle hammaddesine göre elde edilecek olan biyocharların elementel içeriği, gözenek yapısı ve yüzey alanı, adsorpsiyon yeteneği, su tutma kapasitesi, besleyici madde içeriği gibi birçok önemli özelliği değişkenlik göstermektedir. Biyocharın özelliklerini etkileyen biyokütleyle bağlı parametreler aşağıdaki gibi sıralanmaktadır:

- Lignin, selüloz, hemiselüloz, kül içeriği ve oranları, ekstraktif miktarı ve nem içeriği.
- Besleyici mineral içeriği (N, K, P, Ca, Mg)
- Biyokütle parçacık şekli ve boyutu
- İçerdiği ağır metal ve PAH oranı[1].

4.2. Piroliz Şartları

Biyokütle pirolizinde reaktör sıcaklığı, reaktörde kalma süresi, ısıtma hızı, ve kullanılan süpürücü gaz ortamı gibi çalışma koşulları biyochar verimi ve özelliklerini etkileyen parametreler olarak sıralanabilir. Bu parametrelerden bazıları farklı oranlarda kontrol edilebilirken, birçoğunun ürün özellikleri üzerinde büyük etkileri bulunmaktadır [1].

Piroliz ya da charlaşma işlemi biyokütlenin 250 °C üzerine ısıtılmasıyla gerçekleşir ve bu sırada biyokütle oksijensiz ortamda ısıl bozunmaya uğrar. Sıcaklık, hammaddenin yapısına ve istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması için uygun olan aralığa göre seçilir. Piroliz sıcaklığındaki artış, biyocharın yüzey alanının artmasına neden olur ve böylece adsorpsiyon kapasitesi artar [1]. Karbonizasyon sıcaklığındaki artış ile biyocharın yapısal özelliklerinin değişimi Şekil 4.1.'de görülmektedir. Karbonizasyonda 2000 °C sıcaklıklara çıktığında grafitleşme başlamaktadır.



Şekil 4.1. Biyochar yapısının karbonizasyon sıcaklığına göre değişimi: (a) Aromatik C'da artış, yüksek amorflik, (b) Aromatik karbonların gelişmesi, yapıda düzenlilik, (c) Yapıda üç boyutlu grafitleşme

Kaynak: [41]

Piroliz prosesi ısıtma hızına göre, yavaş ve hızlı olarak sınıflandırılır. Karaosmanoğlu ve ark. (2000), ısıtma hızı 5 °C/dk'dan 15 °C/dk' a çıktığında biyochar veriminde çok az bir düşüş gözlemlenmiştir. Birçok çalışmada biyochar miktarının artırılması için düşük piroliz sıcaklıkları ve düşük ısıtma hızlarında çalışılmıştır [42].

4.3. Biyokütle Uygulanan Ön İşlemler

Biyokütleye uygulanan ön işlemlerin amacı lignin ve hemiselülozun uzaklaştırılması, selülozun kristalliliğinin azaltılması ve malzemenin gözenekliliğinin artırılmasıdır. Biyokütle ön işlemleri; fiziksel (öğütme ve ayırma), fizikokimyasal (buhar aktivasyonu/otohidroliz, hidrotermoliz ve ıslak oksidasyon), kimyasal (alkali, seyreltik asit, oksitleyiciler ve organik çözücülerle aktivasyon), biyolojik ve elektriksel olmak üzere sınıflandırılırlar [22].

4.4. Piroliz Sonrası İşlemler

Bazı çalışmalarda biyochar elde edildikten sonra, birtakım iyileştirici işlemler uygulanır. Çözücü ile yıkama, torrefaksiyon, gazlaştırma, öğütme, ayırma, yongalama gibi fiziksel işlemler, asit ile yıkama, element veya bileşik ekleme, sıcak su ile yıkama, inokülasyon (aşılama), buharla aktivasyon, kimyasal asit veya baz aktivasyonu ve biyolojik işlemler piroliz sonrası işlemler içerisinde yer alırlar [1].

4.4.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, belirli sıcaklıklarda bir oksitleyici ile gazlaştırma yapılarak yüzey özelliklerinin geliştirilmesi işlemine denir. Oksidant olarak buhar, CO₂ veya ikisinin karışımı kullanılmaktadır. Biyocharın adsorpsiyon yeteneğinin artırılması için uygulanmakta olup, toprak düzenleyicisi olarak kullanıldığında besleyicilerin tutulmasını ve bitkiler tarafından alınmasını hızlandırmaktadır [43].

4.4.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon asit ve alkali aktivasyonunu kapsamaktadır. Kimyasal aktivasyonda kullanılacak kimyasal aktif maddeye göre farklı kütle oranlarında ve aktivasyon sıcaklıklarda uygulanmaktadır. Aktivasyon, biyokütleye uygulanan

kimyasal aktivasyonlarından farklı olarak 550-800 °C sıcaklık aralığında, azot ya da hava ortamında gerçekleştirilmektedir. Kimyasal aktivasyon sonucunda biyocharın gözenek yapısı gelişmekte ve yüzey alanı artmaktadır. Genellikle kullanılan kimyasallar; asit olarak H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl ; alkali olarak $ZnCl_2$, $NaOH$, NH_3 , $(NH_4)SO_3$ 'tur. Fiziksel aktivasyonla karşılaştırıldığında daha karmaşık bir mekanizması vardır. Kullanılan kimyasallar, biyochara dehidrasyona neden olarak, uçucu bileşenlerin ayrışmasını ve katran oluşmasını sağlamaktadır. Bu durumda karbonizasyon verimi de artmış olmaktadır [43].

4.4.3. Piroliz sonrası torrefaksiyon

Torrefaksiyon, ~200-300 °C gibi düşük sıcaklıklarda, düşük ısıtma hızında gerçekleşen karbonizasyon işlemidir. Piroliz sonrasında uygulanan torrefaksiyon işlemi, biyochara uygulanan bazı desteklerin ısıl kararlılığını gerçekleştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Torrefaksiyon, oluşturulan kompleks yapısının tamamlanması için uygulanan son işlem olarak tanımlanabilir. Biyochar ile karıştırılan veya biyochara emdirilen bazı organik veya inorganik maddelerin, biyochar yüzeyine güçlü bir şekilde tutunması için ısıl etkileşimden yararlanılmaktadır [44].

Torrefaksiyon işlemi ile biyochara eklenen organik maddeden azot kaybı önlenmektedir. Örneğin biyochar ve organik gübre kompleksi oluşturulmak istendiğinde (tavuk gübresi vb), gübrenin zengin azot içeriğinden azalma olmaması için düşük sıcaklıklarda ısıl dönüşüm işlemi gerekmektedir. Torrefaksiyonun yaklaşık 200 °C sıcaklıklarda, chara eklenen organik madde içerisindeki çözünmüş organik karbon miktarını arttırdığı gözlenmiştir. Çözünmüş organik karbon, çözünebilir fosfor kaybını önlemektedir [45,46]. Diğer taraftan organik maddelerle karıştırılmış biyokütlenin pirolizi yapıldığında, büyük miktarda azot kaybı gözlemlenmiştir [47]. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda (500 °C), biyochardaki suda çözünebilir fosfor miktarında azalma gerçekleştiği rapor edilmiştir [44].

5. BİYOCHAR-MİNERAL KOMPLEKS

Biyochar katkı/destek maddesi ile birleştirilerek farklı amaçlarda kullanılabilir biyochar-kompleksler üretilmektedir. Katkı maddesi olarak gübre ya da besleyici maddeler içeren kimyasallar gibi inorganik maddeler kullanılabilir. Biyochar ile karıştırılan kaynaklar N, P, K, Ca, S veya Mg içeren, gübre kompost, hayvan dışkısı, amonyum, amonyum nitrat, üre, kireç, kireç taşı, kil mineralleri, kaya fosfatı gibi bileşikler olabilmektedir. Biyochara eklenen bu maddeler ile biyocharın besleyici madde içeriği, kation değişim kapasitesi, adsorpsiyon yeteneği ve su tutma kapasitesi gibi özellikleri geliştirilmektedir [45,46].

Yüzey yükleri minerallerin etkileşmesinde büyük bir rol oynamaktadır. Topraktaki yüklerin en önemli kaynağı kil mineral kolloidleridir. Bu kolloid yapılar, doğada organik madde ve metal oksitlerin elektrokimyasal olarak bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Biyochar/kil/organik gübre kompleksleri ile bu doğal yapının artırılması amaçlanmaktadır.

5.1. Biyochar-Mineral Kompleksleri

Biyochar-mineral kompleksleri (BMK) içerdiği zengin mineraller ile özellikle toprağın verimliliştirilmesi ve özelliklerinin geliştirilmesi amaçlı, gübre ihtiyacının azaltılması için üretilen kompleks maddelerdir. Belirli oranlarda farklı kil mineralleriyle veya mineral bakımından zengin olan hayvan gübreleriyle karıştırılması sonucunda elde edilmektedirler. BMK'ler farklı şekil ve içeriğe sahip çok çeşitli ürünlerdir. Genellikle kimyasal aktivasyon görmüş biyochar kullanılmaktadır. Bunun nedeni yüksek yüzey alanı ve daha gözenekli bir yapıya sahip biyochar elde etmektir. Ekleneyecek olan diğer malzemeler ise yüksek miktarda kararsız karbon ve çözünebilir mineraller içeren, düşük yüzey alanına sahip olmalıdır. BMK uzun periyotlarda yararlı etkisini gösteren gübre olarak tasarlanmıştır. Ayrıca içerdiği kararsız karbon ile mikrobiyal büyümeye de büyük bir katkısı bulunmaktadır [48].

BMK, biyochar, hayvansal gübre, kil mineralleri karışımının torrefaksiyonu sonucunda üretilmektedir. Bu karışım ile birçok oksijenli kararsız organik C ve N bileşikleri (bunlardan bazıları mineral fazın içerisinde) ile negatif yük yapılarına

sahip mineral fazın oluşması sağlanmaktadır. Bir bakıma elde edilen ürün organik madde ve kil minerali içermesiyle humusa benzemektedir. BMC'nin heterojen faz yapısı hem kararlı hem de kararsız C içerdiği için yararlı mikroorganizmaların gelişmesi ve besleyici döngüsünün hızlanmasını arttırabilmektedir [49]. Literatürde üretilen bazı BMK'lerin özellikleri Çizelge 5.1' de verilmiştir.

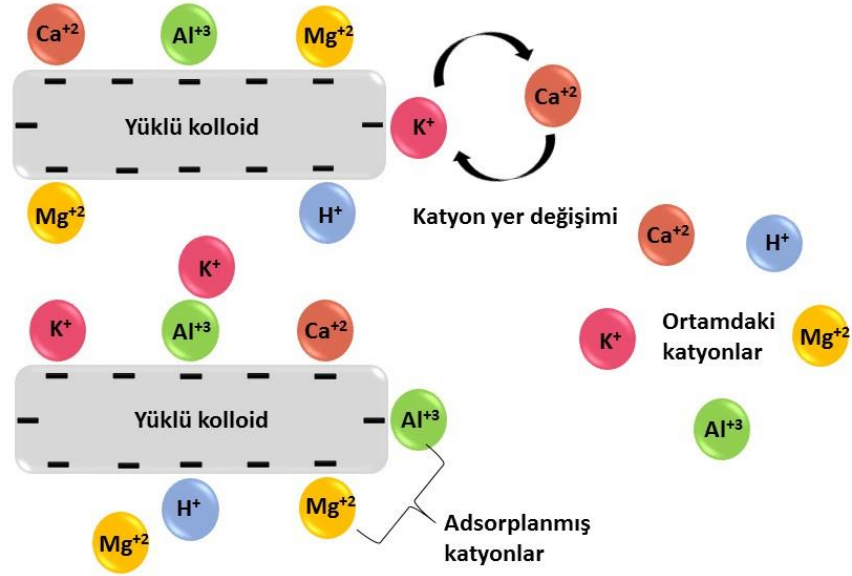
Çizelge 5.1. *BMK bileşen içeriği ve fizikokimyasal özellikleri*

| Özellik | Değer |
|---------------------------|----------------|
| Bileşen içeriği | (% ağırlık) |
| Toplam organik C | 10-40 |
| Toplam C | 20-50 |
| N | 1-6 |
| O | 43,6 |
| K | 0,1-5 |
| Na | 0,4 |
| Mg | 0,6 |
| Al | 5,0 |
| Ca | 1,0 |
| Fe | 0,5 |
| pH | 5,7-8,0 |
| Katyon değişim kapasitesi | 50-110 cmol/kg |

Kaynak: [28, 39, 45, 46, 48, 49]

5.1.1. Kil mineralleri

Kil mineralleri temel olarak silikon tetrahedron ve alüminyum oktahedron olmak üzere iki yapıdan oluşurlar. Bu yapılar negatif yüklenmiş tabakalardır. Kil mineralleri, negatif yüklü yüzeyi ile katyonların tutunmasını sağlarken, yük dengesi ile katyonların yer değiştirmesini sağlamaktadır [50]. Bu mekanizma Şekil 5.1.'de görülmektedir.



şekil 5.1. Kil minerallerinin yüzey yükleri ve kasyon değişimi

Kasyon değişim kapasiteleri kil minerallerine göre farklılık gösterse de genel olarak tüm mineraller yüksek kasyon değişim kapasitesine sahiptir (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.2 Başlıca kil minerallerinin kasyon değişim kapasiteleri

| Kil mineralleri | Kasyon değişim kapasitesi (cmol/kg) |
|-----------------|-------------------------------------|
| Montmorillonit | 80-150 |
| Zeolit | 170-260 |
| Sepiyolit | 20-30 |
| Klorit | 10-40 |
| Kaolenit | 3-15 |

Kaynak: [51]

Kil mineralleri 450°C' nin üzerinde yapısındaki hidroksil gruplarını kaybetmeye başlamaktadır. Bu nedenle, biyochar/kil kompleksleri oluşturulurken, kil karışımı modifiye edilen biyocharın ısıl dönüşümü için torrefaksiyon yöntemi tercih edilmektedir [51]. Biyochar ile oluşturulacak komplekslerde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı göz önünde bulundurulduğunda en çok kullanılan kil mineralleri alt başlıklarda verilmiştir.

5.1.1.1. Bentonit

Bentonit yüksek negatif yüke sahip, kil minerallerinden oluşmuş kaya formunda bir malzemedir. Genellikle montmorillonitin yanında, bentonitin yapısında feldispat, biotit, kaolenit, illit, proksen, zirkon, kristobalit ve kristal kuvars bulunmaktadır. Bentonite has özellikler; su ile tiksotropik (akışkanlığı hıza bağlı artan) jel formuna dönüşebilme, yüksek su adsorplama kapasitesi ve yüksek kation değişim kapasitesidir. Bentonitin temel kristal yapısı; iki tetrahedral silika yüzey arasında bulunan bir oktahedral alümina yüzeylerinden oluşmaktadır. Bu yüzeylerdeki atomlar genellikle oksijendir ve bu üç tabaka birbirleri üzerine oksijenlerle istiflenmiş haldedir. Bu bağların zayıf olmasından dolayı, su ve diğer polar moleküller bu yüzeylerin arasına girebilmektedir. Su adsorplama kapasitesi çok yüksek olan bentonit, adsorpladığı su ile kuru hacmini 12-15 kat kadar artırabilmektedir. Montmorillonitin genel formülü $(M^{+}.nH_2O)(Al_{z-y}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2$ olarak verilmektedir. Burada M: Na, K, Mg ya da Ca olabilmektedir [50].

5.1.1.2. Kaolen

Çin kili olarak da bilinen kaolen, farklı minerallerden meydana gelen bir kil karışımıdır. Ana maddesi kaolenitin (%85-95) yanında, kuvars, mika ve az miktarlarda feldispat, illit, montmorillonit, hematit, illemnit, anastes, zirkon, rutil vb içermektedir. Kaolenit, bir silika tetrahedral ve bir alümina oktahedral yüzeyden oluşmaktadır. Genellikle $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ olarak gösterilmektedir. Oktahedral yapının hidroksilleri, ardışık tetrahedral yüzeylerdeki oksijenlere bağlıdır. Kristal yapının yükü yoktur bu nedenle yüzeyler arasında hiçbir iyon bulunmamaktadır. Dış oktahedral yüzeyindeki OH gruplarından dolayı reaktif

halindedir. Adsorpladığı maddeleri bentonitin tersine kolayca bırakabilmektedir. Bu durum yüzey şekli ile açıklanmaktadır [50].

5.1.1.3. *Sepiyolit*

Sepiyolit, magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil mineralidir. Sepiyolit kimyasal formülü, $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_s(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$ 'dur. İçeriği genellikle SiO_2 ve MgO 'den oluşmaktadır [51].

5.1.2. Hayvan gübreleri

Hayvan gübreleri, doğal hayvan dışkılarını kapsamaktadır. Hayvan gübrelerinin tamamı organik olduğundan mikroorganizmalar için çok iyi bir gelişme ortamı sağlamaktadır. Su tutma kapasitesi, besleyici ve mineral içeriği, kation değişim kapasitesi oldukça yüksektir. Özellikle tavuk gübresinde azot ve fosfor miktarı çok yüksektir. Tavuk gübresinin içeriği tabloda görülmektedir [52].

Çizelge 5.3 *Tavuk gübresi içeriği*

| İçerik | Konsantrasyon (%) |
|--------|-------------------|
| N | 2 |
| P | 1,91 |
| K | 1,88 |
| Ca | 3,42 |
| Mg | 0,52 |
| Fe | 0,13 |

Kaynak: [52]

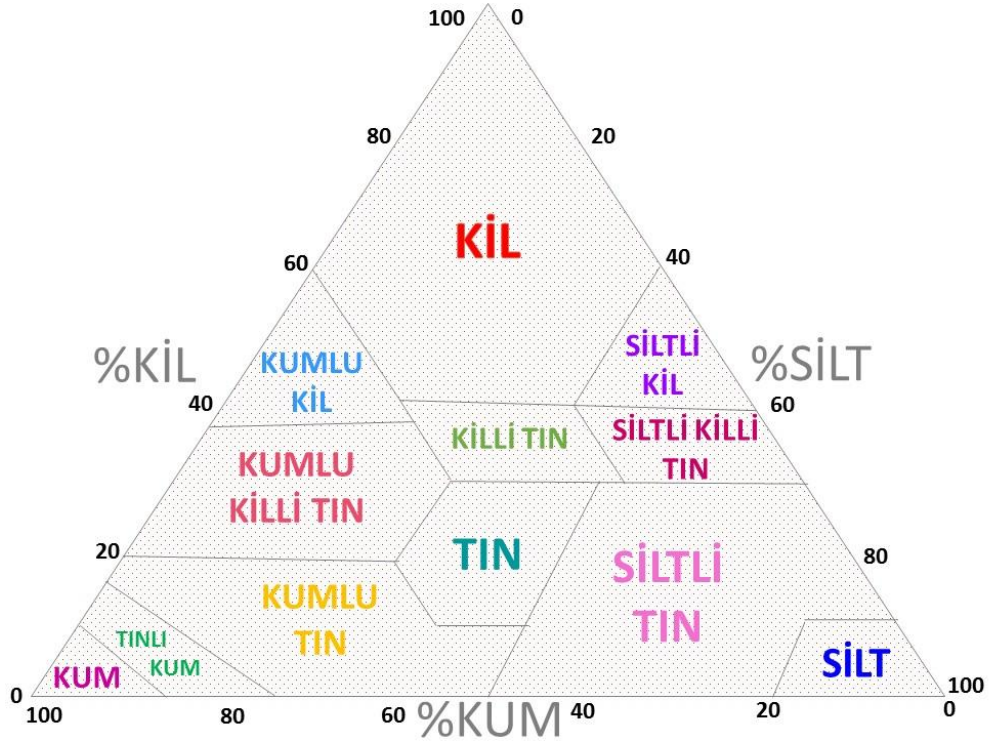
Hayvan gübrelerinin doğrudan toprağa uygulanması birçok dezavantaja sahiptir. Bunlar; bazı patojenlerden dolayı çevre kirliliğine neden olması, amonyak emisyonları, toprakta nitrat kirliliği, su yüzeyinde çözülmüş fosfor kirliliğidir. Bu nedenle biyokütle veya biyocharla kompleksleri elde edilerek uygulanması daha yararlıdır. Hayvan gübrelerinin biyochar ile karıştırılarak torrefaksiyonu yapılması ile besleyici kaybı önlenmiş olmaktadır [45].

6. TOPRAK VE ÖZELLİKLERİ

Toprağın teksür, pH, katyon değişim kapasitesi ve su tutma kapasitesi gibi biyocharın etki edebileceği özellikleri bu bölümde açıklanmıştır.

6.1. Toprak Tekstürü

Toprak tekstürü, toprağı oluşturan mineral parçacıklarının büyüklükleri ya da hacmi olarak tanımlanmaktadır. Toprağın tekstüründe, ince çakıl (çapı 2-1 mm), kaba kum (1-0,5 mm), kum (0,5-0,25 mm), ince kum (0,25-0,1 mm), çok ince kum (0,1-0,005 mm), silt/mil (0,05-0,02 mm) ve kil (0,02 mm'den küçük) bulunur [80]. Toprak tekstürü; killi, kumlu kil, siltli kil, killi tınlı, siltli killi tınlı, kumlu killi tınlı, tınlı, siltli tınlı, silt, kumlu tınlı, tınlı kum ve kumlu olarak sınıflandırılmaktadır. Toprak tekstürü, toprağın kullanımında oldukça yol gösterici bir özellik olarak; tarla kullanım potansiyeli, besleyici tutma kapasitesi, su tutma kapasitesi, kireç gekeşimi gibi konularda bilgi vermektedir. İdeal bir toprakta kum, silt (mil) ve kil oranı birbirine eşittir. Toprak tekstürü bünye üçgen analizi ile belirlenmektedir. Bunun için Şekil 6.1'de görülen üçgen grafik kullanılmaktadır [53].



Şekil 6.1. Toprak tekstür analizi üçgen grafiği

6.2. Toprağın pH'sı

Toprağın pH'sı bitki büyümesi, besleyici alımı, elementel toksiklik ve mikrobiyal aktifliği büyük oranda etkilediği için önemli bir özelliktir. Her bitkinin optimal gelişimi için pH değeri farklıdır. Ancak bitki besin maddelerinin çoğu optimum pH 6,5-8,5 arasında alınabilmektedir. Her bitkinin ihtiyaç duyduğu besin maddeleri değişebileceğinden optimum pH değeri de buna göre değişmektedir. Toprak pH aralığı ise genellikle 4-10 arasında değişmektedir [53].

6.3. Toprağın Katyon Değişim Kapasitesi

Organik madde ve kil parçacıklarının yüzeyi negatif yüklüdür ve pozitif yüklü (katyon) bitki besleyicilerinin tutulmasını sağlamaktadırlar. Katyonların toprak mineral parçacıkları ya da organik maddesiyle toprak sızıntı suyundan alımı ve uzaklaştırılması prosesi katyon değişimi olarak tanımlanmaktadır. Toprağın katyon değişim kapasitesi (KDK) spesifik bir pH değerinde toprağın toplam adsorplayabildiği yerdeğiştirebilir katyon miktarı olarak ifade edilmektedir. Katyon değişimi, toprak verimliliği çalışmalarında oldukça önemli olan geri dönüşümlü kimyasal reaksiyonlardır. Topraktaki yerdeğiştirebilir en önemli katyonlar; kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum, hidrojen ve alüminyumdur. Toprağın katyon değişim kapasitesi tekstürüne göre değişim göstermektedir. Literatürdeki sınıflandırma Çizelge 6.1'de verilmiştir [53].

Çizelge 6.1. *Toprak tekstürlerine göre katyon değişim kapasiteleri*

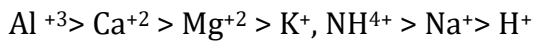
| Toprak tekstürü | Kumlu | Kumlu balçık | Balçık-Siltli balçık | Killi balçık | Killi |
|-----------------|-----------|--------------|----------------------|--------------|-------|
| KDK (cmol/kg) | 1-5 | 5-10 | 5-15 | 15-30 | >30 |
| Sınıf | Çok Zayıf | Çok Zayıf | Zayıf | Orta | İyi |

Kaynak: [53]

Eğer toprak yüksek oranlarda katyon değişim kapasitesine sahipse bu durum toprağın kalsiyum, magnezyum, potasyum gibi katyonlarca doymuş olduğunu göstermektedir [53].

6.4. Yerdeğiştirebilir Katyon İçeriği

Yerdeğiştirebilir katyonlar, toprak koloidinin negatif yüzeyinde tutunmuş veya kil mineralleri yapısında sabit olan, toprak suyundaki katyonlarla yer değiştirebilen, çözünebilir mineral içeriği tanımlamaktadır. Toprağa su eklendiği zaman bu mineraller çözünebilir forma geçerek toprak suyuna taşınırlar. Ancak elektrokimyasal etkileşim dolayısıyla katyonların yüzeye olan yönelimi devam etmektedir. Böylece bitki için gerekli besleyici minerallerin devamlı olarak toprakta tutulması sağlanmaktadır. Bu pozitif yüklü yer değiştirebilir iyonlar, yerdeğiştirebilir katyonlar olarak tanımlanmaktadır. Yerdeğiştirebilir katyonlar, içerik miktarları ve dağılımları ile katyon değişim kapasitesini doğrudan etkilerler. Yerdeğiştirebilir katyonların önemi gerçekleştirdikleri fonksiyonel mekanizma ile açıklanabilir. Kolloid yapı üzerinde tutunan katyon, toprak suyundaki bir katyonla yerdeğiştirebilmektedir. Bitki böylece toprak suyuna hidrojen iyonu vererek suya geçen katyonunun emilimini sağlamaktadır. Diğer bir mekanizma ise toprak suyundaki hidrojen iyonunun, kolloid yapı üzerindeki katyonlarla yer değiştirebilmesidir. Katyonların adsorpsiyon gücü yk miktarlarına göre değişmektedir, aşağdaki eşitlik katyonlar arasındaki adsorpsiyon sırasını göstermektedir.



Bunun yanında bir katyonun zelti veya yapı içerisindeki konsantrasyonu da adsorplanma eğilimini değiştirmektedir. Yerdeğiştirebilir katyon içeriği doğrudan bu eğilimi sağlamaktadır. Eğer bir katyon toprak suyunda yüksek konsantrasyonlarda bulunuyorsa bitkiye geçme şansı ve adsorplanma eğilimi daha yüksektir [53].

6.5. Su Tutma Kapasitesi

Genellikle su, topraktaki mineral parçacıkların önce şişmesine sonra klmesine ve sonra da bağlı kalmasına neden olmaktadır. Su, topraktaki gözeneklerde, inorganik ve organik minerallerin yüzeylerinde tutunmaktadır. Su molekülü yk bakımından nötrdür. Ancak toplam yük dağılımı asimetriktir. Bu nedenle elektronların bulunduğu bölgelere göre su molekülünün bir kısmı pozitif yüklü iken bir kısmı negatif yüklü olabilmektedir. Ancak oksijen atomu daha büyük

ve daha yüksek pozitif yüke sahip olduğu için, bu elektronları etrafına çekerek büyük bir negatif yük oluşturmaktadır. Su molekülünün bu önemli özelliği iki temel sonuç doğurmaktadır. Birincisi birçok toprak minerali negatif yüklü olduğu için, su molekülü pozitif yüklü bölgesi ile bu minerallere tutunmaktadır. Bu çekime adhezif güç denir. İkincisi su moleküllerinin birbirlerine hidrojen bağları ile bağlanmasıdır. Bu tip bağlanmaya kohezyon denir ve su moleküllerinin kendilerini adhezyon suyuna bağlamasına neden olmaktadır. Bu kohezyon gücünden dolayı toprakta tutunan suya kohezyon suyu denilmektedir. Kohezyon/adhezyon güçleri toprak parçacıklarının yüzeyleri boyunca, belli kalınlıkta bir su filmi oluşturur. Bu nedenle yüzey alanı büyük olan topraklarda daha fazla su adsorplanmaktadır [53].

7. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR

Biyochar üstün özellikleri ile gösterdiği çevresel avantajları ile birçok araştırmacının ilgi alanına girmektedir. Bu bölümde yapılan çalışmaların bir kısmı özetlenmiştir.

Nik-Azar ve arkadaşları lignin ve mineral içeriğinin fazla oluşunun biyochar oluşumunu artırdığını belirtmişlerdir [54]. Meşe ağacı talaşından elde edilen biyocharlarla yapılan çalışmada biyocharın toprak kalitesine ve karbon tutmaya olan etkisi incelenmiştir. Yüksek karbon içeriği biyocharın birçok özelliği üzerinde geniş bir etkiye sahiptir. Sohi'ye göre biyocharın yüksek stabilitesinin biyocharın kimyasal yapısıdır. Elementel kompozisyonunun güçlü aromatiklik ve yüksek karbon içermesi stabilite özelliğini belirlemektedir [9]. Lehmann ve arkadaşları farklı fraksiyonlarda ve yapılarıdaki biyocharların toprağa gömüldükten sonra farklı zamanlarda bozulma göstereceğini belirtmişlerdir [14]. Downie ve arkadaşları farklı hammaddelerle elde ettikleri biyocharların porozite, yüzey alanı, parçacık boyutu, yoğunluk ve mekanik dayanıklılığının da farklı olduğunu çalışmalarında göstermişlerdir [55].

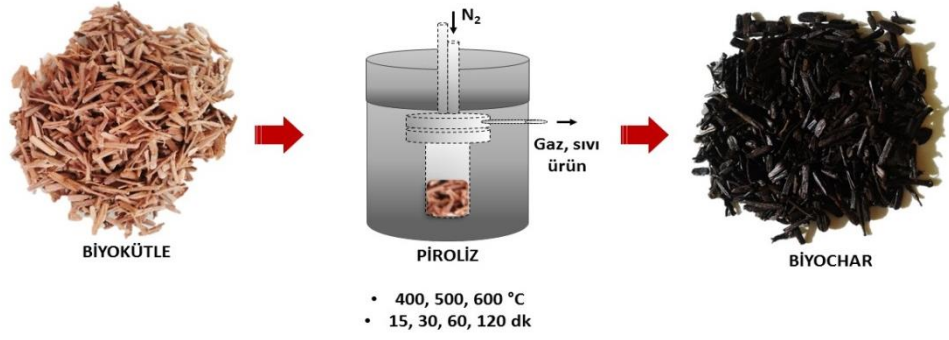
Literatür bilgilerine göre optimum biyochar içerikleri belli sınırlar içerisinde. Biyocharın toplam besleyici madde miktarı oldukça yüksektir, fakat asıl önemli olan biyocharın bitkiye uygun oranda besleyici madde içermesidir. Biyocharın bazı besleyici maddelerden çok fazla içermesi de bitki için problem yaratabilmektedir. Chan ve Xu biyocharın uygun besleyici madde aralıklarını belirlemiş olup; azot miktarının 1,8-56,4 g/kg, fosfor miktarının 2,7-480 g/kg, karbon miktarı 172-905 g/kg, potasyum miktarının ise 1-58 g/kg aralığında uygun olduğunu bildirmişlerdir. C/N oranı genellikle organik yapıların mineralleşmesi ve inorganik azotun ayrışmasını belirlemektedir. Chan ve Xu bu oranın 7-400 aralığında olması gerektiğini savunmuşlardır [56]. Fernandez ve arkadaşları meşe ağacı talaşından ürettikleri biyocharın içeriğini karbon miktarı 597 g/kg, toplam azot miktarı 4,1 g/kg, fosfor miktarı 2 g/kg, potasyum miktarını ise 9,1 g/kg olarak analiz etmişlerdir [57]. Sonuçlara göre meşe talaşından elde edilen biyochar azot, fosfor ve potasyum miktarı açısından geliştirmek gerekmektedir. Song ve Guo, tavuk gübresini 300-600°C arasındaki çeşitli sıcaklıklarda pirolize tabi tutmuşlardır. Çalışmada biyochara kül tayini, TOC, Karbon kararlılığı, pH,

elektriksel iletkenlik, su tutma kapasitesi, katyon değişim kapasitesi, BET yüzey alanı, yüzey asidik grupları analizleri yapılmıştır. Optimum piroliz sıcaklığı, biocharın tarımsal kullanımı için 300°C iken karbon tutundurma ve enerji üretimi için 500°C olarak bulunmuştur [58]. Uchimiya ve arkadaşları ise tavuk gübresini 350°C ve 700°C sıcaklıkta pirolize tabi tutmuş ve elde edilen biyochara pH, katyon değişim kapasitesi ve BET yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Bu çalışmada, biyocharın toprak düzenleyici özelliği topraktaki ağır metal iyonlarının (Cu, Ni, Cd) tutulmasıyla kanıtlanmıştır [59]. Saarnio ve arkadaşları biyocharın azot emisyonları ve bitkinin azot alımına etkisini araştırmışlardır. Biyocharın toprağın nem miktarını artırarak solunumu artırdığını; verimliliği, azot içeriğini ve azot alımını artırarak azot oksit emisyonlarının salınımını düşürdüğünü gözlemlemişlerdir [60].

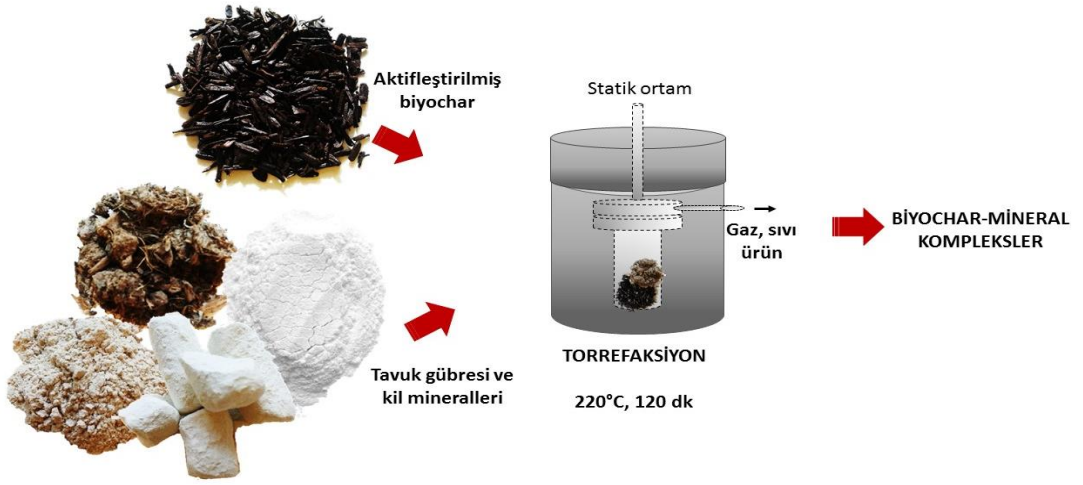
Murray ve arkadaşları kilin yapısında üst üste plakalar halinde silisyum tetrahedron ve alüminyum oktahedran bulunduğu ve bu iki plaka arasında geniş alana sahip iç yüzeylerin varlığından bahsetmişlerdir. İç ve dış yüzeyler negatif yüklü olduğu için, kil taneciklerinin katyonları tutma özelliğine sahip olduklarını açıklamışlardır. Ayrıca katyonların yanında dipolar yapıdaki su moleküllerinin de kil tarafından tutulduğunu belirtmişlerdir [61]. Yao ve arkadaşları biyochar-kil kompleksi oluşturmuş ve çevresel etkinliğini incelemişlerdir. Sonuç olarak kompleks ile adsorpsiyon kapasitesinde çok yüksek artış gözlemlemiş ve bu kompleksin toprak kalitesi ile karbon tutundurma özelliğini artırdığı saptanmıştır [62]. BMC, 300-600 °C aralığında üretilen yüksek mineral içerikli biyochara kil mineralleri ve diğer mineraller katılarak elde edilen, Terra Preta (kara toprak) benzeri bir malzemedir. 380 °C'de elde edilen biyochara kil ve organik madde (tavuk gübresi) ekleyerek 220 °C'de buhar ortamında ısıtan Blackwell ve ark. ürettikleri BMC'nin analizi sonucunda 12 g kg⁻¹ N, 28.3 g kg⁻¹ P, 8 g kg⁻¹ K, 6 g kg⁻¹ S, 16 g kg⁻¹ Al, 15 g kg⁻¹ Fe ve 269 g kg⁻¹ C içerdiği bulmuştur [39].

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

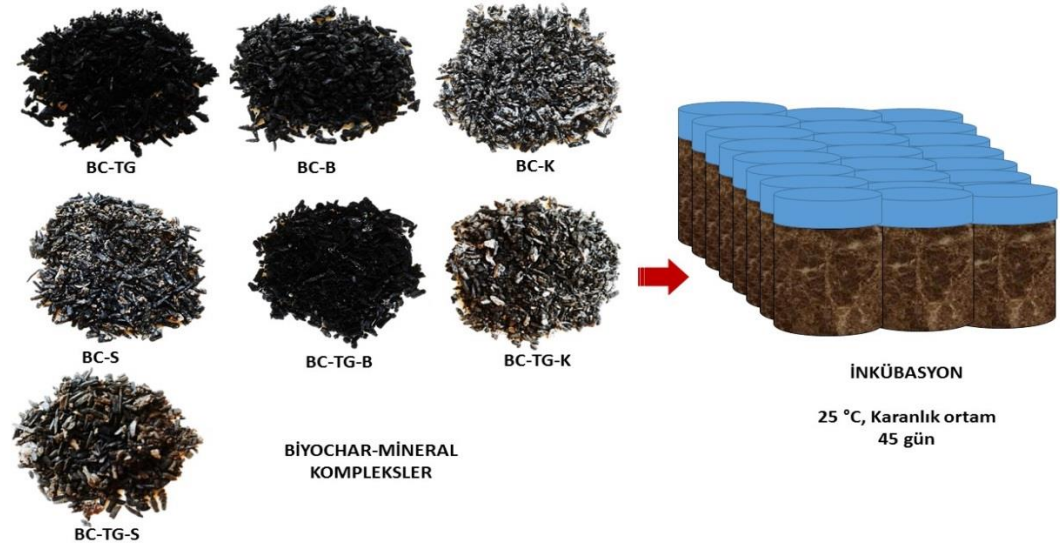
Biyokütle örneği olarak seçilen meşe ağacı talaşının nem, kül, uçucu madde içeriğini belirlemek için kısa analizleri, lignoselülozik olduğu bilinen hammaddenin selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktiflerini belirlemek amacıyla bileşen analizleri, elementel analizi, içerdiği besleyici minerallerin belirlenmesi amacıyla ICP ve XRF analizi, atomik kristal yapısının gözlemlenmesi için XRD analizi, SEM analizi ve yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek için FT-IR analizi yapılarak hammaddenin özellikleri belirlenmiştir. Hammaddenin özellikleri saptandıktan sonra farklı piroliz koşullarında yavaş piroliz deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen biyocharın kısa analizleri, pH, yığın yoğunluğu, gerçek yoğunluğu, elementel analizi, ICP ve XRF analizi, BET analizi, SEM, yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi, katyon değişim kapasitesinin belirlenmesi, PAH içeriği belirlenmesi, su tutma kapasitesinin belirlenmesi, karbon kararlılığı, XRD analizi ve FT-IR analizi yapılarak özellikleri belirlenmiştir. Kompleks madde üretimi için kullanılacak biyocharın optimum piroliz koşulları bu deney sonuçlarına göre seçilmiş, kullanılacak olan ek malzemelerin karakterizasyonu yapılmıştır. torrefaksiyon yöntemi ile üretilen BMK'lerin karakterizasyon ve inkübasyon çalışmaları yürütülmüştür. Çalışmanın deneysel akış diyagramı Şekil 8.1' de verilmiştir.



a)



b)



c)

Şekil 8.1. Deneysel akış diyagramı: a) Piroliz, b) Torrefaksiyon, c) İnkübasyon

8.1. Biyokütlenin Hazırlanması ve Ön Analizleri

Bu çalışmada hammadde olarak Bolu çevresinden temin edilen orman endüstrisi atığı olan kış meşesi (sapsız meşe) *Quercus petraea* talaşı seçilmiştir. Biyokütle örneği 105 °C etüvde kurumaya bırakıldıktan sonra Retsh-Vibra marka elek setinde altı farklı parçacık boyutu ($1,8 > D_p > 1,25$; $1,25 > D_p > 0,85$; $0,85 > D_p > 0,625$; $0,625 > D_p > 0,475$; $0,475 > D_p > 0,225$; $0,225 > D_p > 0,112$) elde etmek üzere elenmiş ve ortalama parçacık boyutu 1,65 mm olarak belirlenmiştir. Bu durumda deneysel çalışmalarda $1,8 > D_p > 1,25$ parçacık boyutu aralığı kullanılmıştır. Belirlenen parçacık aralığındaki hammaddeye Çizelge 8.1’de verilen analizler uygulanmıştır.

Çizelge 8.1. Hammaddeye uygulanan ön analizler

| Analiz | Kaynak |
|-------------------------|--------|
| Yığın yoğunluk | [63] |
| Nem Tayini | [64] |
| Kül Tayini | [65] |
| Uçucu Madde Tayini | [66] |
| Ekstraktif Madde Tayini | [67] |
| Hemiselüloz Tayini | [68] |
| Lignin Tayini | [68] |
| Selüloz Belirlenmesi | [68] |
| Yağ Analizi | [69] |

Hammaddenin yapısındaki temel elementler olan C, H, N ve O içeriği LECO marka elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir. Elementel analiz öncesinde hammadde örneği yaklaşık 0,05 g alınarak damla yöntemi ile hazırlanmıştır. İçerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR spektrumu; kristal yapısının incelenmesi için XRD spektrumu, mineral içeriğinin belirlenmesi için ICP-OES ve XRF analizleri gerçekleştirilmiştir.

8.2. BMK Üretiminde Kullanılan Malzemelerin Karakterizasyonu

Üretilen biyocharlara tavuk gübresi, bentonit, kaolen ve sepiyolit gibi malzemeler ilave edilerek kompleks maddeler oluşturulmuştur. Bu maddelerin nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizleri yapılmıştır. Kristal yapısı ve fonksiyonel gruplarının incelenmesi için XRD ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Mineral madde içeriklerinin belirlenmesi için XRF ve ICP-OES analizleri yapılmıştır.

8.3. Piroliz

Piroliz deneyleri 350 cm³ iç hacimli (70 mm iç çap) ve sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneyler süresince reaktör sıcaklığı fırının üst tarafından reaktörün içine yerleştirilen bir ısı-çift ile kontrol edilmiştir. Piroliz deneyleri 10 °C/dk ısıtma hızında 400, 500 ve 600 °C piroliz sıcaklığında, 15, 30, 60 ve 120 dk bekleme sürelerinde, 100 cm³/dk akış hızında azot gazı geçirilerek uygulanmıştır. Deneylerde, kontrol panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızına reaktör ayarlanmış, piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra belirlenen bekleme sürelerinde reaktör sıcaklığı sabit tutulmuştur. Daha sonra reaktör soğumaya bırakılmıştır. Katı ürün miktarı belirlenerek verim hesabı aşağıdaki eşitlikten (8.1) hesaplanmıştır. Elde edilen katı ürünler desikatörde saklanmıştır.

$$\text{Biyochar verimi (\%)} = \frac{\text{biyochar miktarı} - (\text{biyochar miktarı} \times \%nem)}{\text{biyokütle miktarı} - (1 - \%nem - \%kül)} \times 100 \quad (8.1)$$

8.4. Torrefaksiyon Deney Koşullarının Belirlenmesi

Kompleks oluşturma aşamasında uygulanacak torrefaksiyon yönteminin parametrelerinin belirlenmesi amacıyla tavuk gübresi hammadde olarak kullanılarak torrefaksiyon işlemi 220, 250 ve 270 °C sıcaklıklarda 120 dk bekleme süresinde, statik ortamda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tavuk gübresi charlarının torrefaksiyon sıcaklığı ile oluşabilecek azot kaybının araştırılması ve karbonlaşmanın belirlenmesi amacı ile karakterizasyonu elementel analiz, BET ve SEM analizleri ile yapılmış ve optimum torrefaksiyon sıcaklığı belirlenmiştir.

8.5. BMK Oluşturulması

Biyochar-mineral komplekslerin oluşturulmasında seçilen biyochar örneği 1 M fosforik asit ile 1:1 hacim oranında karıştırılarak 90 °C etüvde 1 saat bekletilmiştir. Aktivasyonu tamamlanan biyochardan fazla asit süzölmüş ve oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Aktifleştirilmiş biyochara Çizelge 8.2’de verilen oranlarda tavuk gübresi ve kil mineralleri eklenmiştir. Karışıma kütlece 3:1 (yağmur suyu : karışım) oranında sentetik yağmur suyu eklenmiş ve etüvde ortalama 2 gün kurutulmuştur. Kurutulan karışımın 220 °C de 120 dk bekleme süresinde torrefaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyochar-mineral kompleksler analiz edilmek üzere desikatörde bekletilmiştir.

Çizelge 8.2 *Kompleks oluşumunda kullanılan katkı maddeleri ve oranları*

| BMK | Katkı maddesi | Kütlece Oran |
|---------|----------------------------|--------------|
| BC-TG | Tavuk gübresi | 1:1 |
| BC-B | Bentonit | 1:1 |
| BC-K | Kaolen | 1:1 |
| BC-S | Sepiyolit | 1:1 |
| BC-TG-B | Tavuk gübresi ve bentonit | 1:1:1 |
| BC-TG-K | Tavuk gübresi ve kaolen | 1:1:1 |
| BC-TG-S | Tavuk gübresi ve sepiyolit | 1:1:1 |

8.6. Biyochar ve BMK Örneklerinin Karakterizasyonu

Farklı piroliz sıcaklıkları ve bekleme sürelerinde elde edilen biyochar örnekleri ile farklı oranlarda ek malzemelerle üretilmiş BMK örneklerine uygulanan analiz yöntemleri alt başlıklarda açıklanmıştır.

8.6.1. Kısa analiz ve elementel analiz

Biyochar ve hazırlanan BMK örneklerinin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon değerleri hammadde için uygulanan standartlara göre belirlenmiştir. Örneklerin elementel içeriği ise LECO elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

8.6.2. pH

Biyochar ve kompleksleri 0,1 M KCl ile hacimce 1:20 (örnek:çözelti) oranında hazırlanarak oda sıcaklığında 20 dk karıştırıldıktan sonra pH değerleri Sartorius PP-20 marka pH metre ile ölçülmüştür.

8.6.3. Gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk

Gerçek yoğunluk (ρ_s) ve gerçek hacim, Ultrapyc 1200 E marka He piknometresiyle belirlenmiştir. Yığın yoğunluğu ise ASTM E 873-82 yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır [63].

8.6.4. BET analizi

BET yüzey alanı (S_{BET}) ve yüzey özellikleri 77 K'de gerçekleştirilen N_2 adsorpsiyonu ile Quantachrome Autosorb analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Deney öncesinde örnekler 130 °C 'de degaz işlemi uygulanmıştır. Toplam gözenek hacmi (V_t), ortalama gözenek boyutu (D_{ap}), parçacık yoğunluğu ve porozite değerleri BET analizleri sonucunda elde edilmiştir. Örneklerin parçacık yoğunluğu (ρ_p), gerçek yoğunluk (ρ_s) ve toplam gözenek hacmi (V_t) sonuçları kullanılarak Eşitlik 8.2 ile hesaplanmıştır. Porozite (ϵ_p) ise parçacık yoğunluğu (ρ_p) ve gerçek yoğunluk (ρ_s) değerleri Eşitlik 8.3 ile hesaplanmıştır [70,71].

$$\rho_p = 1 / (V_t + 1 / \rho_s) \quad (8.2)$$

$$\epsilon_p = (\rho_p / \rho_s) \quad (8.3)$$

8.6.5. SEM analizi

Biyochar örneklerinin ve komplekslerinin yüzey yapısı SEM analizi ile gözlemlenmiştir. SEM analizi 15 kV'da Zeiss-SUPRA model SEM ile gerçekleştirilmiştir. Analizden önce örnekler altın-paladyum film ile kaplanmıştır.

8.6.6. Fonksiyonel yüzey gruplarının belirlenmesi

Örneklerin yüzeyinde fonksiyonel bazik gruplar (karbonatlar, oksitler, hidroksitler) ve asidik gruplar (inorganik: alümina ve silika; organik: Brønsted asitleri, humikler) bulunmaktadır ve bu yüzey grupları Boehm titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Asidik ve bazik yüzey fonksiyonel gruplarını nötralize etmek amacıyla, yaklaşık 1 g örneğe 50'şer mL, 0,05M NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ ve HCl çözeltileri eklenmiştir. Ağzı kapalı çözelti karışımları 25 °C'de 24 saat boyunca inkübatörde bekletilmiş ardından süzölmüştür. Süzüntüden alınan 10 mL örnek asidik gruplar için HCl; bazik gruplar için ise NaOH ile titre edilmiştir. Titrasyon sarfiyatından asidik ve bazik grupları $\mu\text{mol/g}$ cinsinden hesaplanmıştır [72].

8.6.7. XRD

Biyocharların atomik kristal yapısını belirlemek amacıyla X-ışını difraksiyon metodu kullanılmaktadır. Difraksiyon görüntüleri X-ışını kaynağı olarak bakır K α radyasyonu (30 kV, 40mA) kullanan Rigaku marka XRD analiz cihazında 2 θ açısında, 10-70° aralığında ve 2s/step hızında alınmıştır.

8.6.8. Besleyici madde içeriği

Toplam besleyici mineral içeriği ICP-OES kullanılarak ölçülmüştür. Örnekler analiz öncesinde 6 mL konsantre HNO₃, 2 mL H₂O₂ (%30), ve 0,4 mL konsantre HF ile 45 mL Teflon silindir kaplar içinde DIN 22022-2, DIN 22022-7, DIN EN ISO 17294-2 / DIN EN 1483 prosedürlerine göre mikrodalgada çözündürölmüştür [40]. Çözündürölmüş örnekler süzölerek, süzöntünün K, Ca, Mg, Na, Al ve Fe içeriği Perkin Elmer marka ICP-OES Optima 4300 DV cihazında belirlenmiştir.

8.6.9. Yerdeğiştirebilir katyonlar ve katyon değişim kapasitesi

Biyochar ve biyochar-mineral komplekslerin yerdeğiştirebilir katyonlarının belirlenmesi için örneklerden yaklaşık 1 g alınarak, 20 mL saf su ile 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözeltiler 0,45 μm süzgeç kağıdından süzölmüş ve Perkin Elmer marka ICP-OES Optima 4300 DV cihazı ile Ca⁺², Mg⁺², K⁺¹, Na⁺¹, Fe⁺² ve Al⁺³ katyonlarının suya geçişleri analiz edilmiştir. Örneklerin katyon değişim

kapasiteleri ise cmol/ kg biriminde yer değiştirebilir katyon miktarları kullanılarak hesaplanmıştır [73].

8.6.10. PAH riskinin belirlenmesi

Üretilen örneklerin PAH (Polisiklik aromatik hidrokarbonlar) içeriğinin belirlenmesi [102] kaynağında belirtilen yöntemle göre gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 1g katı örnek 50 µL surrogate standard karışım (asetonitril içinde 5 µg ml⁻¹acenaphthene-*d*₁₀, phenanthrene-*d*₁₀ and chrysene-*d*₁₂) ile selüloz ekstraksiyon kartuşa konularak, Kartuşlar ham pamuk ile kapatılıp Soxhlet ekstraktörüne yerleştirilmiştir. Soxhlet aparatlarının tamamı alüminyum folyo ile güneş işığından korunmak için kapatılmıştır. Ekstraksiyon 160 mL aseton/sikloheksan 1:1 çözeltilisi ile 4 döngü/saat hızında (reflux) 36 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonrasında, evaporatörde çözücü çözeltiliden uzaklaştırılmıştır. Sonrasında çözeltili, florosil ile temizlenmiş ve 10-50 µl hacime ulaşana kadar azot akışına tutulmuştur. Elde edilen çözeltili, hekzan ile 1 mL'ye tamamlanarak (DIN CEN/TS 16181) metoduna göre GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir [40].

8.6.11. Su tutma kapasitesi

Biyocharların, komplekslerin ve toprak örneğinin su tutma kapasitesilerinin belirlenmesi için yaklaşık 1 g örnek saf su ile Kontes cam kolonlar (2,5 cm i.. x 10 cm) içinde 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra karışımdan kalan suyun uzaklaştırılması için 0,7 bar'da vakumlanmıştır [58]. Suyun tamamen uzaklaştırılması için cam kolon kütle sabitlenene kadar 40 ± 2 ° C etüvde bekletilmiştir [40]. Katı tarafından tutulan su miktarı hesaplanarak, su tutma kapasitesi aşağıdaki eşitliğe göre belirlenmiştir.

$$\% \text{ Su tutma kapasitesi} = \frac{\text{Tutulan su (g)}}{\text{Katı (g)}} \times 100 \quad (8.4)$$

8.7. Toprak Karakterizasyonu

Toprak örneğinin bünye (nem, kum, silt, kil içeriği) ve mineral içeriği (Ca, Na, K, Mg, Al ve Fe) analizleri Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Eskişehir Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir.

8.8. İnkübasyon

Elde edilen biyochar-mineral kompleksleri ve biyochar (500 °C, 120 dk), inkübasyon deneylerinde kullanılmıştır. Toprakta uygulanacak kompleks ve biyocharlar, 10 g biyochar/ kg toprak oranında toprak ile 250 mL'lik beherlerde karıştırılmıştır. Toprağa karıştırılan maddenin su tutma kapasitesinin yaklaşık %50'si kadar ultra saf su eklenmiş ve beherler hava geçişi minimum olacak şekilde kapatılmıştır. Oda sıcaklığında ve karanlık ortamda inkübasyona alınan örneklerden 3., 15., 30., ve 45. günlerde 15'er g örnek alınarak 80 °C etüvde kurutulmuş ve analizler için desikatörde saklanmıştır. İnkübasyondan alınan bu toprak örneklerinin pH, su tutma kapasitesi, elementel içeriği ve besleyici mineral madde içeriği üzerindeki değişimler belirlenmiştir. pH ölçümü ve su tutma kapasitesi deneyleri için biyochar örneklerine uygulanan yöntemler kullanılmıştır. Azot içeriği LECO marka elementel analiz cihazı ile gözlemlenirken, mineral madde değişimleri Perkin Elmer marka ICP-OES Optima 4300 DV cihazı ile belirlenmiştir.

9. SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, şekiller ve çizelgeler halinde verilmiş ve literatürdeki veriler ile karşılaştırılmıştır.

9.1. Hammadde Ön Analizleri

Ortalama parçacık boyutundaki örneğin kısmi, elementel ve bileşen analiz sonuçları Çizelge 9.1'de verilmiştir. Hammaddenin yığın yoğunluğu 0,34 g/cm³ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 9.1. Meşe ağacı talaşı özellikleri

| Özellik | Değer | Özellik | Değer |
|---------------------------|-------|-----------------------------------|--------|
| Kısmi analiz (%) | | Elementel analiz (%) | |
| Nem | 8,06 | C | 46,59 |
| Kül ¹ | 0,99 | H | 6,42 |
| Uçucu madde ¹ | 78,52 | O ² | 46,55 |
| Sabit karbon ² | 12,43 | N | 0,42 |
| Bileşen analizi (%) | | Besleyici mineral içeriği (mg/kg) | |
| Selüloz ² | 39,25 | Ca | 3857,1 |
| Hemiselüloz | 26,70 | K | 1087,7 |
| Lignin | 24,38 | Mg | 202,9 |
| Ekstraktif madde | 8,61 | Na | 285,5 |
| Yağ | 0,50 | Fe | 251,8 |
| | | Al | 185,2 |

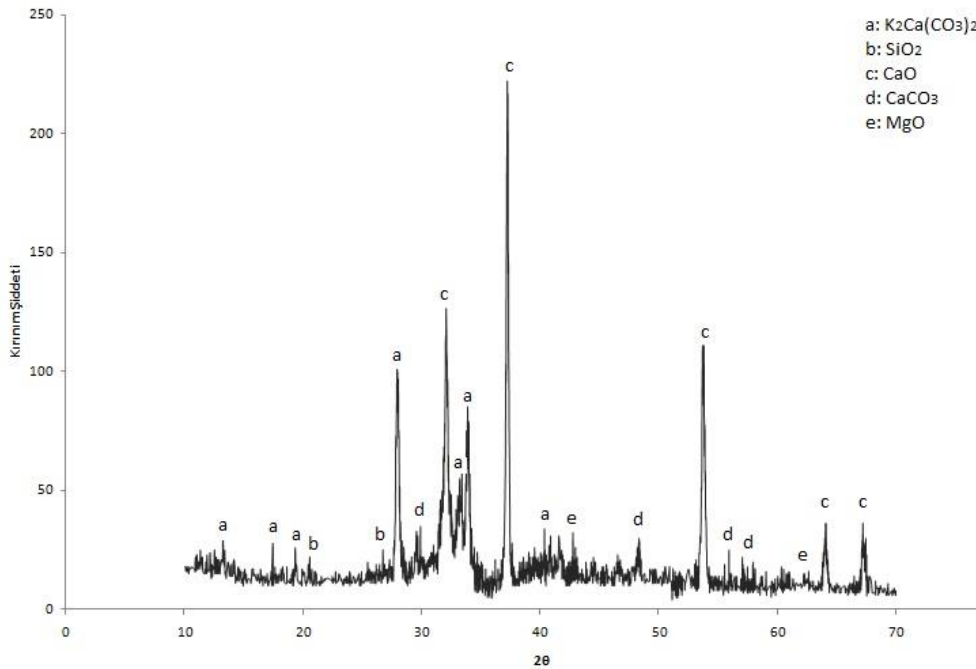
Meşe ağacı talaşının, kütlece %78,52'si uçucu maddeden oluşmaktadır. Literatürde meşe için uçucu madde miktarı %64,41, kül miktarı %5,78 olarak belirlenmiştir [74]. Ayrıca kullanılan biyokütlenin kül içeriğinin kütlece % 0,99 olması, yüksek miktarda organik içeriğe sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Yapılan elementel analize göre, biyokütle yüksek miktarda karbon (%46,59) ve oksijen (%46,55) içermektedir. Bileşen analizi sonuçlarına dayanarak, meşe ağacı talaşı biyokütlesinin odunsu yapısından dolayı, çoğunlukla selülozdan (%39,25)

¹ Kuru bazda hesaplanmıştır.

² Farktan hesaplanmıştır.

oluştugu gözlenmiştir. Literatüre göre biyokütle ortalama %40-60 selüloz, %20-40 hemiselüloz ve %10-25 lignin içermektedir. Akçağaç, kavak, kızıl akçağaç, okaliptüs, meşe, karakavak gibi sert odunsu yapılarda selüloz %39-54, hemiselüloz %14-37, lignin %17-30 oranında bulunmaktadır [75]. Hammaddeye uygulanan ICP analizi sonuçlarına bakıldığında hammaddenin temel besleyici mineral maddeler bakımında oldukça zengin bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu durum hammaddenin tarım uygulamaları için uygun bir hammadde olduğunu kanıtlamaktadır.

Hammaddenin XRD spektrumu Şekil 9.1.'de verilmiştir. Spektrumda $K_2Ca(CO_3)_2$ bileşeni $13,2^\circ$ - $19,3^\circ$ aralığında küçük pikler; $27,9^\circ$ ve $33,86^\circ$ de keskin pikler vermiştir. CaO bileşeni en şiddetli pikleri veren bileşen olarak $32,04^\circ$, $37,2^\circ$ ve $53,68^\circ$ de gözlemlenmiştir. Bunun yanında SiO_2 , $CaCO_3$ ve MgO bileşenlerini gösteren pikler ise spektrumdan (Şekil 9.1) okunmuştur. XRD spektrumunda da görüldüğü gibi hammadde inorganik bileşenleri ağırlıklı olarak Ca ve K elementlerinden oluşmaktadır.



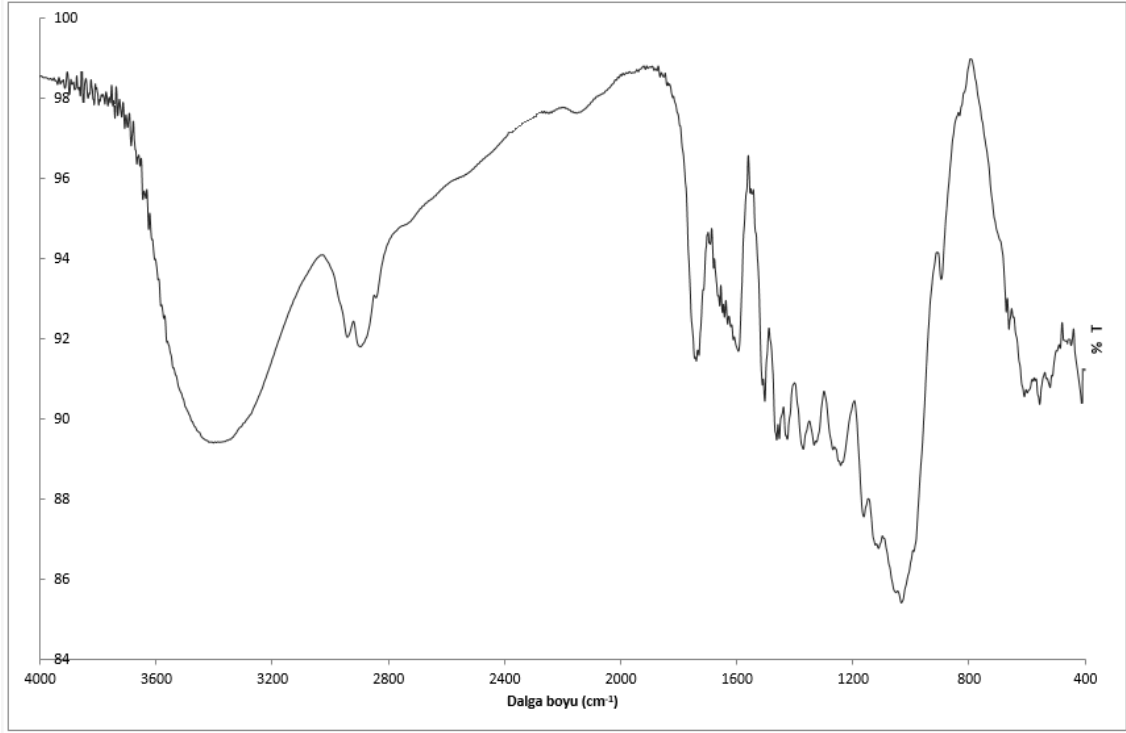
Şekil 9.1. Meşe ağacı talaşı XRD spektrumu

Hammaddenin inorganik bileşik analizi XRF ile belirlenmiştir. Çizelge 9.2’de XRF analizi sonucu gözlemlenen inorganik bileşiklerin kütlece yüzdeleri verilmiştir. Buna göre %4,18 Al₂O₃, %3,04 Na₂O, %2,91 Fe₂O₃ ve %0,92 P₂O₅ bileşenleri bulunmaktadır. Temel besleyici elementlerden biri olan fosfor miktarının ise %0,92 olduğu saptanmıştır.

Çizelge 9.2. *Meşe ağacı talaşı inorganik bileşik içeriği*

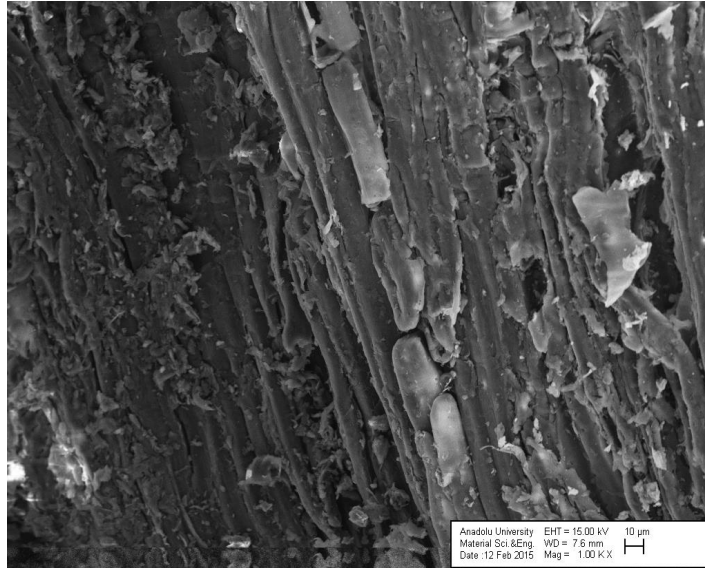
| İnorganik Bileşik | Kütlece % | İnorganik Bileşik | Kütlece % |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| SiO ₂ | 22,48 | TiO ₂ | 0,23 |
| CaO | 36,01 | MnO | 0,35 |
| K ₂ O | 26,12 | SO ₃ | 1,32 |
| Al ₂ O ₃ | 4,18 | CuO | 0,17 |
| Na ₂ O | 3,04 | ZnO | 0,14 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,91 | SrO | 0,15 |
| P ₂ O ₅ | 0,92 | Cr ₂ O ₃ | 0,06 |

Meşe ağacı talaşının FTIR spektrumu Şekil 3.2’de verilmiştir. FTIR spektrumunda lignoselülozik biyokütle örneği olan meşe ağacı talaşının içerdiği fonksiyonel gruplar görülmektedir. Spektrumda görüldüğü gibi 3400-3200 cm⁻¹’de gözlemlenen geniş ve şiddetli band O-H titreşimlerine aittir. Bu band biyokütlenin yapısında bulunan nem ile alkol ve fenollerin O-H geriliminden dolayı oluşmaktadır. 2950-2800 cm⁻¹’deki band alifatik C-H titreşimi ve metil (-CH₂-) grubunu belirtirken; 1600- 1750 cm⁻¹ aralığında görülen pikler ise hemiselüloz yapısındaki C=O titreşimlerinden oluşmaktadır. Bu titreşimler fonksiyonel karboksil gruplarına ait olabilir. 1600-1200 cm⁻¹’deki band selüloz yapısındaki C-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1020 cm⁻¹ civarındaki band C-O ve C-O-C bağlarının göstergesidir. 890 cm⁻¹ civarındaki şiddetli pik ise selüloz yapısındaki karbonatların β-glikozidik bağlarından ileri gelmektedir. Buna göre meşe biyokütlesi oksijenli fonksiyonel gruplar bakımından (-COO⁻, -COH, -OH ve CO₃⁻²) zengindir [74,76].



Şekil 9.2. Meşe ağacı talaşı FTIR spektrumu

Hammaddenin SEM görüntüsü Şekil 9.3' te verilmiştir. Buna göre hammaddenin yüzey yapısının gözeneksiz olduğu ve düz tabakalardan oluştuğu görülmektedir.



Şekil 9.3. Meşe ağacı talaşı SEM görüntüsü (1000x)

Hammaddenin içerdiği PAH bileşenleri içerikleri Çizelge 9.3’de verilmiştir. Bu bileşenler halka sayılarına veya molekül ağırlıklarına göre EPA (Environmental Protection Agency) tarafından üç gruba ayrılmıştır: (1) Beş ve altı halkalı yüksek molekül ağırlıklı bileşenler; (2) Dört halkalı bileşenler; (3) İki ve üç halkalı küçük molekül ağırlıklı bileşenler. Hammaddenin içerdiği olduğu PAH miktarı karbonizasyon sırasında PAH bileşeninde gerçekleşen değişimi belirlemek için analiz edilmiştir. Elde edilen verilere göre hammadde içerisinde çoğunluğu naftalin olmak üzere 3,33 mg/kg PAH bulunmaktadır. Bu değer literatüre göre oldukça düşük bir orandır ve EPA’nın belirlediği 12 mg/kg sınırının oldukça altındadır [40,76].

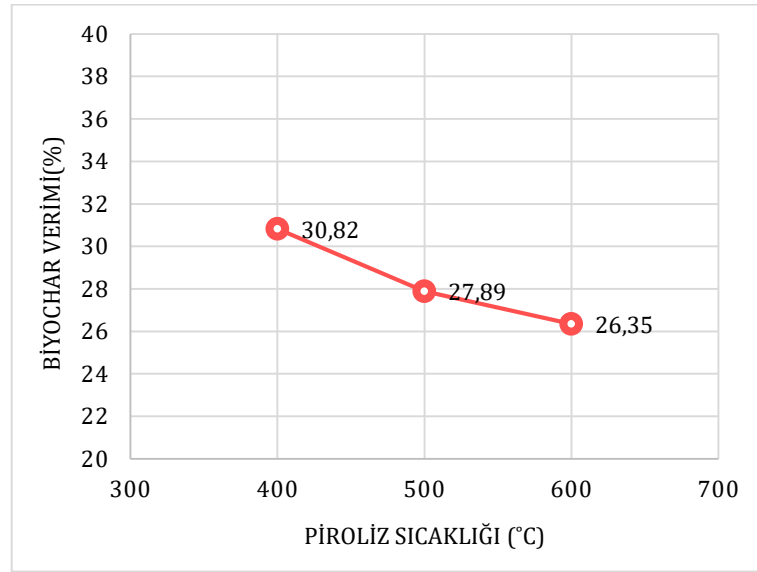
Çizelge 9.3. Meşe ağacı talaşı PAH içeriği

| PAH | Konsantrasyon (mg/kg) |
|-------------------------------|-----------------------|
| Naftalin | 0,2206 |
| Asenaftalin | 0,0238 |
| Asenaften | 0,0276 |
| Fluoren | 0,0316 |
| Fenantren | 0,0918 |
| Antrasen | 0,0185 |
| Fluoranten | 0,0393 |
| Pren | 0,0342 |
| Krisen | 0,0171 |
| Benzo[<i>a</i>]antrasen | 0,0137 |
| Benzo[<i>b</i>]fluoranten | 0,0287 |
| Benzo[<i>k</i>]fluoranten | 0,0145 |
| Benzo[<i>a</i>]pren | 0,0282 |
| Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pren | 0,0276 |
| Dibenzo[<i>a,h</i>]antrasen | 0,0140 |
| Benzo[<i>ghi</i>]perilen | 0,0064 |
| Toplam | 3,3310 |

9.2. Piroliz Deneyleri

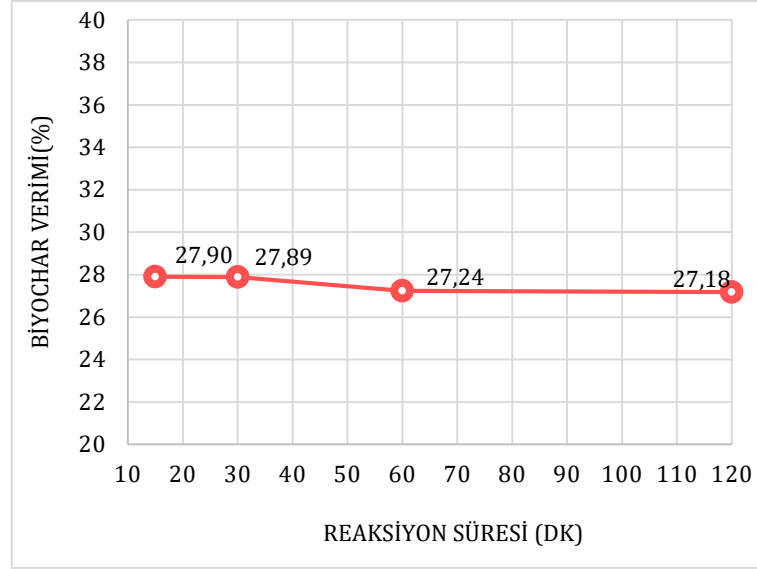
Farklı sıcaklık (400, 500, 600 °C) ve reaksiyon sürelerinde (15, 30, 60, 120 dk) yapılan piroliz deneyleri sonucunda elde edilen char (katı) verimlerinin piroliz

sıcaklığı ve bekleme süresine göre değişimleri Şekil 9.4 ve 9.5'te görülmektedir. Biyochar verimi artan piroliz sıcaklığı ile %30,82'den %26,35'e düşmüştür. Yüksek sıcaklığın etkisi ile O, H ve N içeren bileşenler gazlaşma reaksiyonları sonucunda biyochar yapısından uzaklaşmıştır. Böylece biyocharın kütlece verimi azalmıştır. Kütle kaybı düşük sıcaklıklarda yüksek sıcaklıklara oranla daha hızlıdır. Piroliz sıcaklığı 400 °C'den 500 °C'e yükselirken biyochar verimi %2,93 düşerken; 500 °C'den 600 °C'e yükselirken %1,54 kadar azalmıştır.



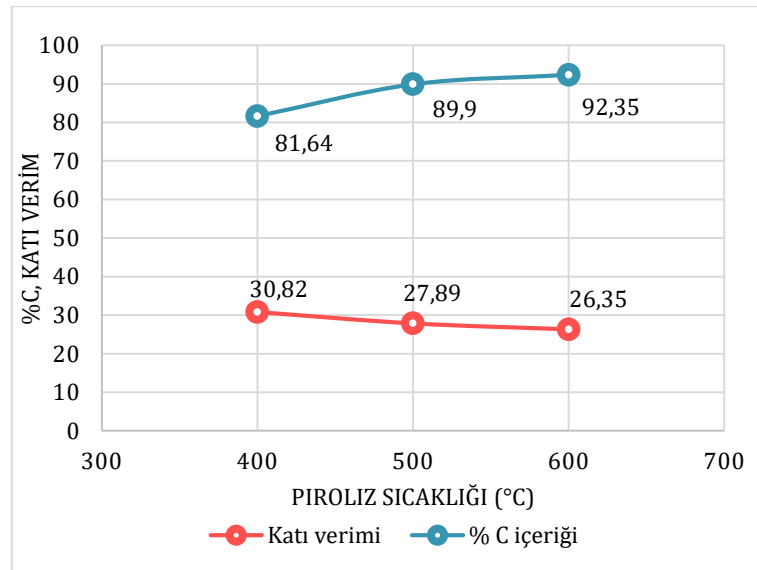
Şekil 9.4. Biyochar veriminin piroliz sıcaklığı ile değişimi

Bekleme süresinin artışı, Şekil 9.5'te görüleceği gibi biyochar veriminde oldukça az değişime neden olmuştur. Bekleme süresi arttıkça, katı yapıdan uçucuların uzaklaşması daha kolay olacağı için katı miktarında azalma gerçekleşmiştir.



Şekil 9.5. *Biyochar veriminin bekleme süresi ile değişimi*

Biyocharların karbon içeriğinin piroliz katı verimi ile ilişkisi Şekil 9.6' da verilmiştir. Sıcaklık arttıkça üretilen biyocharların verimi azalırken; % C içeriğinin arttığı görülmektedir. Bunun nedeni piroliz sıcaklığı arttıkça katı yapıdan uzaklaşan uçucu bileşenlerin çoğunlukla oksijen ve hidrojen atomu içeren bileşenler olmasıdır. Hidrojen ve oksijen içeriğinin azalması yüzde karbon içeriğini arttırmaktadır.



Şekil 9.6. *Katı veriminin % C içeriği ile ilişkisi*

9.3. Biyochar Karakterizasyonu

Biyocharın toprakta kullanım için uygunluğunun belirlenmesi amacıyla farklı koşullarda üretilen örnekler karakterize edilmiş ve analiz sonuçları alt başlıklarda verilmiştir.

9.3.1. Kısa analizler

Farklı piroliz şartlarında üretilen biyocharların nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içerikleri ASTM metotları doğrultusunda gerçekleştirilmiş olup, sonuçlar Çizelge 9.4'de verilmiştir. Piroliz sıcaklığı biyochar uçucu madde miktarını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Çizelge 9.4'de görüldüğü gibi sıcaklık artarken, uçucu madde miktarı %15,74' ten %5,14'e düşmüştür. Bekleme süresindeki artış da uçucu madde miktarlarında azalmaya neden olmuştur. Üretilen biyocharların kül miktarları artan sıcaklıkla birlikte az miktarda artarken; bekleme süresi ile az miktarda azalmıştır. Oksitler, sülfatlar ve fosfatlar gibi ısıl dayanıklılığı olan çeşitli minerallerin biyochar içindeki varlığı kül miktarının biyochar içinde genellikle sabit kalmasına neden olmuştur [77]. Biyokütle ve biyocharların kısa analizleri karşılaştırıldığında; biyokütle yapısının çoğunlukla uçucu maddeden, biyochar yapısının ise sabit karbondan oluştuğu görülmüştür.

Çizelge 9.4. *Biyochar kısa analizleri*

| (%) | Piroliz Sıcaklığı (t=30dk) | | | Bekleme süresi (T=500 °C) | | | |
|---------------------------|----------------------------|--------|--------|---------------------------|-------|-------|--------|
| | 400 °C | 500 °C | 600 °C | 15 dk | 30 dk | 60 dk | 120 dk |
| Nem | 5,23 | 5,17 | 5,01 | 5,14 | 5,17 | 4,36 | 4,35 |
| Kül ³ | 4,05 | 4,32 | 4,75 | 4,33 | 4,32 | 4,55 | 4,72 |
| Uçucu Madde ³ | 16,79 | 15,74 | 5,14 | 15,50 | 15,74 | 5,76 | 5,45 |
| Sabit karbon ⁴ | 73,93 | 74,77 | 85,01 | 75,03 | 74,77 | 85,33 | 85,5 |

³ Kuru bazda hesaplanmıştır.

⁴ Farktan hesaplanmıştır.

9.3.2. Elementel analiz

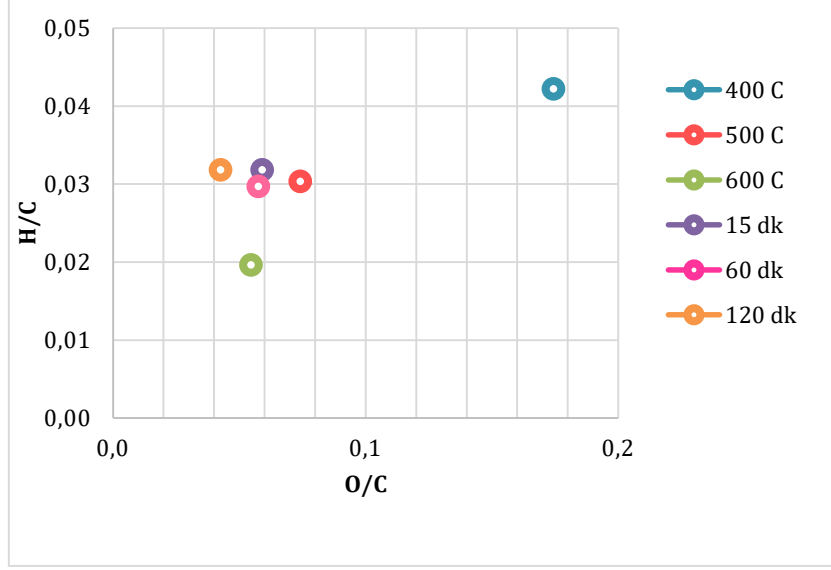
Biyocharların elementel içeriği, Çizelge 9.5' te verilmiştir. Elde edilen biyocharlar genellikle karbonca zengin bir yapıya sahiptir. En yüksek karbon içeriği, sıcaklık arttıkça H ve O içeriğinin azalması ile %92,35 olarak 600 °C sıcaklığında üretilen biyocharda görülmüştür. Ayrıca, sıcaklık 500 °C'de sabit tutularak bekleme süresi 30 dk'dan 120 dk'ya uzatıldığında da benzer karbon içeriğine ulaşılmıştır (%92,19). Bu durum sıcaklık ve bekleme süresi parametrelerinin her ikisinin de karbonizasyon üzerinde oldukça etkili olduklarını göstermiştir. O ve H içeren uçucuların katı yapısından artan sıcaklıkla beraber daha çok uzaklaşması düşük H/C oranlarına neden olmuştur. Böylece yüksek sıcaklıklarda ya da uzun reaksiyon sürelerinde daha aromatik yapıya sahip biyochar üretilmiştir. Bu durum elde edilen biyocharların toprakta daha uzun süre kararlı kalabileceğini göstermektedir [77].

Çizelge 9.5. *Biyochar elementel analizi*

| Element (%) | Piroliz Sıcaklığı (t=30 dk) | | | Bekleme süresi (T=500 °C) | | | |
|----------------------|-----------------------------|--------|--------|---------------------------|-------|-------|--------|
| | 400 °C | 500 °C | 600 °C | 15 dk | 30 dk | 60 dk | 120 dk |
| C | 81,64 | 89,9 | 92,35 | 89,0 | 89,9 | 91,08 | 92,19 |
| H | 3,44 | 2,73 | 1,81 | 2,42 | 2,73 | 2,71 | 2,93 |
| N | 0,67 | 0,69 | 0,79 | 0,64 | 0,69 | 0,97 | 0,94 |
| (O+Kül) ⁵ | 14,24 | 6,68 | 5,05 | 7,94 | 6,68 | 5,27 | 3,94 |

Biyocharlar için elde edilen van Krevelen diyagramı ise Şekil 9.7 'de verilmiştir. Elde edilen tüm biyocharlar H/C ve O/C oranları bakımından Çizelge 3.2'de belirtildiği gibi toprakta kullanım için uygundur.

⁵ Farktan hesaplanmıştır.



Şekil 9.7. *Biyochar için van-Krevelen diyagramı*

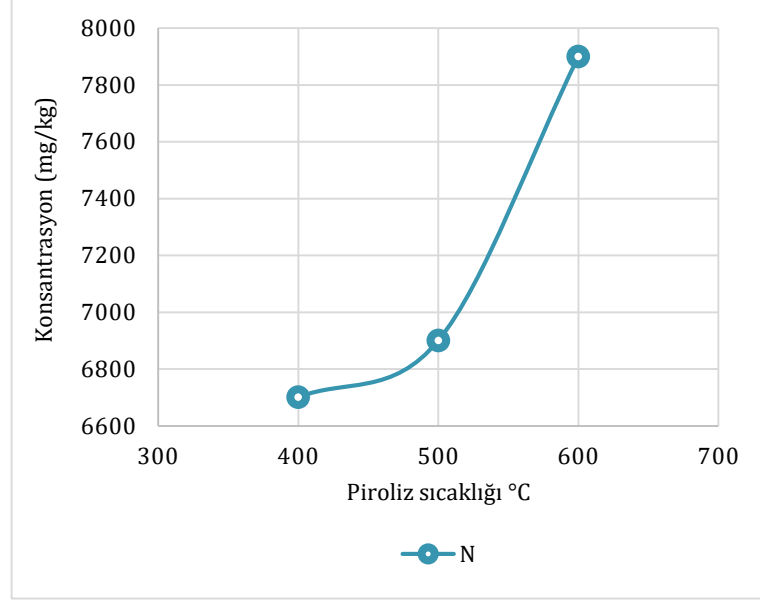
9.3.3. Besleyici mineral madde içeriğinin belirlenmesi

Biyochar örneklerinde N, K, Ca, Mg, Na, Fe ve Al gibi besleyici elementlerin piroliz sıcaklığı ve bekleme süresine göre değişimleri Çizelge 9.6' da verilmiştir. Yapılan çalışmalar artan sıcaklık ve bekleme süresi ile daha bazik ve daha yüksek kül içeriğine sahip biyocharların oluşmasının yüksek inorganik ve alkali içeriğine işaret ettiğini göstermektedir [77]. ICP sonuçlarına göre sıcaklık ve bekleme süresinin artması ile biyocharların inorganik madde (besleyici mineraller) içeriğinin arttığı görülmüştür. Bekleme süresi ve sıcaklık yaklaşık olarak benzer oranda artışa neden olmuştur. Artan bekleme süresi ile biyochar besleyici mineral içeriği artmıştır.

Çizelge 9.6. Biyochar besleyici mineral madde içeriği

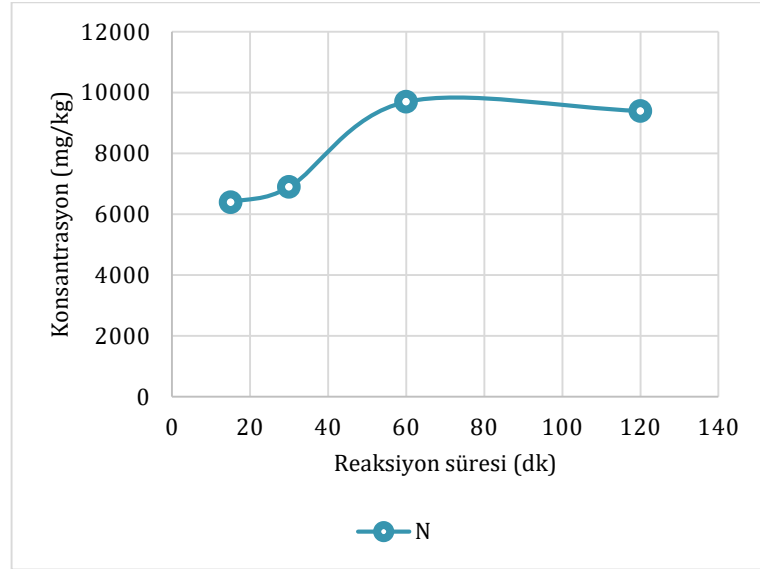
| Element (mg/kg) | Piroliz Sıcaklığı (t=30 dk) | | | Bekleme süresi (T=500 °C) | | | |
|-----------------|-----------------------------|---------|---------|---------------------------|---------|---------|---------|
| | 400 °C | 500 °C | 600 °C | 15 dk | 30 dk | 60 dk | 120 dk |
| Ca | 4643,6 | 5029,6 | 5755 | 4051,6 | 5029,6 | 5173,7 | 5745,1 |
| K | 4486,7 | 5034,7 | 5346,9 | 4216,5 | 5034,7 | 5020,8 | 5106,9 |
| Mg | 131,6 | 143,6 | 141,5 | 97,8 | 143,6 | 185,8 | 207,9 |
| Na | 271,8 | 349,5 | 284,4 | 248,7 | 349,5 | 266,5 | 481,4 |
| Fe | 147,8 | 168,8 | 179,8 | 131,5 | 168,8 | 154 | 508,2 |
| Al | 83,7 | 233,5 | 103,9 | 83,4 | 233,5 | 98,7 | 1097,4 |
| Toplam | 9765,2 | 10959,7 | 11811,5 | 8829,5 | 10959,7 | 10899,5 | 13146,9 |

Makro besleyicilerden olan azot içeriğinin piroliz sıcaklığına göre değişimi Şekil 9.8’ de görülmektedir. Azot içeriği sıcaklık arttıkça yükselmiştir. Bu durum hidrojen ve oksijen içeriğinde gerçekleşen önemli miktardaki azalmadan meydana gelmektedir. Biyocharın karbon ve azot içeriğinin piroliz sıcaklığı ile artması beklenmektedir. Çünkü bu elementler hidrojen ve oksijenin sistemden öncelikli olarak uzaklaşması sonucunda oluşan yapının bünyesinde bulunmaktadır. Sonuçlara göre azot miktarındaki değişim göz önüne alındığında, azot miktarının azalmadığı ve ısıtmaya karşı oldukça dirençli bir davranış gösterdiği görülmektedir. Böylece piroliz sıcaklığı artsa da C/N oranı genel olarak değişmemektedir. [78].



Şekil 9.8. *N içeriğinin piroliz sıcaklığı ile değişimi*

Şekil 9.9’ da bekleme süresi ile azot içeriğinin değişimi görülmektedir. Buna göre azot içeriği bekleme süresinin artması ile yükselmiştir. Bu durumun literatüre uygun olduğu belirlenmiştir [77].



Şekil 9.9. *N içeriğinin bekleme süresi ile değişimi*

Kompleks üretiminde kullanılmak üzere seçilen biyocharın içeriği XRF analizi ile incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 9.7’ de görülmektedir. XRF sonuçlarının, ICP ile elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Biyochardaki eser

miktardaki elementleri XRF sonuçlarından görmek mümkündür. ICP analizi ile tayin edilemeyen ve makro besleyicilerden biri olan fosforun düşük oranda (%0,69) biyochar içerisinde bulunduğu ve istenmeyen bir bileşen olan kükürt oranının düşük olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 9.7. *Biyochar inorganik içeriği (500 °C, 120dk)*

| İnorganik Bileşik | Kütlece% | İnorganik Bileşik | Kütlece% |
|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|
| SiO ₂ | 17,12 | MnO | 0,37 |
| MgO | 1,54 | SO ₃ | 0,99 |
| CaO | 34,24 | K ₂ O | 33,86 |
| Al ₂ O ₃ | 3,53 | Na ₂ O | 2,30 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,25 | SrO | 0,13 |
| P ₂ O ₅ | 0,69 | Cr ₂ O ₃ | 0,07 |
| TiO ₂ | 0,14 | Co ₂ O ₃ | 0,06 |

9.3.4. Yığın yoğunluk ve gerçek yoğunluk belirlenmesi

Farklı piroliz sıcaklığı ve reaksiyon sürelerinde üretilen biyocharın yığın yoğunluğu ve gerçek yoğunluk değerleri Çizelge 9.8' de verilmiştir. 600 °C 'de üretilen biyocharların gerçek ve yığın yoğunlukları, 400 °C'de üretilenlere göre daha yüksektir. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça gerçekleşen hacim kaybının kütle kaybindan daha büyük olmasıdır. Sonuç olarak piroliz sıcaklığı arttıkça üretilen biyocharların yığın yoğunluğu ve gerçek yoğunluk değerleri yükselmiştir. Bekleme süresinin yoğunluklar üzerinde etkisi olmamıştır.

Çizelge 9.8. *Biyochar yığın ve gerçek yoğunlukları*

| Analiz | Piroliz Sıcaklığı (t=30dk) | | | Bekleme süresi (T=500 °C) | | | |
|---|----------------------------|--------|--------|---------------------------|--------|--------|--------|
| | 400 °C | 500 °C | 600 °C | 15 dk | 30 dk | 60 dk | 120 dk |
| Yığın yoğunluk (gcm ⁻³) | 0,1926 | 0,1907 | 0,1954 | 0,1757 | 0,1907 | 0,2036 | 0,1935 |
| Gerçek yoğunluk ρ_s (gcm ⁻³) | 1,4301 | 1,5443 | 1,6069 | 1,6356 | 1,5443 | 1,6307 | 1,5647 |
| Gerçek hacim(cm ³) | 0,6293 | 0,5711 | 0,5663 | 0,4769 | 0,5711 | 0,4846 | 0,5241 |

9.3.5. pH belirlenmesi

Farklı piroliz koşullarında üretilen biyocharların pH değerleri Çizelge 9.9' da verilmiştir. Sıcaklık ve bekleme süresi arttıkça pH değerleri artmış ve daha bazik yapıda biyocharlar elde edilmiştir. Bu durum sıcaklık ve bekleme süresi arttıkça kül içeriğinin artmasına bağlıdır.

Çizelge 9.9. *Biyochar pH değerleri*

| | Piroliz Sıcaklığı (t=30dk) | | | Bekleme süresi (T=500 °C) | | | |
|-------------------|----------------------------|--------|--------|---------------------------|-------|-------|--------|
| | 400 °C | 500 °C | 600 °C | 15 dk | 30 dk | 60 dk | 120 dk |
| pH _{KCl} | 7,41 | 7,73 | 8,97 | 7,54 | 7,73 | 8,47 | 8,73 |

9.3.6. Yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi

Karboksilikler, laktonlar ve fenolikler gibi yüzey fonksiyonel grupları piroliz sırasında biyochar yüzeyinde değişim göstermektedir. Bu asidik ve bazik gruplar biyocharın sorpsiyon kapasitesini etkilemektedir [58]. Özellikle oksijenli gruplar su adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Çünkü adsorpsiyon mekanizması, biyochar yüzeyindeki oksijenli gruplar ile adsorplanacak moleküller (örneğin su) arasında hidrojen bağları oluşturularak gerçekleşmektedir [78]. Üretilen biyochar örneklerinin yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için Boehm titrasyonu yöntemi kullanılmıştır. Bazik ve asidik gruplar (karboksilik asitler, lakton gruplar

ve fenoller) Çizelge 9.10'da verilmiştir. Asidik fonksiyonel gruplar artan sıcaklıkla beraber azalma gösterirken; bazik gruplar artmıştır; ancak toplam oksijenli fonksiyonel gruplar azalmıştır. Bu durum pH'nın artmasına ancak CEC değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Sıcaklık arttıkça asidik fonksiyonel gruplar azalırken, bazik gruplar artmıştır. Piroliz bekleme süresi arttıkça yine toplam fonksiyonel gruplar azalmış, bazik gruplar artmıştır.

Çizelge 9.10. *Biyochar yüzey fonksiyonel grupları ($\mu\text{mol/kg}$)*

| Piroliz Sıcaklığı (t=30 dk) | Asidikler | Laktonlar | Karboksilikler | Fenoller | Bazikler | Toplam |
|--|-----------|-----------|----------------|----------|----------|--------|
| 400 °C | 784,1 | 392,0 | 198,1 | 194,0 | 1791,8 | 2575,9 |
| 500 °C | 299,6 | 18,9 | 124,3 | 156,4 | 2047,2 | 2346,8 |
| 600 °C | 174,8 | 21,3 | 111,1 | 42,4 | 2106,9 | 2281,7 |
| Bekleme süresi (T=500 °C) | Asidikler | Laktonlar | Karboksilikler | Fenoller | Bazikler | Toplam |
| 15 dk | 387,0 | 22,6 | 171,4 | 193,0 | 2019,7 | 2406,7 |
| 30 dk | 299,6 | 18,9 | 124,3 | 156,4 | 2047,2 | 2346,8 |
| 60 dk | 249,7 | 81,0 | 113,6 | 128,0 | 2103,2 | 2352,9 |
| 120 dk | 199,8 | 66,0 | 99,2 | 94,0 | 2139,1 | 2338,9 |

9.3.7. Yer değiştirebilir katyonların belirlenmesi

Biyocharın yer değiştirebilir katyon içeriğine dair elde edilen sonuçlar Çizelge 9.11' de verilmiştir. Buna göre potasyum, sodyum, alüminyum ve demir katyonlarının suya geçiş oranı artan piroliz sıcaklığı ve bekleme süresi ile artmıştır. Bu durum biyocharların mineral içerikleri ile doğru orantılıdır. Ancak 600 °C'de üretilen biyocharda kalsiyum ve magnezyumun suya geçişinde azalma saptanmıştır. Aynı durum 30 dk bekleme süresi üzerinde üretilen biyocharlarda da gözlemlenmiştir. Üretilen tüm biyocharlarda kalsiyum içeriği, potasyum içeriği ile benzer miktarlardayken; kalsiyum geçişi, potasyum geçişi kadar olmamıştır. Bu durum kalsiyum ve magnezyumun piroliz sırasında 500 °C' den yüksek

sıcaklıklarda veya 30 dk' dan uzun reaksiyon sürelerinde kristalleşerek daha az çözünebilir olan CaCO_3 ve $(\text{Ca,Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ gibi yapılara dönüştüğünü göstermektedir [73]. Bu nedenle 600 °C' de üretilen biyochar içerik olarak en yüksek kalsiyum ve magnezyumu içeriyor olsa da bu içeriğin büyük bir kısmının toprak için yararlı olamayacağı düşünülmektedir.

Çizelge 9.11. *Biyochar yer değiştirebilir katyon içeriği*

| Katyon (mg/kg) | Piroliz Sıcaklığı (t=30 dk) | | | Bekleme süresi (T=500 °C) | | | |
|------------------|-----------------------------|---------|---------|---------------------------|---------|---------|---------|
| | 400 °C | 500 °C | 600 °C | 15 dk | 30 dk | 60 dk | 120 dk |
| Ca ⁺² | 204,8 | 457,74 | 204,58 | 140,36 | 457,74 | 289,8 | 272,34 |
| K ⁺¹ | 4178,5 | 4166,67 | 4998,02 | 2257,16 | 4166,67 | 4500,75 | 4512,97 |
| Mg ⁺² | 10,74 | 40,4 | 91,96 | 5,8 | 40,4 | 38,04 | 35,54 |
| Na ⁺¹ | 78,26 | 126,98 | 137,48 | 99,98 | 126,98 | 158,16 | 191,16 |
| Fe ⁺² | 1,48 | 1,72 | 44,24 | 0 | 1,72 | 22,82 | 52,28 |
| Al ⁺³ | 20,66 | 21,14 | 25,32 | 16,5 | 21,14 | 20,52 | 30,56 |

9.3.8. Katyon değişim kapasitesinin belirlenmesi

Toprağın katyon değişim kapasitesi besleyici elementlerin bitkinin erişebileceği formda tutulmasını sağlamaktadır. Biyochar toprağın katyon değişim kapasitesini arttırarak, katyonik besleyici elementlerin adsorplanmasını desteklemektedir. Üretilen biyocharların katyon değişim kapasitesi değerleri Çizelge 9.12' de verilmiştir. En yüksek katyon değişim kapasitesi 600 °C' de üretilen biyochar'da 15,66 cmol/kg olarak belirlenmiştir.

Literatürde katyon değişim kapasitesi değerlerinin, oksijenli fonksiyonel grupların azalmasına bağlı olarak, artan sıcaklıkla genellikle düştüğü bildirilmiştir [79]. Ancak katyon değişim kapasitesi katı yüzeyde yer değiştirebilen katyon miktarıyla da doğrudan ilişkilidir [73]. Bu çalışmada ise farklı piroliz koşullarında üretilen biyocharların katyon değişim kapasitesi, yer değiştirebilir katyon içeriğinin artması nedeniyle piroliz sıcaklığı ve bekleme süresi ile artmıştır [79]. En yüksek CEC değeri 600 °C sıcaklıkta üretilen ve yer değiştirebilen katyon içeriği yüksek olan biyochar'da 15,66 cmol/kg olarak gözlemlenmiştir. En düşük CEC değeri ise, karbonizasyon reaksiyonlarının tam olarak gerçekleşmemesi

nedeniyle yer değiştirebilen katyon içeriği az olan 15 dk piroliz bekleme suresinde elde edilen biyochar'da 7,16 cmol/kg olarak bulunmuştur.

Çizelge 9.12. *Biyochar katyon değişim kapasiteleri*

| Piroliz Sıcaklığı (t=30 dk) | Katyon değişim kapasitesi (cmol/kg) |
|------------------------------------|--|
| 400 °C | 12,40 |
| 500 °C | 14,10 |
| 600 °C | 15,66 |
| Bekleme suresi (T=500°C) | Katyon değişim kapasitesi (cmol/kg) |
| 15 dk | 7,16 |
| 30 dk | 14,10 |
| 60 dk | 14,30 |
| 120 dk | 14,59 |

9.3.9. Gözenek zelliklerinin belirlenmesi

Üretilen biyocharların gözenek özellikleri belirlenmiş ve izelge 9.13' de verilmiştir. Piroliz sıcaklığı arttıka biyocharların BET yüzey alanlarında artış gözlemlenmiştir. Aynı şekilde toplam gözenek hacmi ve çapı da artmıştır. Parçacık yoğunluğu ise azalmıştır. En yüksek BET yüzey alanı 364,77 m²/g; toplam gözenek hacmi ise 0,1706 cm³g⁻¹ olarak 500 °C, 120 dk piroliz koşullarında üretilen biyochar'da görülmüştür. Literatürde belirtildiği gibi biyokütlenin pirolizi sırasında artan piroliz sıcaklığı ile uzaklaşan uçucu maddeler sonucunda makro ve mikro gözenekler oluşmaktadır [77]. Düşük sıcaklıklarda (400 °C) ve kısa reaksiyon sürelerinde (15 dk) uçucu maddelerin uzaklaşması azaldığı için mikro gözenek oluşumu gerçekleşmemiştir. Bu nedenle daha yüksek sıcaklıklarda mikro gözenek yapısı daha gelişmiş ve daha gözenekli biyocharlar üretilmiştir [80]. Ayrıca, bekleme suresi arttıka BET yüzey alanının arttığı tespit edilmiştir. Bu durum bekleme suresi arttıka katı yüzey üzerindeki reaksiyonların çoğalması ve uçucu maddelerinin uzaklaşmasının kolaylaşmasından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, orta derecedeki piroliz sıcaklıklarında (500-600 °C) bekleme suresinin piroliz sıcaklığına göre biyochar yüzey yapısı üzerinde daha etkili bir parametre olduğu belirlenmiştir. Literatürde 300 °C' de ve 10 dk bekleme suresinde yapılan piroliz

işleminde minimum BET yüzey alanı elde edilirken; yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon sürelerinde maksimum BET yüzey alanı elde edilmiştir. Ancak gözenek çapının sıcaklık ve bekleme süresi ile çok az bir değişim gösterdiği bildirilmiştir [77]. Yüksek yüzey alanı toprağın yapısını geliştirmesi ve su tutma kapasitesini arttırması nedeniyle tercih edilmektedir. Gözenek hacmi yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon sürelerinde artmaktadır. Bunun nedeni yüksek sıcaklık ve uzun bekleme süresinin komşu porlar arasındaki duvarlarını deforme ederek gözeneklerin genişlemesini ve böylece daha açık mikro gözenekler oluşturmasıdır [80].

Çizelge 9.13. *Biyochar gözenek özellikleri ve yüzey alanı*

| Piroliz Sıcaklığı (t=30 dk) | S_{BET} (m²g⁻¹) | V_t⁶ (cm³g⁻¹) | D_{av}⁷ (Å) | V_{mikro}⁸ (cm³g⁻¹) | S_{mikro}⁸ (cm³g⁻¹) | S_{eks}⁸ (cm³g⁻¹) |
|------------------------------------|--|---|---------------------------------------|---|---|---|
| 400 °C | 41,9 | 7,9x10 ⁻³ | 3,8 | 0 | 0 | 41,2 |
| 500 °C | 228,8 | 99,1 x10 ⁻³ | 8,7 | 3,5x10 ⁻³ | 65,5 | 163,4 |
| 600 °C | 244,8 | 111,9 x10 ⁻³ | 9,1 | 61,6x10 ⁻³ | 115,0 | 129,8 |
| Bekleme süresi (T=500 °C) | S_{BET} (m²g⁻¹) | V_t⁶ (cm³g⁻¹) | D_{av}⁷ (Å) | V_{mikro}⁸ (cm³g⁻¹) | S_{mikro}⁸ (cm³g⁻¹) | S_{eks}⁸ (cm³g⁻¹) |
| 15 dk | 97,7 | 9,7x10 ⁻³ | 2,0 | 0 | 0 | 94,7 |
| 30 dk | 228,8 | 99,1x10 ⁻³ | 8,7 | 3,5x10 ⁻³ | 65,5 | 163,4 |
| 60 dk | 277,7 | 120,8 x10 ⁻³ | 8,7 | 44,3 x10 ⁻³ | 81,1 | 196,5 |
| 120 dk | 364,8 | 170,6 x10 ⁻³ | 9,4 | 111,0 x10 ⁻³ | 210,0 | 154,5 |

Gerçek yoğunluk değerlerinden hesaplanan parçacık yoğunluğu ve porozite değerleri Çizelge 9.14' de verilmiştir. Parçacık yoğunluğu artan piroliz sıcaklığı ve bekleme süresi ile birlikte azalmıştır. Porozite ise artan sıcaklık ve bekleme süresi ile artmıştır. Yüksek sıcaklıklarda ve yüksek reaksiyon sürelerinde daha gözenekli ancak; daha az yoğun biyocharlar üretilmiştir. Bu durum kütle kaybına neden olan

⁶ Toplam gözenek hacmi, göreceli basıncı 0,10'da tek noktali adsorpsiyondan elde edilmiştir.

⁷ Ortalama gözenek çapı, ($D_{av} = 4 V_t / S_{BET}$).

⁸ Mikro gözenek hacmi (V_{mikro}), mikro gözenek alanı (S_{mikro}) ve dış yüzey alanı (S_{eks}) t-plot mikro gözenek (de Boer) analizinden elde edilmiştir.

piroliz reaksiyonlarının sıcaklık ve bekleme süresi ile doğru orantılı olarak artmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 9.14. *Biyochar parçacık yoğunluğu ve porozitesi*

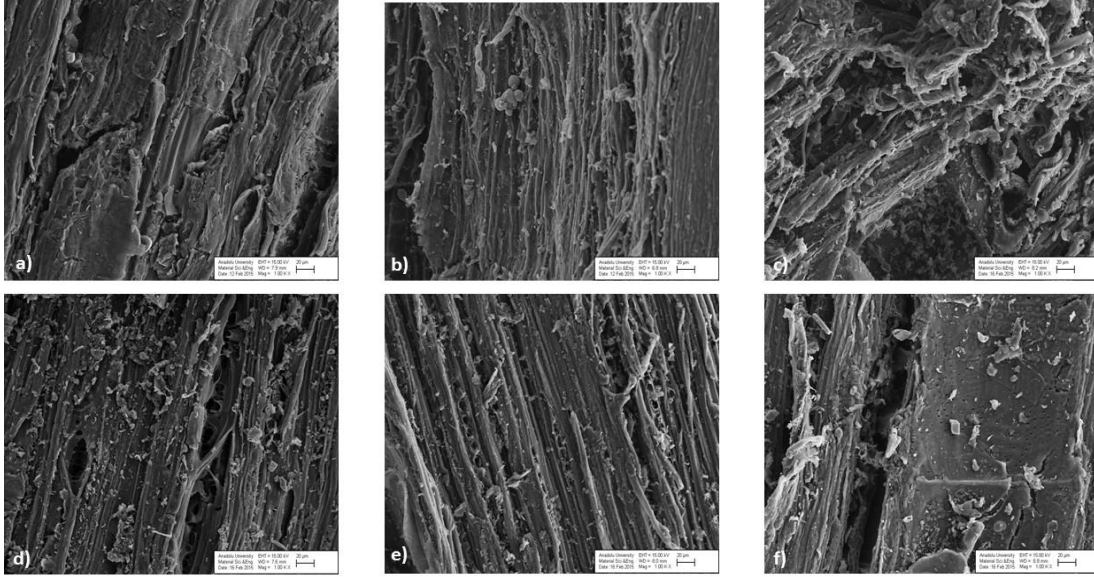
| Piroliz Sıcaklığı (t=30dk) | Parçacık yoğunluğu ρ_p (gcm⁻³)⁹ | Porozite ε_p¹⁰ |
|-----------------------------------|--|---|
| 400 °C | 1,414 | 0,011 |
| 500 °C | 1,339 | 0,133 |
| 600 °C | 1,362 | 0,152 |
| Bekleme süresi (T=500 °C) | Parçacık yoğunluğu ρ_p (gcm⁻³)⁹ | Porozite ε_p¹⁰ |
| 15 dk | 1,610 | 0,016 |
| 30 dk | 1,339 | 0,133 |
| 60 dk | 1,362 | 0,165 |
| 120 dk | 1,235 | 0,211 |

Üretilen biyocharların SEM görüntüleri alınmış ve Şekil 9.10' da verilmiştir. Daha önceki bölümde verilen biyokütle SEM görüntüsü ve üretilen biyocharların SEM görüntüleri karşılaştırıldığında büyük bir yüzey değişimi gerçekleştiği görülmektedir. Biyokütle gözeneksiz ve pürüzsüz bir yüzeye sahipken biyochar yüzeylerindeki mezo ve makro gözenekler açıkça görülmektedir. Biyochar örneklerinin yüzey ve gözenek yapısı farklı piroliz koşullarında üretildikleri için farklılık göstermektedir. Şekil 9.10.a' da 400 °C' de üretilen biyocharın SEM görüntüsüne bakıldığında genellikle yarı açıklıkta gözenekler görülmektedir. Bu durum düşük sıcaklıklarda katı yüzeyinden uzaklaşacak olan uçucu bileşenlerin tamamen uzaklaşmamasından kaynaklanmaktadır. 500 °C' de 30 dk bekleme süresinde üretilen biyocharın düzenli bir gözenek yapısı oluşturmaya başladığı, ancak yüzeyde halen yarı açıklıkta gözenekler var olduğu Şekil 9.10.b'de görülmektedir. Piroliz sıcaklığının artması ile gözenek ve yüzey yapısında daha karmaşık bir görünüm elde edilmiştir (Şekil 9.10.c). Bu durum gözenek yapısının bozulduğunu göstermektedir. Ancak yüzeydeki girinti ve çıkıntıların artması yüzey alanının büyümesine neden olmuştur. 15 dk bekleme süresinde üretilen biyocharda gözenek yapısının tam olarak oluşmadığı görülmektedir (Şekil 9.10.d).

⁹ Parçacık yoğunluğu (ρ_p), gerçek yoğunluk (ρ_s) ve toplam gözenek hacmin (V_t) değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. $\rho_p = 1/(V_t + 1/\rho_s)$ [81][82].

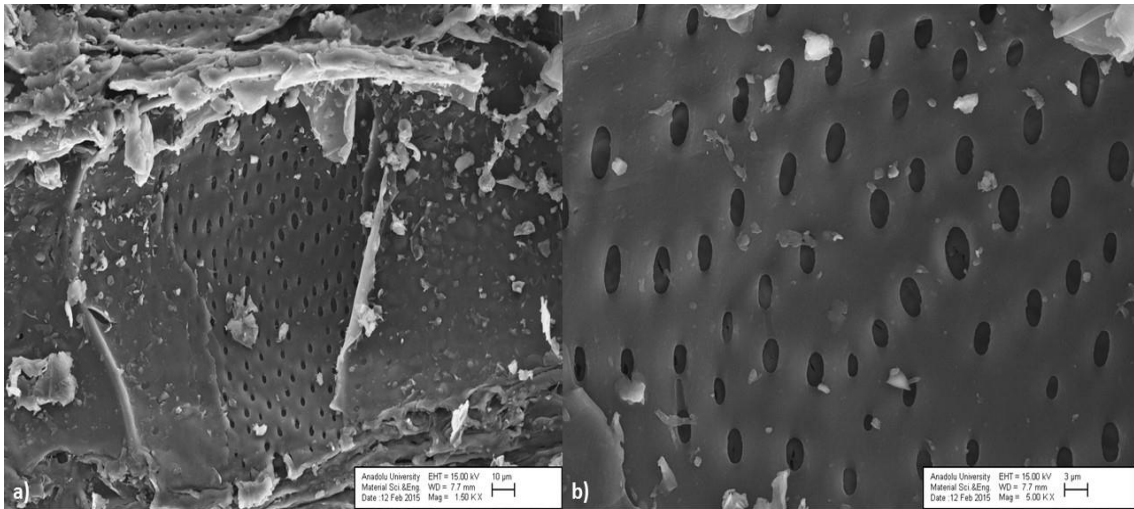
¹⁰ Porozite, $\varepsilon_p = 1 - (\rho_p/\rho_s)$ [81][82].

60 dk piroliz koşullarında üretilen biyocharın Şekil 9.10.e'de verilen SEM görüntüsünde sıralı gözenek oluşumu görülmektedir. Bekleme süresi uzadıkça gözenek yapısı düzenlenmiştir (Şekil 9.10.f).



Şekil 9.10. Farklı piroliz koşullarında üretilen biyocharların SEM görüntüleri:
a)400°C, b)500°C, c)600°C, d)15 dk, e)60 dk ve f)120 dk

120 dk piroliz koşullarında üretilen biyocharın 1500 ve 5000X büyütme ile çekilen SEM görüntüsünde düzgün ve sıralı gözenek yapısı dikkat çekmektedir (Şekil 9.11) ve ortalama gözenek çapı 7,06 μm 'dir.



Şekil 9.11. Biyochar SEM görüntüleri (500 °C, 120 dk):

a) 1000X ve b) 5000X

9.3.10. Su tutma kapasitesinin belirlenmesi

Yüzey fonksiyonel grupları, toplam gözenek hacmi, gözenek yapısı ve yüzey alanı gibi biyocharların su tutma kapasitesini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır [77]. Piroliz sıcaklığı ve bekleme süresi biyocharların yüzey özelliklerini etkileyen en önemli parametreler oldukları için su tutma kapasitesini de doğrudan etkilemişlerdir. Biyocharların belirlenen su tutma kapasiteleri Çizelge 9.15’de verilmiştir. Su tutma kapasiteleri piroliz sıcaklığı ile artmış ancak bekleme süresi ile düzenli bir artış göstermemiştir. En yüksek su tutma kapasitesi yüzey alanıyla da uyumlu olarak 600 °C de üretilen biyocharda gözlemlenmiştir.

Çizelge 9.15. *Biyochar su tutma kapasitesi*

| Piroliz Sıcaklığı (t=30 dk) | Su tutma kapasitesi (g/g) |
|-----------------------------|---------------------------|
| 400 °C | 1,16 |
| 500 °C | 1,35 |
| 600 °C | 1,49 |
| Bekleme Süresi (T=500 °C) | Su tutma kapasitesi (g/g) |
| 15 dk | 1,12 |
| 30 dk | 1,35 |
| 60 dk | 1,23 |
| 120 dk | 1,39 |

9.3.11. Karbon kararlılığının belirlenmesi

Üretilen biyocharların kararlılığı belirlenmiş ve Çizelge 9.16’ da sonuçları verilmiştir. Sıcaklık ve bekleme süresi artışı daha kararlı biyochar üretimini sağlamıştır. 400 °C piroliz sıcaklığında üretilen biyocharın toplam organik karbon (TOC) içeriği %74,42 iken bunun %92,46’sı kararlıdır. Toplam organik C içeriği sıcaklık ve bekleme süresi ile düzenli bir değişim göstermese de kararlı organik karbon miktarı hem piroliz sıcaklığı hem de bekleme süresi ile artmıştır. En yüksek kararlı karbon yüzdesi %99,26 değeri ile 600 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Bunun nedeni karbonizasyon derecesinin sıcaklık ile artması ve biyocharın yapısının grafitte dönüşmeye başlamasıdır [58].

Çizelge 9.16. Biyochar karbon kararlılığı

| Piroliz Sıcaklığı (t=30 dk) | % TOC (Toplam Organik C) | % C kararlılığı |
|-----------------------------|--------------------------|-----------------|
| 400 °C | 74,42 | 92,46 |
| 500 °C | 83,78 | 95,83 |
| 600 °C | 79,89 | 99,26 |

| Bekleme süresi (T=500 °C) | % TOC (Toplam Organik C) | % C kararlılığı |
|---------------------------|--------------------------|-----------------|
| 15 dk | 81,82 | 94,90 |
| 30 dk | 83,78 | 95,83 |
| 60 dk | 80,19 | 94,87 |
| 120 dk | 78,07 | 96,22 |

9.3.12. PAH riskinin belirlenmesi

500 °C ve 120 dk piroliz koşullarında üretilen biyocharın PAH içeriği Çizelge 9.17' de verilmiştir. Meşe hammaddesinin doğal olarak içerdiği PAH miktarı 3,33 µg/g iken piroliz sonrasında bu miktar 0,45 µg/g' e düşmüştür Bu durum karbonizasyon sırasında PAH bileşiklerinin yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. Uygulanan piroliz şartları PAH oluşumunu minimum düzeyde ve EPA tarafından belirlenen risk sınırının (12 µg/g) oldukça altında tutmuştur [40]. Üretilen biyochar, tarım ve orman alanlarında toprakta kullanım için oldukça uygundur.

Çizelge 9.17. Biyochar PAH içeriği

| PAH | Biyochar (500 °C, 120 dk) |
|-------------------------------|---------------------------|
| Naftalin | 0,1877 |
| Asenaftalin | 0,0108 |
| Asenaften | 0,0351 |
| Fluoren | 0,0135 |
| Fenantren | 0,0494 |
| Antrasen | 0,0128 |
| Fluoranten | 0,0302 |
| Pren | 0,0259 |
| Krisen | 0,0112 |
| Benzo[<i>a</i>]antrasen | 0,0103 |
| Benzo[<i>b</i>]fluoranten | 0,0091 |
| Benzo[<i>k</i>]fluoranten | 0,0094 |
| Benzo[<i>a</i>]pren | 0,0091 |
| Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pren | 0,0158 |
| Dibenzo[<i>a,h</i>]antrasen | 0,0159 |
| Benzo[<i>ghi</i>]perilen | 0,0051 |
| Toplam | 0,4513 |

9.4. BMK Üretimi için Kullanılan Malzemelerin Karakterizasyonu

Bu bölümde biyochar-mineral kompleks üretimi için kullanılan tavuk gübresi, bentonit, kaolen ve sepiyolit ilavelerinin kısa ve elementel analiz, XRD, FTIR, XRF analiz sonuçları verilmiştir.

9.4.1. Tavuk gübresinin karakterizasyonu

Tavuk gübresinin kısa analiz ve elementel analiz sonuçları Çizelge 9.18' de verilmiştir. Buna göre kül içeriği % 52,88 uçucu madde miktarı %12,68 olarak saptanmıştır. Kül içeriğinin meşe ağacı talaşına göre yüksek olması inorganik

biyeşen miktarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Tavuk gübresinin elementel analiz sonuçlarına göre %79,91 değerinde oksijen içeriği belirlenmiş ve azot içeriğinin meşe ağacı biyokütlesine göre yüksek olduğu saptanmıştır. Bu durum hayvansal biyokütle yapısından kaynaklanmaktadır. Tavuk gübresinin üretilecek olan BMK'lerin özellikle azot içeriğini arttıracadı düşünülmektedir.

Çizelge 9.18. *Tavuk gübresi kısa ve elementel analizleri*

| zellik | Kütlece % |
|----------------------------|------------------|
| Nem | 23,36 |
| Kül ¹¹ | 52,88 |
| Uçucu madde ¹¹ | 12,68 |
| Sabit karbon ¹² | 11,08 |
| C | 13,69 |
| H | 4,45 |
| O+kl ¹² | 79,91 |
| N | 1,95 |

Tavuk gübresinin besleyici element içeriği izelge 9.19'da verilmiştir. Özellikle Ca, Al ve Fe elementleri meşe biyokütlesine göre yapısında yüksek oranlarda (%6,16 Ca, %1,85 Al, %1,11 Fe) bulunduğu belirlenmiştir.

Çizelge 9.19. *Tavuk gübresi besleyici madde içeriği*

| Besleyici mineral | Konsantrasyon x 10³ (mg/kg) |
|--------------------------|---|
| Ca | 61,62 |
| K | 9,67 |
| Mg | 5,98 |
| Na | 3,78 |
| Fe | 11,14 |
| Al | 18,54 |
| Toplam | 110,73 |

¹¹Kuru bazda hesaplanmıştır.

¹²Farktan hesaplanmıştır.

Tavuk gübresinin inorganik içeriği ICP analizi dışında, XRF analizi ile de incelenmiştir. Çizelge 9.20’de tavuk gübresinin içerdiği inorganik elementler oksitleri halinde ve kül bazında verilmiştir. Kütlece en çok silisyum elementi içeren tavuk gübresinin önemli miktarda kalsiyum ve alüminyum içerdiği XRF analizi ile de desteklenmiştir. Bu oranların ICP sonuçları ile karşılaştırıldıklarında örtüşükleri görülmektedir. ICP-OES analizi ile belirlenemeyen silisyum, fosfor gibi toprak için önemli elementlerin tavuk gübresi içerisindeki oranları da XRF analizi ile saptanmıştır. Makro besleyicilerden biri olan fosforun % 5,51 oranında bulunması toprak verimliliği için oldukça önemlidir.

Çizelge 9.20. *Tavuk gübresi XRF analizi sonuçları*

| İnorganik Bileşik | Kütlece % | İnorganik Bileşik | Kütlece % |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| SiO ₂ | 49,76 | Fe ₂ O ₃ | 5,02 |
| CaO | 21,41 | P ₂ O ₅ | 5,51 |
| MgO | 2,90 | TiO ₂ | 0,56 |
| K ₂ O | 3,27 | MnO | 0,18 |
| Al ₂ O ₃ | 8,27 | SO ₃ | 1,38 |
| Na ₂ O | 1,63 | Cr ₂ O ₃ | 0,10 |

Tavuk gübresinin PAH içeriği Çizelge 9.21’de verilmiştir. Buna göre tavuk gübresinin PAH bakımından toprakta kullanımının uygun olduğunu görülmektedir [40].

Çizelge 9.21. Tavuk gübresi PAH içeriği

| PAH | Konsantrasyon (mg/kg) |
|-------------------------------|-----------------------|
| Naftalin | 0,0285 |
| Asenaftalin | 0,0408 |
| Asenaften | 0,0339 |
| Fluoren | 0,0377 |
| Fenantren | 0,1432 |
| Antrasen | 0,0623 |
| Fluoranten | 0,1733 |
| Pren | 0,1567 |
| Krisen | 0,0996 |
| Benzo[<i>a</i>]antrasen | 0,0849 |
| Benzo[<i>b</i>]fluoranten | 0,1033 |
| Benzo[<i>k</i>]fluoranten | 0,1027 |
| Benzo[<i>a</i>]pren | 0,1230 |
| Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pren | 0,2872 |
| Dibenzo[<i>a,h</i>]antrasen | 0,0335 |
| Benzo[<i>ghi</i>]perilen | 0,0558 |
| Toplam | 1,5664 |

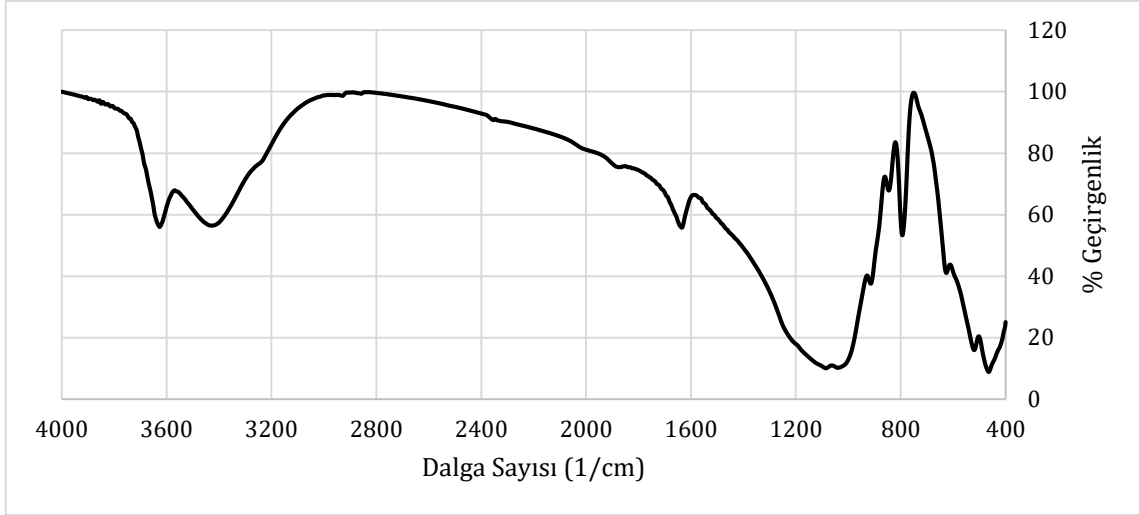
9.4.2. Kil minerallerinin karakterizasyonu

Kil minerallerinin içerik analizi XRF analizi ile yapılmış ve Çizelge 9.22'de ağırlıkça inorganik bileşik içerikleri verilmiştir. Sepiyolit kil mineralleri arasında en yüksek kalsiyum içeriğine (%5,41) sahiptir. Kalsiyum dışında büyük oranda Si ve Mg içermektedir. Bentonitin %64,92'si silisyum oksitten oluşmaktadır. Bunun yanında çoğunlukla alüminyum içermektedir. Kaolen büyük oranda silisyum ve alüminyumdan oluşmaktadır. Önemli sayılabilecek oranda potasyum (%2,45) içermektedir.

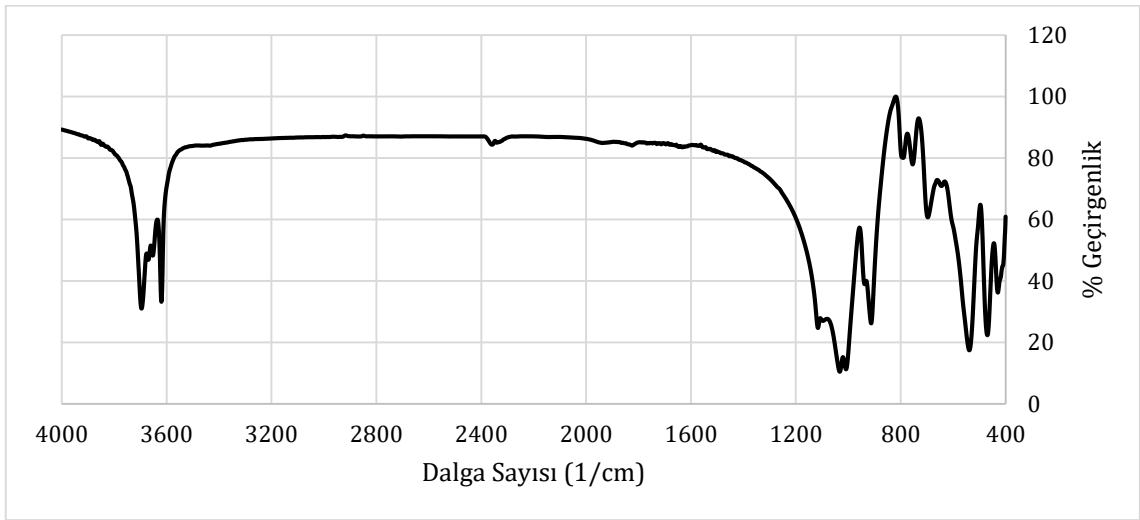
Çizelge 9.22. *Kil mineralleri XRF analizi sonuçları*

| İnorganik Bileşik (%) | Bentonit | Kaolen | Sepiyolit |
|--------------------------------|-----------------|---------------|------------------|
| SiO ₂ | 64,92 | 47,77 | 45,16 |
| MgO | 3,06 | 0,33 | 17,72 |
| CaO | 1,03 | 0,07 | 5,41 |
| Al ₂ O ₃ | 12,08 | 36,00 | 4,59 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,84 | 0,99 | 2,16 |
| P ₂ O ₅ | - | 0,08 | 0,02 |
| TiO ₂ | - | - | 0,26 |
| MnO | 0,04 | - | - |
| SO ₃ | - | - | 0,04 |
| K ₂ O | 0,87 | 2,45 | 0,48 |
| Diğer | 17,16 | 12,31 | 24,16 |

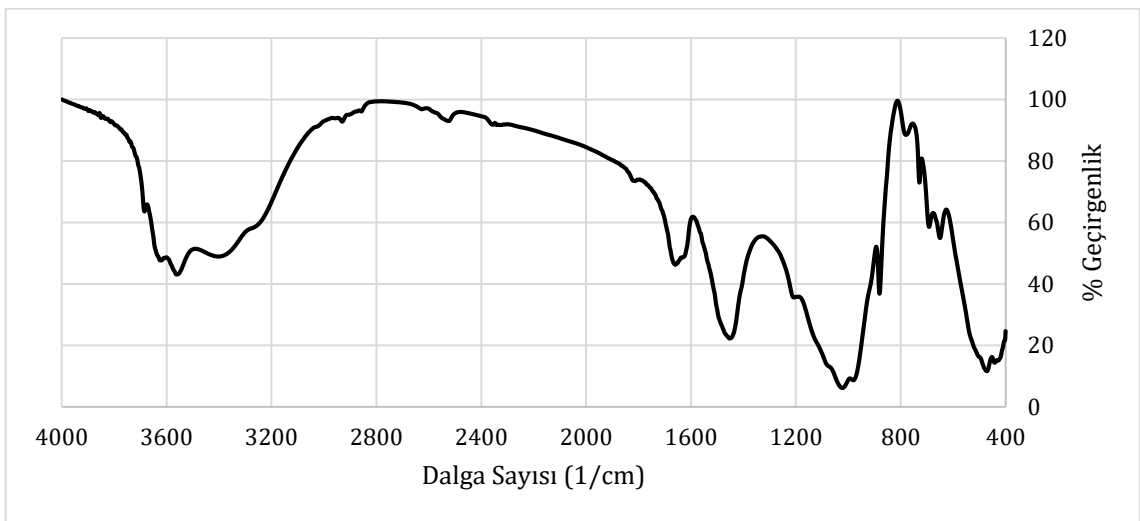
Kil minerallerinin FTIR spektrumları Şekil 9.12' de verilmiştir. 1600 cm⁻¹'deki pik Si-O-Si titreşimidir; bentonit ve sepiyolitte görülmektedir. 525 cm⁻¹ civarındaki titreşimler ise Si-O-Al yapısından kaynaklanmaktadır. Kaolende çok belirgin bir şekilde görülen 3700 cm⁻¹'deki pik Si-OH gerilimidir [83].



a)



b)

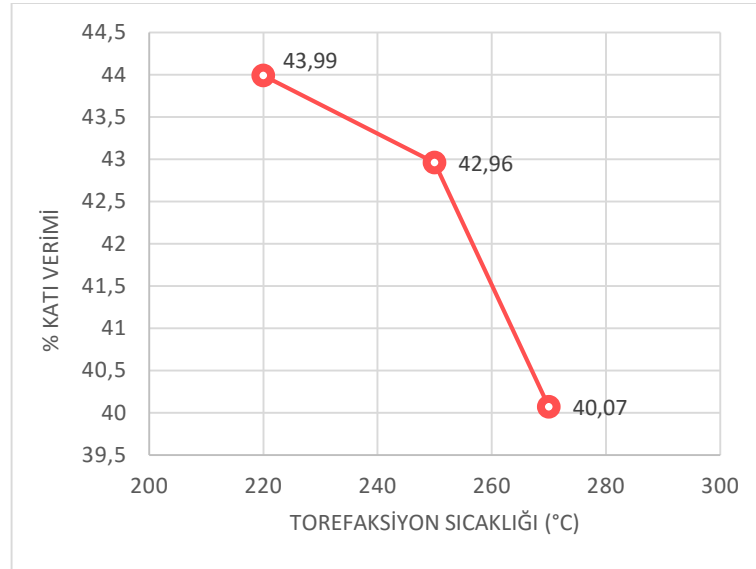


c)

Şekil 9.12. Kil mineralleri FTIR spektrumları a) Bentonit b) Kaolen c) Sepiyolit

9.5. Torrefaksiyon Deneyleri

Katı veriminin, artan torrefaksiyon sıcaklığı ile %40,07'e kadar düştüğü Şekil 9.13 'te görülmektedir. Bu durum katı yapıda gerçekleşen uçucu bileşen kaybından kaynaklanmaktadır.



Şekil 9.13. Torrefaksiyon sıcaklığının katı verimine etkisi

Tavuk gübresinin farklı torrefaksiyon sıcaklıklarında üretilen katı ürünlerin kısa analizleri Çizelge 9.23' te verilmiştir. Buna göre artan torrefaksiyon sıcaklığı ile kül miktarı artarken uçucu madde miktarı azalmıştır.

Çizelge 9.23. Tavuk gübresi katı ürünleri kısa analizleri

| Kısa analiz (%) | Torrefaksiyon Sıcaklığı (t= 120 dk) | | |
|----------------------------|-------------------------------------|--------|--------|
| | 220 °C | 250 °C | 270 °C |
| Nem | 3,89 | 3,83 | 3,70 |
| Kül ¹³ | 71,29 | 73,02 | 75,10 |
| Uçucu madde ¹³ | 6,07 | 5,49 | 5,41 |
| Sabit karbon ¹⁴ | 18,75 | 17,66 | 15,79 |

¹³ Kuru bazda hesaplanmıştır.

¹⁴ Farktan hesaplanmıştır.

Üretilen katı ürünlerin elementel analiz sonuçları Çizelge 9.24'te verilmiştir. Torrefaksiyon deneyleri sırasında en yüksek azot içeriği 220 °C sıcaklıkta elde edilen üründe saptanmıştır. Ancak torrefaksiyon sıcaklığı 250 °C sıcaklığa yükseldiğinde azot kaybının başladığı gözlemlenmiştir. Azotun 250 °C sıcaklıktan sonra oksijenli uçucu bileşenlerle beraber katı yapıyı terk etmeye başlamıştır. Torrefaksiyon sıcaklığı arttıkça azot kaybı azalan bir hızla devam etmiştir. Karbon miktarı en yüksek 220 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Termokimyasal dönüşüm süreçlerinde (piroliz, torrefaksiyon) artan sıcaklıkla birlikte azot içeriğinin değişimi hammadde cinsine göre değişmektedir. Literatürde tavuk gübresi gibi mineralce zengin biyokütlelerin külleşerek mineralce zengin biyochar yapısına dönüştüğü ve böylelikle karbon, azot yüzdesinin değiştiği belirtilmiştir [84].

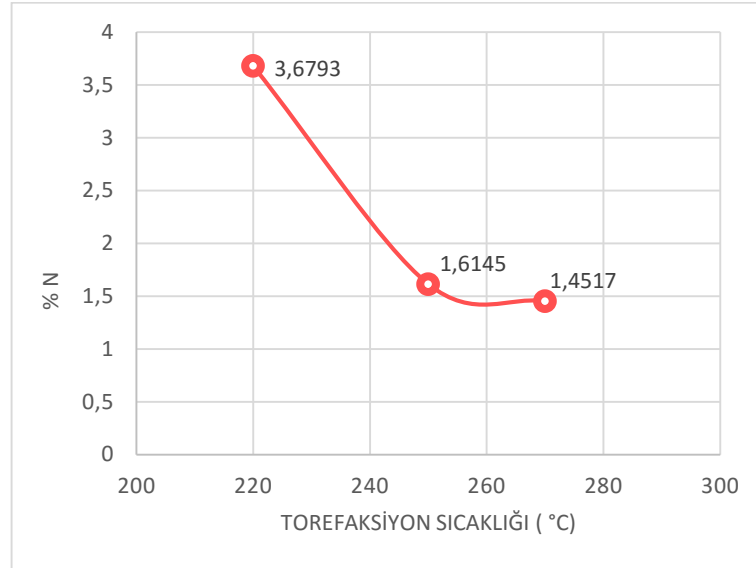
Çizelge 9.24. *Tavuk gübresi katı ürünleri elementel analizi*

| Elementel analiz (%) | Torrefaksiyon Sıcaklığı (t= 120 dk) | | |
|-----------------------|-------------------------------------|--------|--------|
| | 220 °C | 250 °C | 270 °C |
| C | 27,26 | 16,31 | 13,14 |
| H | 3,52 | 1,57 | 1,25 |
| (O+Kül) ¹⁵ | 65,54 | 80,51 | 84,16 |
| N | 3,68 | 1,61 | 1,45 |

Isıl işlem sırasında gerçekleşen azot kaybının en az seviyede olması istenmektedir. Çünkü tavuk gübresi, toprak için önemli makro besleyici elementler olan azot ve fosfor içermektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda ciddi oranlarda azot kaybı yaşandığı için piroliz yerine torrefaksiyon işlemi tercih edilmiştir. Lin ve ark., çalışmalarında tavuk gübresinin 400 °C ve 500 °C sıcaklıklarda yapılan piroliz çalışması sonucunda yaşanan azot kaybının %69' dan %76' ya çıktığı bildirilmiştir. Diğer yandan 500 °C gibi yüksek sıcaklıklarda suda çözünebilen fosfor miktarı kararlı bir faza geçmekte ve böylece yararlı fosfor oranı da azalmaktadır [45]. Elde edilen sonuçlara göre hem azot kaybını minimuma indirmek, hem de katı verimini yüksek tutmak amacıyla 220 °C sıcaklık torrefaksiyon için uygun görülmüştür. Bekleme süresi, biyochar üretim yönteminde olduğu gibi 120 dk

¹⁵Farktan hesaplanmıştır.

olarak seçilmiştir. Torrefaksiyon sıcaklığına bağlı gerçekleşen azot kaybı Şekil 9.14'te verilmiştir. Sıcaklık arttıkça azotun yapıdan uzaklaştığı görülmektedir.



Şekil 9.14. Torrefaksiyon sıcaklığı ile birlikte gerçekleşen % azot kaybı

Tavuk gübresi katı ürünü BET analizi sonuçları Çizelge 9.25'te verilmiştir. Torrefaksiyon işlemi sonrasında elde edilen katı ürünlerin gözenek yapısının gelişmemesi ve yüzey alanının küçük olması, torrefaksiyon işleminin çok düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda karbonizasyon gerçekleşmediği için katı yapıda gözenek oluşumu minimum düzeydedir.

Çizelge 9.25. Tavuk gübresi katı ürünleri BET analizi

| BET analiz | Torrefaksiyon Sıcaklığı (t=120 dk) | | |
|--|------------------------------------|--------|--------|
| | 220 °C | 250 °C | 270 °C |
| S_{BET} (m ² /g) | 3,13 | 2,70 | 3,72 |
| V_t (cm ³ /g)x10 ³ | 1,1 | 0,8 | 1,2 |

220 °C torrefaksiyon sıcaklığında üretilen tavuk gübresi katı ürünü besleyici madde içeriği Çizelge 9.26'da verilmiştir. Buna göre torrefaksiyon işlemi sonucunda beklenildiği gibi mineral kaybı oluşmamıştır. Makro ve mikro besleyiciler bakımından oldukça zengin karbonlu bir yapı elde edilmiştir.

Çizelge 9.26. Tavuk gübresi katı ürünü (220 °C) besleyici içeriği

| Besleyici mineral | Konsantrasyon x10 ³ (mg/kg) |
|-------------------|--|
| Ca | 77,23 |
| K | 11,92 |
| Mg | 6,73 |
| Na | 5,35 |
| Fe | 16,68 |
| Al | 23,11 |

Tavuk gübresi katı ürününün PAH riskinin belirlenmesi için yapılan analizler sonucunda PAH içeriği Çizelge 9.27’de verilmiştir. Toplam 0,64 mg/kg PAH içeren tavuk gübresi çarısı EPA nın belirlediği standartların oldukça altındadır.

Çizelge 9.27. Tavuk gübresi katı ürünü (220 °C) PAH içeriği

| PAH | Konsantrasyon (mg/kg) |
|-------------------------------|-----------------------|
| Naftalin | 0,1762 |
| Asenaftalin | 0,0129 |
| Asenaften | 0,0711 |
| Fluoren | 0,0228 |
| Fenantren | 0,0784 |
| Antrasen | 0,0250 |
| Fluoranten | 0,0460 |
| Pren | 0,0412 |
| Krisen | 0,0252 |
| Benzo[<i>a</i>]antrasen | 0,0193 |
| Benzo[<i>b</i>]fluoranten | 0,0190 |
| Benzo[<i>k</i>]fluoranten | 0,0214 |
| Benzo[<i>a</i>]pren | 0,0328 |
| Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pren | 0,0215 |
| Dibenzo[<i>a,h</i>]antrasen | 0,0130 |
| Benzo[<i>ghi</i>]perilen | 0,0129 |

9.6. BMK Örneklerinin Karakterizasyonu

Çalışmada gerçekleştirilen biyochar-mineral komplekslerinin karakterizasyon analizlerinden elementel analiz, BET yüzey ve gözenek özellikleri, asidik ve bazik yüzey grupları, besleyici mineral madde içeriği, karbon kararlılığı, su tutma kapasitesi ve PAH içeriği belirlenmesi ile ilgili deney sonuçları bu bölümde verilmiştir.

9.6.1. Elementel içerik ve pH

Üretilen biyochar-mineral komplekslerin elementel içeriği ve pH değerleri belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 9.28’de verilmiştir. Buna göre tavuk gübresi ile elde edilen biyochar-mineral kompleksi BC-TG en yüksek karbon ve azot içeriğine sahip komplekstir. Bu durum tavuk gübresinin organik yapısından kaynaklanmaktadır. Kil mineralleri katılan komplekslerde inorganik içerik arttığı için, kütlece karbon yüzdesi düşmüştür. BMK’ların pH değerleri toprak için ideal olan 6,7-7,0 aralığındadır.

Çizelge 9.28. *Biyochar-mineral kompleksleri elementel içeriği ve pH değerleri*

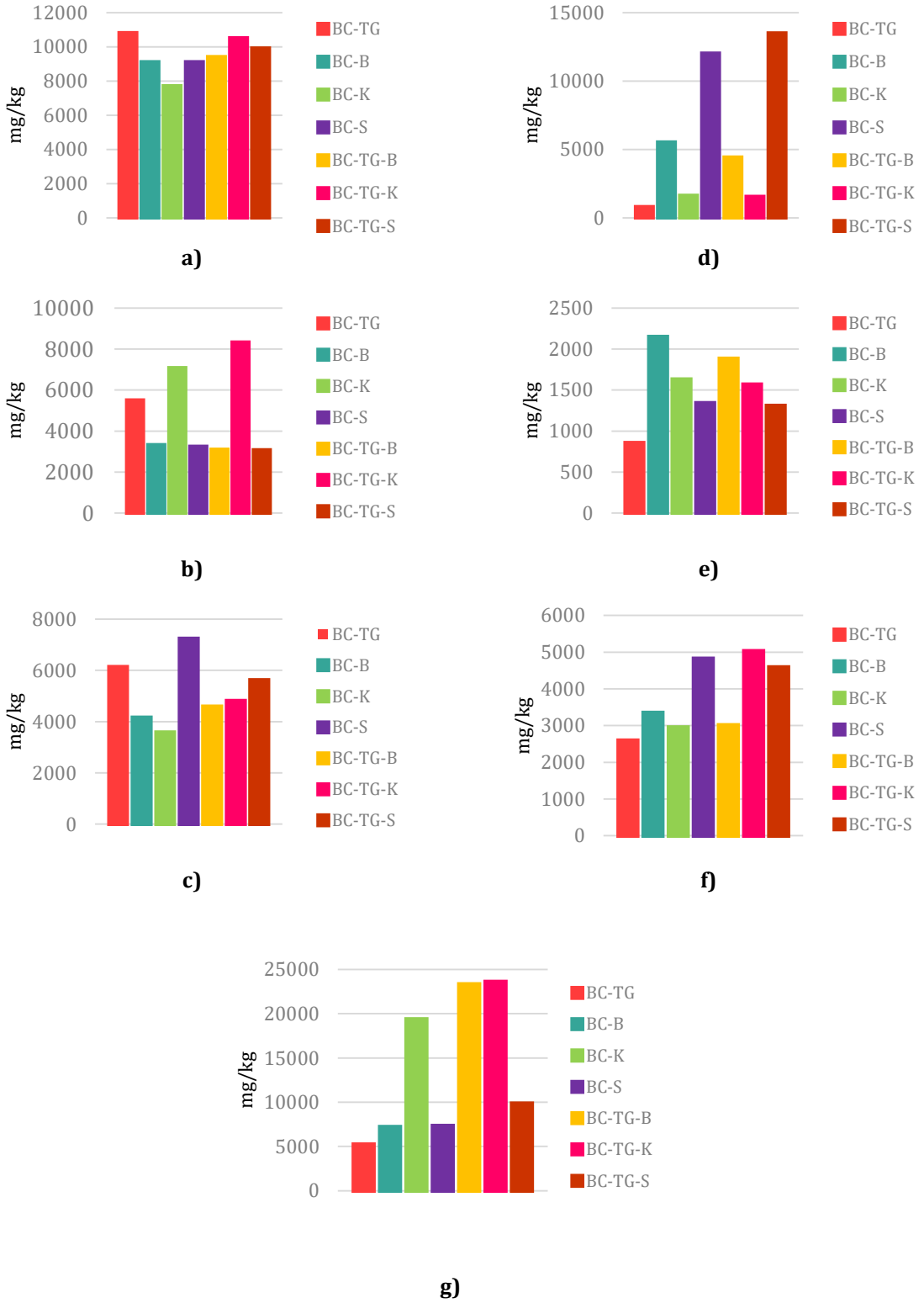
| Element (%) | BMK | | | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|---------|
| | BC-TG | BC-B | BC-K | BC-S | BC-TG-B | BC-TG-K | BC-TG-S |
| C | 76,57 | 42,87 | 42,74 | 44,26 | 51,91 | 59,43 | 47,40 |
| H | 2,78 | 2,87 | 2,71 | 2,11 | 3,32 | 2,87 | 3,17 |
| N | 1,08 | 0,91 | 0,77 | 0,91 | 0,94 | 1,05 | 0,99 |
| (O+Kül) ¹⁶ | 19,57 | 53,35 | 53,78 | 52,72 | 43,83 | 36,65 | 48,44 |
| pH | 6,83 | 6,87 | 7,03 | 6,98 | 6,91 | 6,87 | 6,69 |

9.6.2. Besleyici mineral madde içeriğinin belirlenmesi

Üretilen komplekslerin besleyici içerikleri Şekil 9.15’ de verilmiştir. Buna göre kil minerallerinin biyocharlara modifikasyonunun elementel içeriklerini oldukça değiştirdiği söylenebilir. Şekil 9.15.a’da azot miktarının tavuk gübresi içeren komplekslerde daha yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek azot içeriği

¹⁶Farktan hesaplanmıştır.

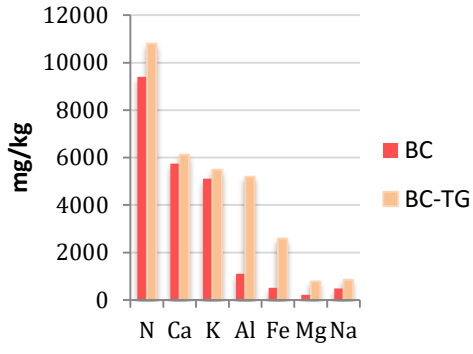
biyochar ve tavuk gübresinden oluşan komplekste 10800 mg/kg olarak saptanmıştır. Üretilen kompleksler arasında en yüksek potasyum içeriğine sahip olanlar kaolen içeren komplekslerdir (şekil 9.15.b). Bu durum kaolen içerisindeki temel mineral olan kaolinitten ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) kaynaklanmaktadır. Sepiyolit eklenmiş olan kompleksler en yüksek kalsiyum içeriğine sahip komplekslerdir (şekil 9.15.c). Bu durum sepiyolit içeriğindeki kütlece % 5,41 oranındaki CaO bileşeninden kaynaklanmaktadır. Bentonitin CaO içeriği %1,03 iken kaolenin % 0,07'dir. Bu nedenle sadece kaolen eklenmiş olan kompleks, kalsiyum içeriği en düşük komplekstir. şekil 9.15.d.' ye göre sepiyolit'in temel yapısını oluşturan sepiyolit minerali ($Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$) ve yine sepiyolit'in temel bileşenlerinden olan dolomit minerali $CaMg(CO_3)_2$ nedeniyle sepiyolitli komplekslerin magnezyum içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek sodyum içeriği bentonit katılan komplekslerde elde edilmiştir (şekil 9.15.e). Bu durum bentonitin içerisindeki montmorillonitten kaynaklanmaktadır. şekil 9.15.f'de üretilen biyochar-mineral komplekslerin demir içeriği verilmiştir. Genellikle tavuk gübresi içeren komplekslerde yüksek demir içeriği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda sepiyolit minerali içeren komplekslerde diğer minerallere göre daha yüksek demir oranı bulunmuştur. Bunun nedeni diğer kil minerallerine göre sepiyolit'in daha fazla demir içermesidir. Elde edilen komplekslerde en yüksek mineral içeriğinin Al olduğu görülmüştür (şekil 9.15.g). Ancak toprakta toksik etki yaratacak aralığın çok altındadır. Bu durum kil minerallerinin temel elementinin alüminyum olmasından kaynaklanmaktadır.



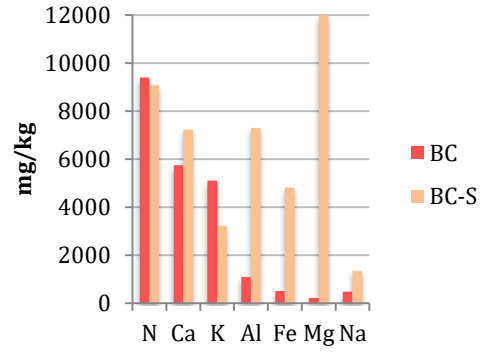
Şekil 9.15. Biyochar-mineral kompleksleri mineral içerikleri:

a)N, b)K, c)Ca, d)Mg, e)Na, f)Fe, g)Al

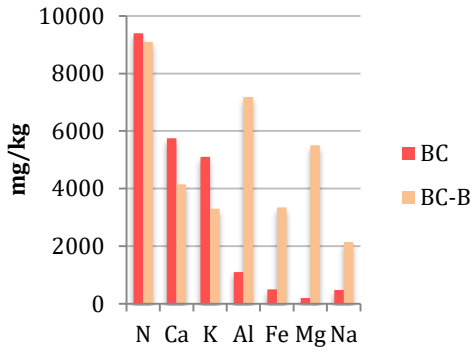
Uygulanan kompleks oluşturma yöntemleri ile biyocharın mineral içeriğindeki değişim Şekil 9.16'da görülmektedir. Şekil 9.16.a' ya göre biyochar ile tavuk gübresi karışımından elde edilen komplekste özellikle N ve Fe minerallerinde büyük artış gözlenmiştir. Tavuk gübresi yüksek oranlarda azot içerdiği için azota zengin bir kompleks oluşmuştur. Şekil 9.16.b'de biyochara bentonit katılarak elde edilen kompleksin içeriği görülmektedir. Bentonit Al/Mg oktahedron yapısından dolayı en çok Al ve Mg içeriğini arttırmıştır. Bunun yanında demir ve sodyum içeriğinde de önemli oranlarda artış gözlemlenmiştir. Şekil 9.16.c' de biyochar-kaolen kompleksinin içeriğinin biyocharla karşılaştırılması görülmektedir. Diğer komplekslere göre en önemli artış potasyum içeriğindedir. Alüminyum içeriğini bentonite göre daha çok arttırmıştır. Şekil 9.16.d'de biyochar-sepiyolit kompleksi görülmektedir. Buna göre sepiyolit, magnezyum içeriğinde büyük bir artışa sebep olmuştur. Şekil 9.16.e'ye göre BC-TG-B mineral kompleksi Al içeriği bakımından en büyük artışa neden olmuştur. Şekil 9.16.f'de görülen, biyochar-tavuk gübresi-kaolen mineral kompleksinin K, Fe ve Al içeriği özellikle dikkat çekmektedir. Şekil 9.16.g'de biyochar-tavuk gübresi ve sepiyolit karışımından elde edilen mineral kompleks görülmektedir. Buna göre magnezyum içeriğinde önemli bir artış kaydedilmiştir.



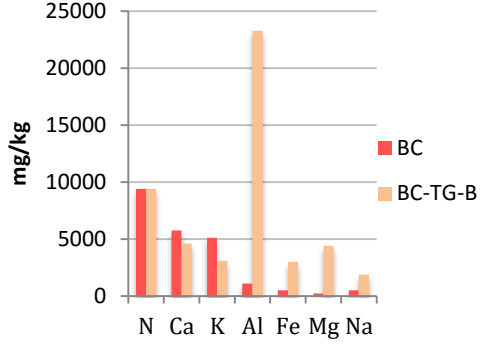
a)



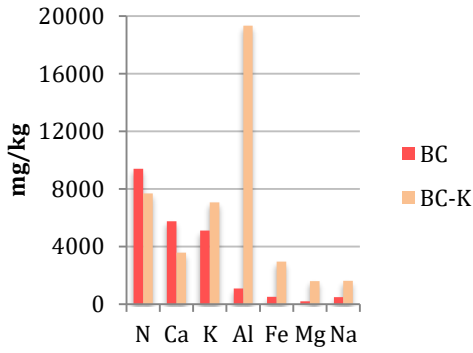
d)



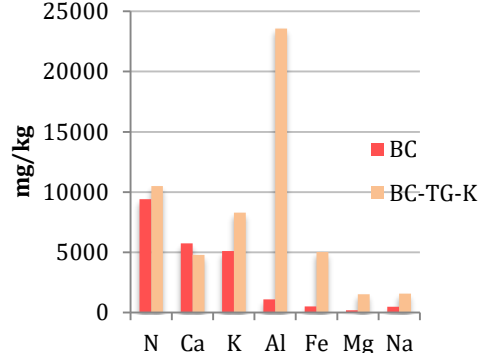
b)



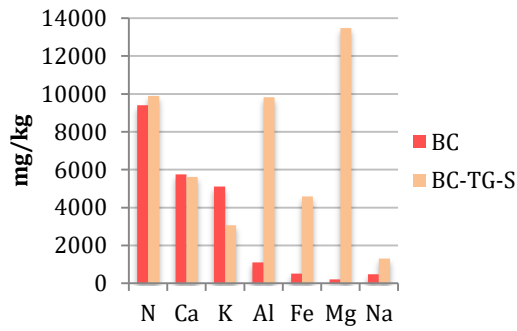
e)



c)



f)



g)

Şekil 9.16. Biyochar ve BMK besleyici madde içerikleri

9.6.3. Yer değiştirebilir katyonların belirlenmesi

Biyochar-mineral komplekslerin yer değiştirebilir katyon miktarları Çizelge 9.29' da verilmiştir. BC-TG kompleksinin toprak suyuna en çok kalsiyum ve potasyum katyonlarını geçirdiği; BC-B kompleksinin özellikle magnezyum katyonunu yüksek oranda geçirdiği; BC-K kompleksinin en yüksek potasyum geçişini sağladığı; BC-S kompleksinin çok yüksek miktarlarda magnezyum geçişi sağladığı görölmektedir. Daha karmaşık yapıya sahip olan BC-TG-B, BC-TG-K ve BC-TG-S kompleksleri ise kalsiyum, potasyum ve magnezyum katyonlarının büyük miktarlarda suya geçişini sağlamışlardır. Katyonların suya geçişi çoğunlukla komplekslerinin bu elementleri içerme oranına göre değişmektedir. Ancak bazı elementlerin katı yapıda, suda çözünmeyen formda (CaCO_3 ve $(\text{Ca,Mg})_3(\text{PO}_4)_2$) bulunmasından dolayı suya geçişi daha azdır [73].

Çizelge 9.29. *Biyochar-mineral kompleksleri yer değiştirebilir katyon miktarları*

| Katyon (mg/kg) | BMK | | | | | | |
|------------------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| | BC-TG | BC-B | BC-K | BC-S | BC-TG-B | BC-TG-K | BC-TG-S |
| Ca ⁺² | 5204,2 | 1750,4 | 1460,7 | 6760,0 | 3455,9 | 4626,3 | 5519,6 |
| K ⁺¹ | 3059,0 | 1228,0 | 6880,5 | 2481,0 | 955,7 | 5493,2 | 2564,6 |
| Mg ⁺² | 718,6 | 3590,1 | 1175,8 | 9686,0 | 3124,4 | 1361,9 | 13284,6 |
| Na ⁺¹ | 2,9 | 1,8 | 7,5 | 7,1 | 6,6 | 2,4 | 2,0 |
| Fe ⁺² | 12,5 | 19,4 | 16,1 | 22,2 | 16,9 | 22,3 | 19,4 |
| Al ⁺³ | 30,0 | 37,4 | 106,8 | 29,1 | 101,5 | 138,7 | 44,5 |

9.6.4. Katyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi

Biyochar-mineral komplekslerin katyon değişim kapasiteleri Çizelge 9.30'da verilmiştir. Yer değiştirebilir katyon miktarlarından cmol/kg cinsinden hesaplanan katyon değişim kapasiteleri arasında en yüksek değere BC-TG-S kompleksi sahiptir. Bu durum BC-TG-S kompleksinin birçok element bakımından oldukça zengin içeriğe sahip olması ve yer değiştirebilir katyon miktarının yüksek olması ile açıklanabilir. Bunun yanında toplam yüzey fonksiyonel grup içeriği en yüksek kompleks olması, yüksek katyon değişim kapasitesini destekler niteliktedir.

Çizelge 9.30. *Biyochar-mineral kompleksleri katyon değişim kapasiteleri*

| BMK | Katyon değişim kapasitesi (cmol/kg) |
|------------|--|
| BC-TG | 40,24 |
| BC-B | 42,31 |
| BC-K | 36,02 |
| BC-S | 121,31 |
| BC-TG-B | 46,98 |
| BC-TG-K | 50,20 |
| BC-TG-S | 145,45 |

9.6.5. Yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi

Biyochar-mineral komplekslerin bazik ve asidik yüzey grupları (karboksilik asitler, lakton gruplar ve fenoller) Çizelge 9.31’de verilmiştir. Buna göre en yüksek fonksiyonel grup içeriği sepiyolit ve tavuk gübresi ile üretilen biyochar-mineral kompleksindedir. En yüksek bazik fonksiyonel grup içeriği bentonit ve tavuk gübresinden elde edilen biyochar-kompleksindeyken; en yüksek asidik fonksiyonel grup miktarı tavuk gübresi ve kaolenden üretilen komplekstedir.

Çizelge 9.31. *Biyochar-mineral kompleksleri yüzey fonksiyonel grupları*

| BMK | Asidikler | Laktonlar | Karboksilikler | Fenoller | Bazikler | Toplam |
|------------|------------------|------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| BC-TG | 280,2 | 76,4 | 102,2 | 101,6 | 2141,3 | 2421,5 |
| BC-B | 1130,5 | 289,4 | 431,9 | 409,2 | 2823,7 | 3954,2 |
| BC-K | 1768,2 | 654,0 | 414,3 | 699,9 | 1764,9 | 3533,1 |
| BC-S | 1030,4 | 279,6 | 360,9 | 389,9 | 2903,1 | 3933,5 |
| BC-TG-B | 1438,1 | 328,9 | 674,2 | 435,0 | 2979,3 | 4417,4 |
| BC-TG-K | 2122,9 | 674,1 | 661,3 | 787,5 | 2096 | 4218,9 |
| BC-TG-S | 2045,7 | 678,9 | 664,8 | 702,0 | 2912,7 | 4958,4 |

9.6.6. Su tutma kapasitesi

Biyochar-mineral komplekslerin su tutma kapasiteleri Çizelge 9.32’de verilmiştir. Buna göre su tutma kapasitesi en düşük olan kompleks sadece tavuk gübresi katılan komplekstir. Bu durum biyocharın gözenekli yapısının tavuk gübresi ile dolması ve su tutuculuğu yüksek herhangi bir kil içermemesinden

kaynaklanmaktadır. Diğer komplekslerde de biyocharın gözeneklerine ek malzemelerin dolması nedeniyle adsorpsiyon yeteneğinin düştüğü gözlenmiştir. BET yüzey alanı sonuçları da bu bulguyu desteklemektedir.

Çizelge 9.32. *Biyochar-mineral kompleksleri su tutma kapasiteleri*

| BMK | Su tutma kapasitesi (g/g) |
|------------|----------------------------------|
| BC-TG | 0,1332 |
| BC-B | 0,5807 |
| BC-K | 0,7327 |
| BC-S | 1,0714 |
| BC-TG-B | 0,3070 |
| BC-TG-K | 0,4974 |
| BC-TG-S | 0,3054 |

Song ve Guo çalışmalarında su tutma kapasitesinin kumlu tınlı topraklarda % 21, tınlı topraklarda % 30 ve killi toprakta % 38 olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmada kullanılan toprak kumlu tınlı topraktır ve su tutma kapasitesi % 22,45 olarak belirlenmiştir. Bitkinin alabileceği su toprağın mikro ve mezo gözeneklerine yerleştiği için toprağın gözenek yapısını arttıracak bir malzeme eklenmesi su tutma kapasitesini arttıracaktır. Üretilen biyochar-mineral kompleksleri %13-107 aralığında su tutma kapasitelerine sahiptir. Tavuk gübresi ile üretilen kompleks dışında diğerlerinin toprağın gözenek yapısını geliştirerek, su tutma kapasitesini arttıracığı düşünülmektedir [58].

9.6.7. Karbon kararlılığının belirlenmesi

Üretilen biyochar-mineral komplekslerinin karbon kararlılığı toplam organik karbon içeriğindeki kararlı karbon fraksiyonu belirlenerek hesaplanmış ve Çizelge 9.33'te verilmiştir. Buna göre karbon kararlılığı en yüksek olan biyochar-mineral kompleks, yalnızca tavuk gübresi ile elde edilen komplekstir. Bunun nedeni inorganik içeriğinin kil minerali içeren komplekslere göre daha az olmasıdır. Daha karbonsu yapısı olduğu için toprakta daha kararlı olacağı tahmin edilmektedir.

Çizelge 9.33. Biyochar-mineral kompleksleri karbon kararlılığı

| BMK | % TOC | % C kararlılığı |
|------------|--------------|------------------------|
| BC-TG | 63,14 | 95,00 |
| BC-B | 13,51 | 76,57 |
| BC-K | 14,28 | 74,40 |
| BC-S | 14,50 | 68,74 |
| BC-TG-B | 48,20 | 88,80 |
| BC-TG-K | 24,41 | 80,15 |
| BC-TG-S | 54,26 | 84,92 |

9.6.8. PAH riskinin belirlenmesi

Elde edilen komplekslerin PAH bileşenleri Çizelge 9.34' te verilmiştir. Komplekslerin PAH içerikleri toprak için belirlenmiş olan sınırın (12 mg/kg) altındadır. En yüksek PAH içeriğine sahip olan kompleks 11,84 µg/g ile biyochar, tavuk gübresi ve sepiyolit mineraliyle elde edilen komplekstir. Bu durumda üretilmiş olan tüm kompleksler toprakta kullanım için uygundur.

Çizelge 9.34. Biyochar-mineral kompleksleri PAH içeriği

| PAH (mg/kg) | BMK | | | | | | |
|----------------------|---------------|---------------|---------------|--------------|-------------|---------------|----------------|
| | BC-TG | BC-B | BC-K | BC-S | BC-TG-B | BC-TG-K | BC-TG-S |
| Naftalin | 1,0448 | 2,4044 | 2,6011 | 4,0652 | 3,5892 | 4,0259 | 5,2400 |
| Asenaftalin | 0 | 0,1363 | 0,2398 | 0,2686 | 0,1563 | 0,2398 | 0,2686 |
| Asenaften | 0 | 0,2007 | 0,9107 | 0,3506 | 0,2027 | 0,9457 | 0,3596 |
| Fluoren | 0,2228 | 0,0367 | 0,1506 | 0,2032 | 0,2625 | 0,3744 | 0,4360 |
| Fenantren | 0,6212 | 0,0605 | 0,5156 | 0,6094 | 0,6897 | 1,1468 | 1,2806 |
| Antrasen | 0,2304 | 0,0320 | 0,1576 | 0,1802 | 0,2629 | 0,4180 | 0,4126 |
| Fluoranten | 0,4584 | 0,0404 | 0,3267 | 0,302 | 0,5068 | 0,8851 | 0,8304 |
| Pren | 0,4191 | 0,0501 | 0,3114 | 0,305 | 0,4762 | 0,7705 | 0,8141 |
| Krisen | 0,2649 | 0 | 0,1021 | 0,0401 | 0,2316 | 0,3670 | 0,3370 |
| Benzo[a]antrasen | 0,1829 | 0,0062 | 0,1084 | 0,1104 | 0,1891 | 0,2913 | 0,2943 |
| Benzo[b]fluoranten | 0,1596 | 0,0406 | 0,1206 | 0,104 | 0,2012 | 0,2862 | 0,3236 |
| Benzo[k]fluoranten | 0,1626 | 0,0202 | 0,1303 | 0,1338 | 0,1826 | 0,2959 | 0,3004 |
| Benzo[a]pren | 0,3806 | 0 | 0 | 0 | 0,2972 | 0,3359 | 0,2811 |
| Indeno[1,2,3-cd]pren | 0,1856 | 0,0468 | 0,2577 | 0,146 | 0,2324 | 0,4433 | 0,3316 |
| Dibenzo[a,h]antrasen | 0,0946 | 0 | 0 | 0,0751 | 0,1037 | 0 | 0,1697 |
| Benzo[ghi]perilen | 0,0904 | 0,0005 | 0,0058 | 0,0094 | 0,0959 | 0,1462 | 0,1598 |
| Toplam | 4,5179 | 3,0754 | 5,9384 | 6,903 | 7,68 | 10,972 | 11,8394 |

9.7. Kullanılan Toprağın Karakterizasyon Özellikleri

İnkübasyon uygulamasında kullanılacak olan toprağın analiz sonuçları bu bölümde verilmiştir. Çizelge 9.35' te toprağın özellikleri verilmiştir. Buna göre mineral içeriği çok düşük olmasa da kum oranı yüksek olduğundan verimsiz bir topraktır. Tekstüründen dolayı da mineral kaybı yaşanan bir toprak olduğu saptanmıştır. Biyochar ve biyochar-mineral kompleksleri ile bu sorunun çözülebileceği düşünülmektedir. Ayrıca biyochar-mineral komplekslerle yapılan inkübasyon sonrasında toprağın Ca, Mg, K, Na, Al ve Fe içeriklerinin artması beklenmektedir.

Çizelge 9.35. Kullanılan toprağın özellikleri

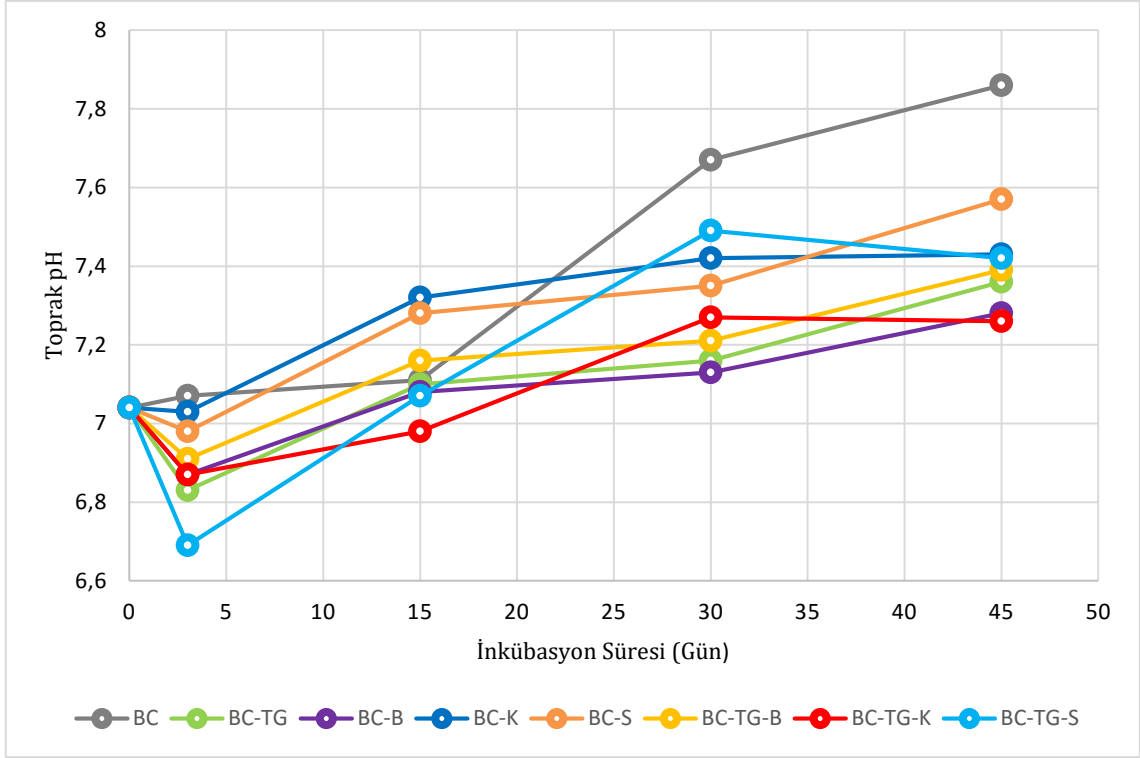
| Özellikler | Değer (%) |
|------------------------------------|-----------------|
| Nem | 6,66 |
| Kum | 57,93 |
| Silt | 25,60 |
| Kil | 16,47 |
| Bünye sınıfı (Üçgen bünye analizi) | SL(kumlu tınlı) |
| pH | 7,04 |
| Ca | 5,66 |
| Mg | 6,73 |
| K | 0,069 |
| Na | 0,047 |
| Al | 3,65 |
| Fe | 2,53 |

9.8. İnkübasyon Sonrası Toprak Örneklerinin Analizleri

İnkübasyon deneylerinin 3., 15., 30. ve 45. günlerinde alınan toprak örneklerinin pH, su tutma kapasitesi, elementel içeriği ve besleyici mineral madde içeriği sonuçları bu bölümde verilmiştir.

9.8.1. pH değişimi

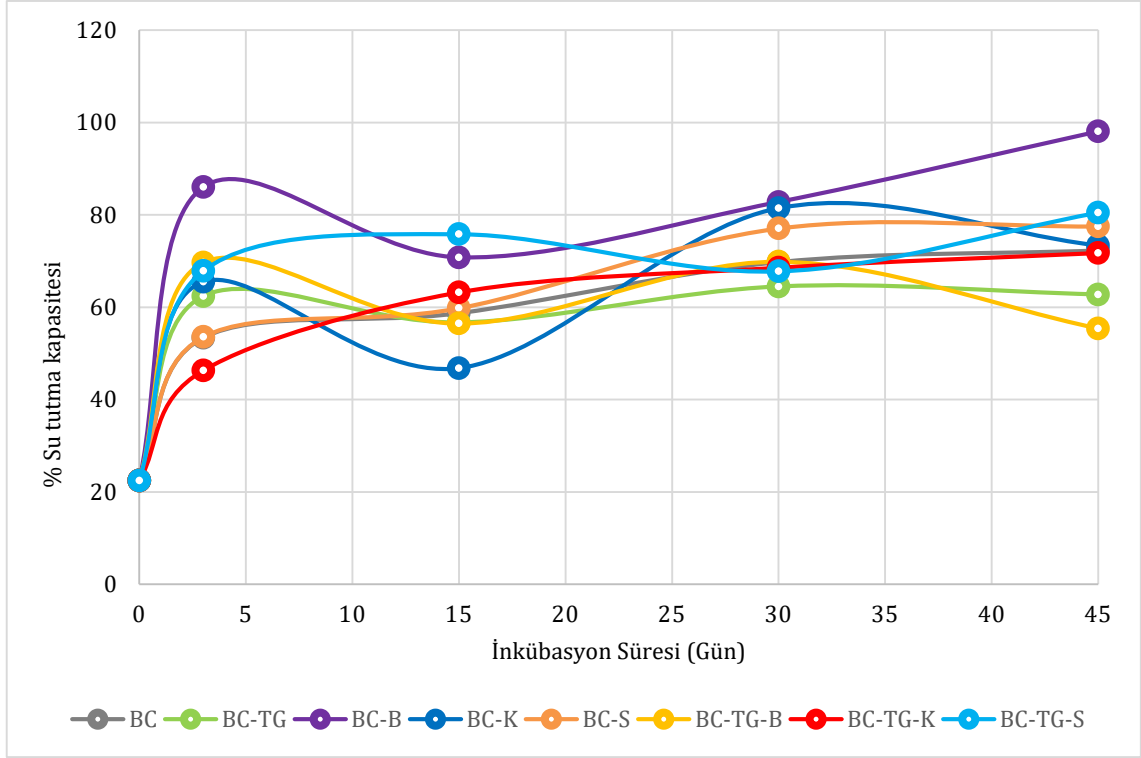
İnkübasyon sırasında zamana bağlı pH değişimleri Şekil 9.17' de verilmiştir. Genel olarak tüm komplekslerin inkübasyon süresine bağlı olarak toprak pH'sında bir artışa neden olduğu saptanmıştır. Buna göre yalnızca biyochar uygulanan toprakta 45. günde 7,86 pH değerine ulaşılmıştır. Bu pH değeri elde edilen en yüksek pH değişimine işaret etmektedir. Kompleksler toprağa uygulandıktan ortalama 15 gün sonra pH'yı arttırdıkları ve 7-7,5 aralığında dengede tuttıkları görülmüştür. Literatüre göre bu pH aralığı birçok elementin toprağa geçişi için optimum değerdedir [53]. En yüksek pH artışının biyochar ile elde edildiği görülmüştür. Bu durum biyocharın daha yüksek pH değerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 9.17. Biyochar ve BMK toprak pH'sına etkisi

9.8.2. Su tutma kapasitesi değişimi

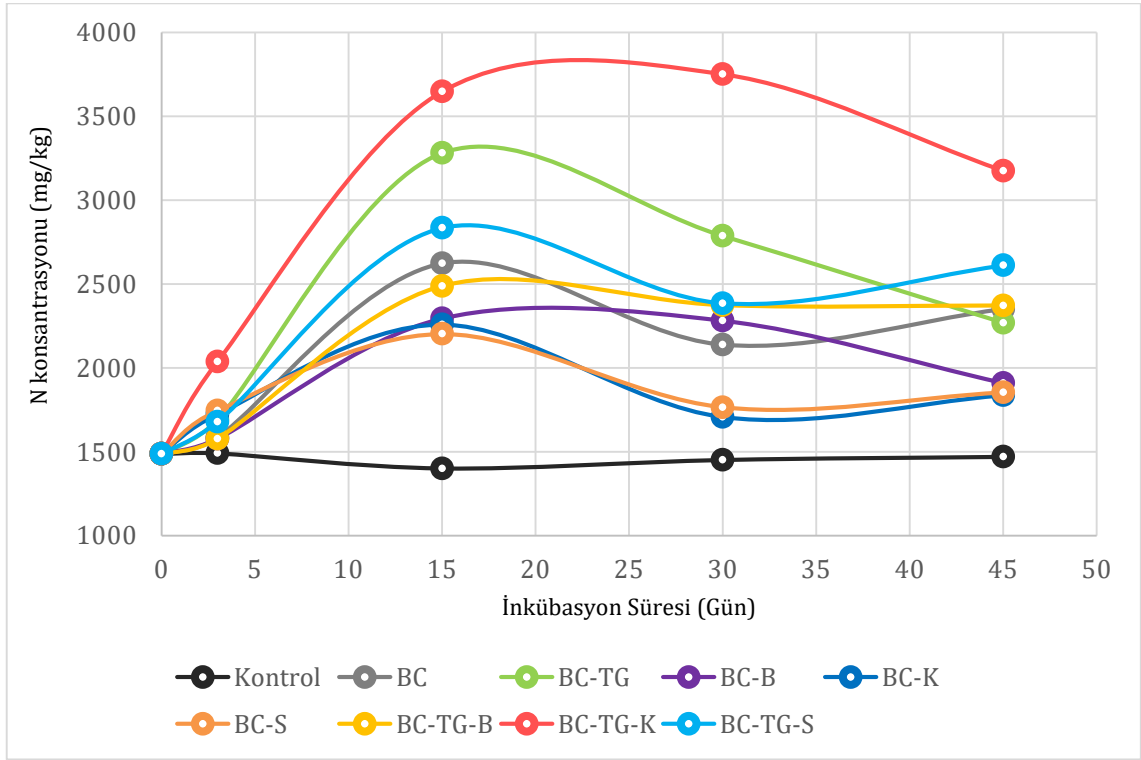
Biyochar ve biyochar-mineral komplekslerin toprağın su tutma kapasitesinde gerçekleştirdiği değişimler grafikler halinde verilmiştir (Şekil 9.18). Herhangi bir katkı maddesi uygulanmayan toprağın su tutma kapasitesi % 22,45 olarak bulunmuştur. Buna göre 3. günden itibaren biyochar ve biyochar-mineral komplekslerin toprağın su tutabilirliğini önemli oranda arttırdığı gözlemlenmiştir. Tüm kompleksler toprağın su tutma kapasitesinde 3. güne kadar büyük oranda bir artış sağlamış, genellikle 15. gün dolaylarında su tutma kapasiteleri maksimum değere ulaşmış ve sabitlenmiştir. En yüksek su tutma kapasitesi BC-B kompleksi ile sağlanmıştır.



Şekil 9.18. *Biyochar ve BMK toprağın su tutma kapasitesine etkisi*

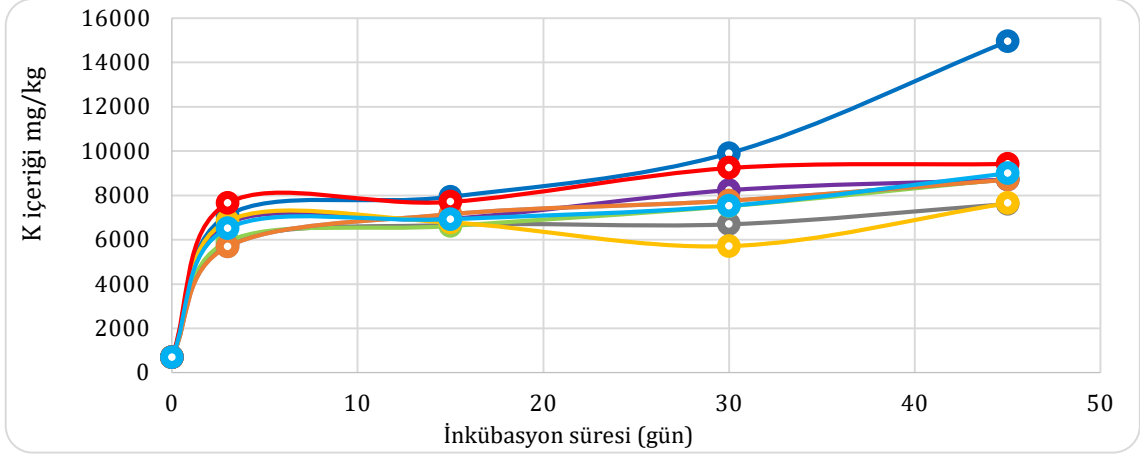
9.8.3. Toprağın azot ve besleyici madde içeriğinin değişimi

Biyochar-mineral komplekslerin toprağın azot içeriğinde gerçekleştirdiği değişim Şekil 9.19' da verilmiştir. 15. günde maksimum azot geçişi gerçekleşmiştir. Bu da 15. gün sırasında mikrobiyal bozunma ve mineralleşmenin maksimum olduğunu göstermektedir. Üretilen biyochar ve biyochar-mineral komplekslerinin kullanıldığı toprak karışımında bitkinin azot ihtiyacını karşılayacağı optimum zaman dilimi 3-30 gün aralığıdır. Kullanılan kompleksler arasında toprağa azot geçişinde en yüksek verime ulaşılanı biyochar-tavuk gübresi-kaolen kompleksidir. Komplekslerin azot içeriklerine bakıldığında azot içerikleri daha yüksek oranlarda olanların daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. BC-TG kompleksi, BC-TG-K kompleksinden daha fazla azot içeriğine sahip olsa da, BC-TG-K kompleksinin azot geçişinin daha verimli olduğu görülmektedir. Bu durum BC-TG-K kompleksinin toprakta daha iyi bozunduğunu göstermektedir. Literatürde azot mineralleşmesinin optimum süresi 15 gün olarak saptanmıştır. Yüksek azot mineralleşmesinin organik karbonun metabolizmesiyle gerçekleşen mikrobiyal bozulmanın bir sonucu olduğu ifade edilmiştir [85].

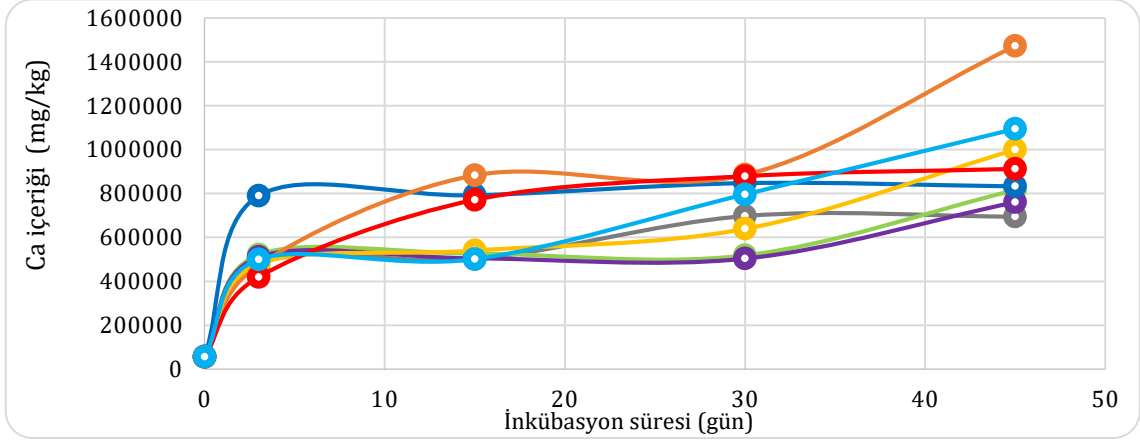


Şekil 9.19. *Biyochar ve BMK topraktaki azot miktarına etkisi*

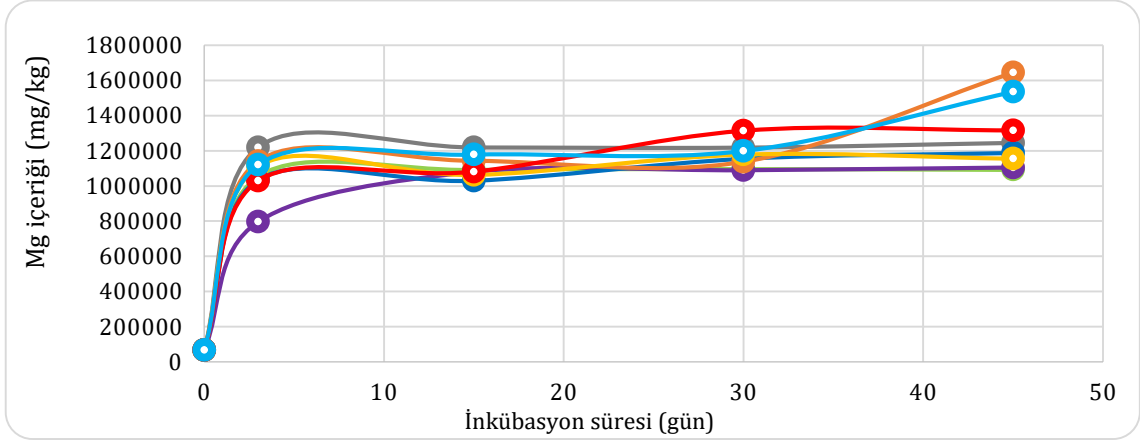
Biyochar-mineral komplekslerin toprağın besleyici madde (Ca, K, Mg, Na, Al, Fe) içeriğine etkisi Şekil 9.20’de verilmiştir. Buna göre, toprağın toplam besleyici mineral içeriği tüm biyochar-mineral kompleks uygulamalarında inkübasyon süresiyle doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Biyochar-mineral kompleksler farklı besleyici yüzdelerine sahip oldukları için topraktaki etkileri birbirinden farklı sonuçlar vermiştir. Potasyum içeriğinde BC-K kompleksi ile maksimum %1,43 kadar artış gözlemlenmiştir. Kalsiyum (%141,59), sodyum (%5,92) ve magnezyum (%157,62) içeriklerindeki maksimum artış BC-S kompleksinin uygulanması ile gerçekleşmiştir. Bunun yanında alüminyum ve demir içerikleri tüm biyochar-mineral kompleks uygulamalarında benzer artış göstermiştir.



a)



b)

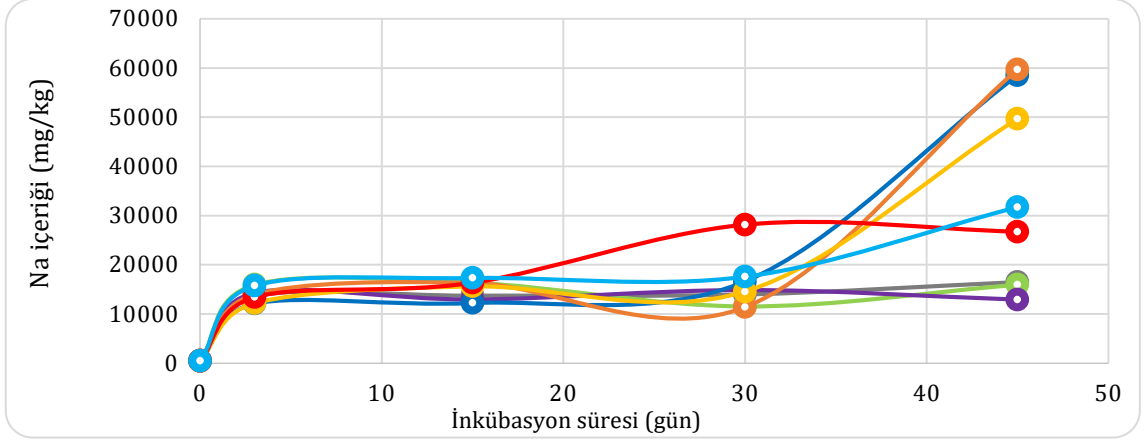


c)

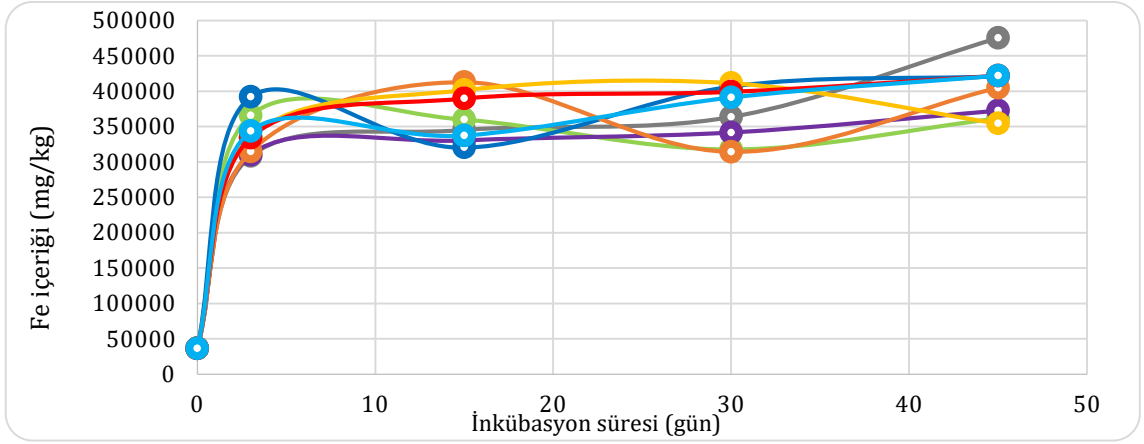
—●— Biyochar —●— BC-TG —●— BC-B —●— BC-K
—●— BC-S —●— BC-TG-B —●— BC-TG-K —●— BC-TG-S

Şekil 9.20 Biyochar ve BMK toprağın besleyici madde içeriğine etkisi:

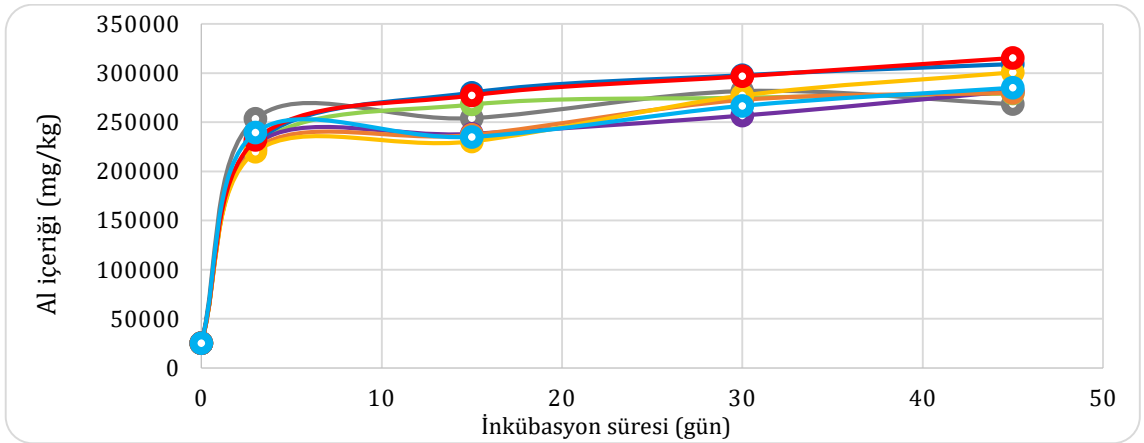
a)K, b)Ca, c)Mg, d)Na, e)Fe, f)Al



d)



e)



f)

—●— Biyochar —●— BC-TG —●— BC-B —●— BC-K
—●— BC-S —●— BC-TG-B —●— BC-TG-K —●— BC-TG-S

Şekil 9.20 (Devam) Biyochar ve BMK toprağın besleyici madde içeriğine etkisi:

a)K içeriği, b)Ca içeriği, c)Mg içeriği, d)Na içeriği, e)Fe içeriği, f)Al içeriği

10. ÖNERİ VE TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, biyokütlenin pirolizi ile elde edilen biyochara farklı oranlarda kil ve tavuk gübresi katılarak toprağa faydalı biyochar-mineral kompleksler (BMK) geliştirilmiştir. Bu kompleks ürünlerin karakterizasyonları ve toprak ile inkübasyonu yapılarak çevresel etkileri incelenmiştir. Elde edilen BMK'ler ile biyochar karşılaştırıldığında BC-TG kompleksinin toprağın C, N ve Fe minerallerince zenginleştirilmesinde; BC-B kompleksinin toprağın Mg, Fe mineral içeriklerinin ve su tutma kapasitesinin arttırılmasında; BC-K kompleksinin özellikle K içeriğince fakir topraklarda; BC-S kompleksinin toprağın Mg ve Ca mineral içeriklerinin desteklenmesinde; BC-TG-K kompleksinin toprağın K ve N ihtiyacının karşılanmasında; BC-TG-S kompleksinin ise özellikle Mg ihtiyacı yüksek olan tarım ürünlerinin üretiminde kullanılabileceği saptanmıştır. Diğer taraftan, elde edilen tüm BMK'ler PAH içeriklerinin düşük olması ve toprak için uygun pH aralığını sağlaması çevre dostu toprak iyileştirici olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak orman atığı olan meşe ağacı talaşından piroliz ile elde edilen biyocharların tek başına ya da farklı minerallerce zenginleştirilerek toprakta kullanımının toprak iyileştirmesinde etkili olduğu görülmüştür. Yığın üretiminin yaygınlaşması ile biyocharların gelecekte toprak düzenleyici olarak kullanımlarının topluma yararlı ve çevre dostu çözümler sunacağı öngörülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1]. Shearer, D., Gaunt, J., & Peacocke, G. V. C. (2013). *U.S. Patent No. 8,361,186*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [2]. http://www.eie.gov.tr/iklim_deg/i_deg_nedir.aspx
(Erişim tarihi:11.07.2016)
- [3]. 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.
- [4]. Amonette, J. E., Joseph ,S., (2009). Characteristics of Biochar, Microchemical Properties. In Biochar for Environmental Management, Science and Technology (Eds). *Earth scan Publications*, 33-52.
- [5]. Glaser, B., Lehmann, J., & Zech, W. (2002). Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal—a review. *Biology and fertility of soils*, 35(4), 219-230.
- [6]. Lehmann, J., Rondon, M., (2006). Biochar Soil Management on Highly Weathered Soils in the Humid Tropics. In, Uphoff N (Eds). *Biological Approaches to Sustainable Soil Systems*, 517-530.
- [7]. Yamato, M., Okimori, Y., Wibowo, I. F., Anshori, S., Ogawa, M., (2006). Effects of the Application of Charred Bark of Acacia Mangium on the Yield of Maize, Cowpea and Peanut, and Soil Chemical Properties in South Sumatra, Indonesia. *Soil Science and Plant Nutrition*, 52, 489-495.
- [8]. Laird, D. A., (2008). The Charcoal Vision, A Win-Win-Win Scenario for Simultaneously Producing Bioenergy, Permanently Sequestered Carbon, while Improving Soil and Water Quality. *Agronomy Journal*, 100,178-181.
- [9]. Sohi, S. P., Krull, E., Lopez-Capel, E., & Bol, R. (2010). A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in agronomy*, 105, 47-82.

- [10]. Chan, K. Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., & Joseph, S. (2008). Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Soil Research*, 45(8), 629-634.
- [11]. Rondon, M. A., Lehmann, J., Ramírez, J., & Hurtado, M. (2007). Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with bio-char additions. *Biology and fertility of soils*, 43(6), 699-708.
- [12]. Iswaran, V., Jauhri, K. S., & Sen, A. (1980). Effect of charcoal, coal and peat on the yield of moong, soybean and pea. *Soil Biology and Biochemistry*, 12(2), 191-192.
- [13]. Hoshi, T. (2001). Growth promotion of tea trees by putting bamboo charcoal in soil. In *proceedings of 2001 International Conference on O-cha (Tea) Culture and Science*, 147-150.
- [14]. Lehmann, J., da Silva Jr, 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.
- [15]. L Lehmann, J. (2007). A handful of carbon. *Nature*, 447(7141), 143-144.
- [16]. Chan, K. Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., & Joseph, S. (2008). Using poultry litter biochars as soil amendments. *Soil Research*, 46(5), 437-444.
- [17]. Van Zwieten, L., Kimber, S., Downie, A., Chan, K. Y., Cowie, A., Wainberg, R., & Morris, S. (2007, April). Papermill char, benefits to soil health and plant production. In *Proceedings of the conference of the international agrichar Initiative* (Vol. 30).
- [18]. Steiner, C., Glaser, B., Geraldtes Teixeira, W., Lehmann, J., Blum, W. E., & Zech, W. (2008). Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171(6), 893-899.

- [19]. http://www.biomassenergycentre.org.uk/portal/page?_pageid=76,15049&_dad=portal&_schema=PORTAL
(Erişim tarihi:11.07.2016)
- [20]. https://cdm.unfccc.int/Reference/Guidclarif/ar/methAR_guid07_v01.pdf
(Erişim tarihi:11.07.2016)
- [21]. McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1), Overview of biomass. *Bioresource technology*, 83(1), 37-46.
- [22]. Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8), 3713-3729.
- [23]. Özden, H. (2000). Umut enerjisi güneş, *Türkiye 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi*, Ankara, 2,21-34.
- [24]. Mamıkoğlu, N. G. (2010). *Türkiye'nin ağaçları ve çalıları*. NTV Yayınları.
- [25]. Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2012). *Biochar for environmental management, science and technology*. Routledge.
- [26]. Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619-1640.
- [27]. Enders, A., Hanley, K., Whitman, T., Joseph, S., & Lehmann, J. (2012). Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, 114, 644-653.
- [28]. Joseph, S. D., Camps-Arbestain, M., Lin, Y., Munroe, P., Chia, C. H., Hook, J., van Zwieten, C. L., Kimber, D. A., Cowie, D. A., Singh, B. P., Lehmann, J., Foidl, N., Smernikl, R. J. & Amonette, J. E. (2010). An investigation into the reactions of biochar in soil. *Soil Research*, 48(7), 501-515.
- [29]. Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil, a critical review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848-889.

- [30]. Lima, I. M., Boateng, A. A., & Klasson, K. T. (2010). Physicochemical and adsorptive properties of fast-pyrolysis bio-chars and their steam activated counterparts. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 85(11), 1515-1521.
- [31]. 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*, 28(3), 386-396.
- [32]. Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Titrici, M. M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J. & Emmerich, K. H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals, a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 71-106.
- [33]. Wiedner, K., Rumpel, C., Steiner, C., Pozzi, A., Maas, R., & Glaser, B. (2013). Chemical evaluation of chars produced by thermochemical conversion (gasification, pyrolysis and hydrothermal carbonization) of agro-industrial biomass on a commercial scale. *Biomass and Bioenergy*, 59, 264-278.
- [34]. Glaser, B., Lehmann, J., & Zech, W. (2002). Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal—a review. *Biology and fertility of soils*, 35(4), 219-230.
- [35]. Light, M. E., Daws, M. I., & Van Staden, J. (2009). Smoke-derived butenolide, towards understanding its biological effects. *South African Journal of Botany*, 75(1), 1-7.
- [36]. Amonette, J., Kim, J., Russell, C., Hendricks, M., Bashore, C., & Rieck, B. (2006, November). Soil charcoal—a potential humification catalyst. In *Annual Conference of ASA–CSA–SSSA*.
- [37]. Lima, I. M., & Marshall, W. E. (2005). Granular activated carbons from broiler manure, physical, chemical and adsorptive properties. *Bioresource technology*, 96(6), 699-706.
- [38]. Brodowski, S., John, B., Flessa, H., & Amelung, W. (2006). Aggregate-occluded black carbon in soil. *European Journal of Soil Science*, 57(4), 539-546.

- [39]. Blackwell, P., Joseph, S., Munroe, P., Anawar, H. M., Storer, P., Gilkes, R. J., & Solaiman, Z. M. (2015). Influences of biochar and biochar-mineral complex on mycorrhizal colonisation and nutrition of wheat and sorghum. *Pedosphere*, 25(5), 686-695.
- [40]. EBC (2012). European Biochar Foundation (EBC), *European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar*, Version 6.1, Arbaz, Switzerland.
- <http://www.european-biochar.org/en/download%20the%20certificate>
(Erişim tarihi: 11.07.2016)
- [41]. Emmerich, F., Kanz, L. & Eichman, K., 1987. Cross-linking of the T cell receptor complex with the subset-specific differentiation antigen stimulates interleukin 2 receptor expression in human CD4 and CD8 T cells. *European journal immunol*, 17, 529-534.
- [42]. Karaosmanoglu, F., Isiğigür-Ergüdenler, A., & Sever, A. (2000). Biochar from the straw-stalk of rapeseed plant. *Energy & fuels*, 14(2), 336-339.
- [43]. Azargohar, R., & Dalai, A. K. (2008). Steam and KOH activation of biochar, Experimental and modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110(2), 413-421.
- [44]. Cao, X., & Harris, W. (2010). Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource technology*, 101(14), 5222-5228.
- [45]. Lin, Y., Munroe, P., Joseph, S., Ziolkowski, A., Van Zwieten, L., Kimber, S., & Rust, J. (2013). Chemical and structural analysis of enhanced biochars, Thermally treated mixtures of biochar, chicken litter, clay and minerals. *Chemosphere*, 91(1), 35-40.
- [46]. Chia, C. H., Singh, B. P., Joseph, S., Graber, E. R., & Munroe, P. (2014). Characterization of an enriched biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 26-34.

- [47]. Steiner, C., Das, K. C., Melear, N., & Lakly, D. (2010). Reducing nitrogen loss during poultry litter composting using biochar. *Journal of environmental quality*, 39(4), 1236-1242.
- [48]. Joseph, S., Graber, E. R., Chia, C., Munroe, P., Donne, S., Thomas, T., Nielsen, S., Marjo, C., Rutledge, H., Pan, G. X., Li, L., Taylor, P., Rawal, A. & Hook, J. (2013). Shifting paradigms, development of high-efficiency biochar fertilizers based on nano-structures and soluble components. *Carbon Management*, 4(3), 323-343.
- [49]. Lin, Y., Munroe, P., Joseph, S., & Henderson, R. (2012). Migration of dissolved organic carbon in biochars and biochar-mineral complexes. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 47(5), 677-686.
- [50]. Williams, R. B., & Environmental, U. S. (2005). Bentonite, kaolen and selected clay minerals. *Environmental Health Criteria*, 15, 1-196.
- [51]. Sabah, E., & Çelik, M. S. (1999). Sepiyolit, Özellikleri ve Kullanım Alanları. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 14-15.
- [52]. Aydeniz, A., & Brohi, A. (1991). Gübreler ve gübreleme. *Cumhuriyet Üniversitesi Tokat Ziraat Fakültesi Yayınları*, 10.
- [53]. http://www.terragis.bees.unsw.edu.au/terraGIS_soil/sp_cation_exchange_capacity.html
(Erişim tarihi: 11.07.2016)
- [54]. Nik-Azar, M., Hajaligol, M. R., Sohrabi, M., & Dabir, B. (1997). Mineral matter effects in rapid pyrolysis of beech wood. *Fuel Processing Technology*, 51(1), 7-17.
- [55]. Downie, A., Crosky, A., & Munroe, P. (2009). Physical properties of biochar. In 'Biochar for environmental management, science and technology,.(Eds J Lehmann, S Joseph), 13-32.

- [56]. Chan, K. Y., & Xu, Z. (2009). Biochar, nutrient properties and their enhancement. *Biochar for environmental management, science and technology*, 67-84.
- [57]. Fernández, J. M., Nieto, M. A., López-de-Sá, E. G., Gascó, G., Méndez, A., & Plaza, C. (2014). Carbon dioxide emissions from semi-arid soils amended with biochar alone or combined with mineral and organic fertilizers. *Science of the Total Environment*, 482, 1-7.
- [58]. Song, W., & Guo, M. (2012). Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 138-145.
- [59]. Uchimiya, M., Lima, I. M., Thomas Klasson, K., Chang, S., Wartelle, L. H., & Rodgers, J. E. (2010). Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(9), 5538-5544.
- [60]. Saarnio, S., Heimonen, K., & Kettunen, R. (2013). Biochar addition indirectly affects N₂O emissions via soil moisture and plant N uptake. *Soil Biology and Biochemistry*, 58, 99-106.
- [61]. Murray, H. H. (1991). Overview—clay mineral applications. *Applied Clay Science*, 5(5), 379-395.
- [62]. Yao, Y., Gao, B., Fang, J., Zhang, M., Chen, H., Zhou, Y., Creamer, A. E., Sun, Y. & Yang, L. (2014). Characterization and environmental applications of clay-biochar composites. *Chemical Engineering Journal*, 242, 136-143.
- [63]. ASTM E 873-82 Standard Test Method for Bulk Density of Densified Particulate Biomass Fuels.
- [64]. TS, 2012. Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası tayini rutin referans metot, Türk Standartları Enstitüsü, 1.Baskı, TS EN ISO 712.
- [65]. ASTM E1755 – 95 Standard Test Method for Ash in Biomass

- [66]. ASTM D3175 – 11 Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke
- [67]. ASTM E1690 – 08 Standard Test Method for Determination of Ethanol Extractives in Biomass
- [68]. Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., & Lu, Q. (2004). Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, 85(8). 1201-1211.
- [69]. TS, 1981. Yağlı tohum küspelerinin analiz metotları, Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı, TS 769.
- [70] Tsai, W. T., Liu, S. C., Chen, H. R., Chang, Y. M., & Tsai, Y. L. (2012). Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment. *Chemosphere*, 89(2), 198-203.
- [71]. Smith J.M. (1981). *Chemical Engineering Kinetics* (third ed.) McGraw-Hill, New York
- [72]. Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., & Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4), 1252-1261.
- [73]. Zhao, L., Cao, X., Zheng, W., Wang, Q., & Yang, F. (2015). Endogenous minerals have influences on surface electrochemistry and ion exchange properties of biochar. *Chemosphere*, 136, 133-139.
- [74]. Taşar, Ş. & Duranay, N. Orman atık ürünü esaslı biyokütlenin piroliz ürün verimine kimyasal bileşiminin etkisi.
- [75]. Adıgüzel, A. O. (2013). Lignoselülozik materyallerden biyoetanol üretimi için kullanılan ön-muamele ve hidroliz yöntemleri. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 17(3).
- [76]. Devi, P. & Saroha, A. K. (2015). Effect of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons toxicity and sorption behaviour of biochars prepared

by pyrolysis of paper mill effluent treatment plant sludge. *Bioresource Technology*.

- [77]. Yuan, H., Lu, T., Wang, Y., Huang, H., & Chen, Y. (2014). Influence of pyrolysis temperature and holding time on properties of biochar derived from medicinal herb (radix isatidis) residue and its effect on soil CO₂ emission. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 277-284.
- [78]. Almendros, G., Knicker, H., & González-Vila, F. J. (2003). Rearrangement of carbon and nitrogen forms in peat after progressive thermal oxidation as determined by solid-state ¹³C- and ¹⁵N-NMR spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 34(11), 1559-1568.
- [79]. Zhang, J., & You, C. (2013). Water holding capacity and absorption properties of wood chars. *Energy & Fuels*, 27(5), 2643-2648.
- [80]. Shaaban, A., Se, S. M., Dimin, M., Juoi, J. M., Husin, M. H. M., & Mitan, N. M. M. (2014). Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 31-39.
- [81]. Suteu, D., Zaharia, C., & Malutan, T. (2011). Biosorbents based on lignin used in biosorption processes from wastewater treatment. A review. Lignin, properties and applications in biotechnology and bioenergy. *Nova Science Publishers Inc., New York*, 279-305.
- [82]. Vigouroux, R. Z. (2001). Pyrolysis of Biomass, Rapid Pyrolysis at High Temperature; Slow Pyrolysis for Active Carbon Preparation. *Department of Chemical Engineering and Technology*, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- [83]. Hossain, M. K., Strezov, V., Chan, K. Y., Ziolkowski, A., & Nelson, P. F. (2011). Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92(1), 223-228.

- [84]. Wang, T., Arbestain, M. C., Hedley, M., & Bishop, P. (2012). Chemical and bioassay characterisation of nitrogen availability in biochar produced from dairy manure and biosolids. *Organic Geochemistry*, *51*, 45-54.
- [85]. El-Naggar, A. H., Usman, A. R., Al-Omran, A., Ok, Y. S., Ahmad, M., & Al-Wabel, M. I. (2015). Carbon mineralization and nutrient availability in calcareous sandy soils amended with woody waste biochar. *Chemosphere*, *138*, 67-73.