

Zeyrek (*Linum usitatissimum* L) Posasından 175 °C’de Hidrotermal Piroliz Yöntemiyle Biyochar (Karbonlu Ürün) Eldesi

Vedat Adıgüzel, Sevilay Demirci

Kafkas Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kars
vedatnursen@gmail.com

Yayın Kodu (Article Code): 9 -2A-7

Özet Bu çalışmada Kars’ta “zeyrek” olarak bilinen *Linum usitatissimum* L tohumunun, yağı alındıktan sonra kalan posasından 175°C’de hidrotermal piroliz yöntemiyle biyochar (karbonlu ürün) eldesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyocharların karakterizasyonu yapılmış ve ısıl değerleri ölçülmüştür. Deneysel biyochar verimi %50,83-63,57 olarak tespit edilmiştir. Bu biyocharların ısıl değerleri mevcut yakıtlarla kıyaslandığında turb ve linyit arasında özellikler gösterdiği ve alternatif yakıt kaynağı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Zeyrek, *Linum usitatissimum* L, Biyochar, Hidrotermal Yöntem, Piroliz.

Abstract The seed of *Linum usitatissimum* L that is known as “zeyrek” in Kars has been used in order to extract oil in the region for years. In this study, a serie of biochars were obtained from delipidated residues of zeyrek via the hydrothermal process at 175 °C. The biochars characterized and their calorific value measured.

Experimental biochar yield has been determined as 50,83-63,57 %. It has been concluded that biochar values show characteristics between peat and lignite and it will be an alternative fuel source when the values of these biochars are compared to current fuels.

Keywords: Zeyrek, *Linum usitatissimum* L, Biochar, Hydrothermal carbonization, Pyrolysis

Giriş: Dünyada enerji insanlar için en önemli ihtiyaçlardan biridir. Nüfus artışı ve ekonomik büyüme gibi enerji kullanımının sınırlarını etkileyen birçok sebep vardır. Son yıllarda dünyadaki nüfus artışı yüksek seviyelere ulaştığından gün geçtikçe enerji talebi de artmaktadır. Dolayısıyla sıvı yakıt, doğal gaz ve kömür kullanımı da buna paralel olarak artmıştır. Fakat fosil yakıtlarından elde edilen bu kaynaklar giderek artan karbondioksit emisyonundan dolayı iklim değişikliği ve küresel ısınmanın ana sebebini oluşturmaktadır. Sınırlı petrol kaynakları, küresel ısınma sorunu, sera gazı emisyonu artışı ve artan petrol fiyatları bilim adamlarını alternatif ve ucuz enerji kaynakları bulmaya yöneltmiştir (Motasemi, Afzal, 2013). Bu yenilenebilir kaynaklar ikincil kirliliği düşük ve çevresel etkileri minimum olan atıklardan ve doğal kaynaklardan türetilmektedir. Bu avantajlarından dolayı günümüzün ve geleceğin sürdürülebilir enerji kaynaklarıdır (Panwar NL et al., 2011). Biyokütle bunların en önemlilerinden biridir.

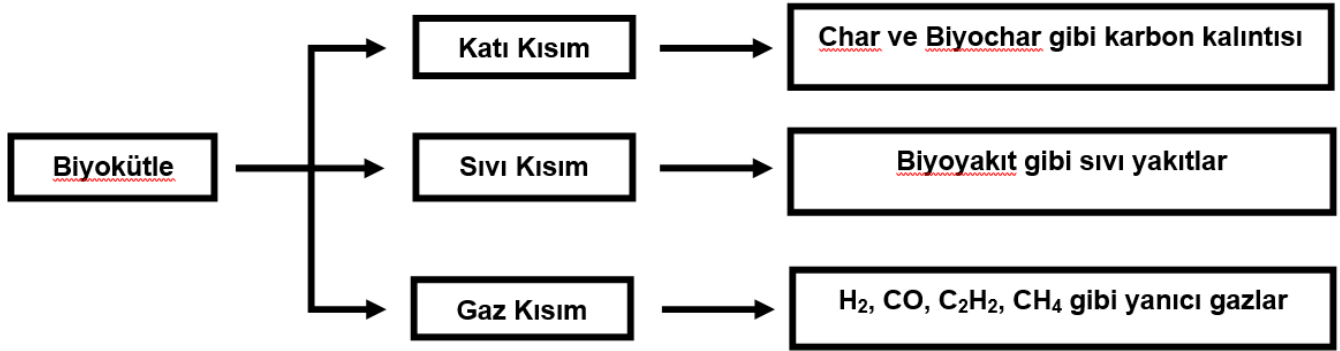
Biyokütle terimi çok geniş anlamda yaşayan organizmalardan üretilen madde anlamına gelmektedir. Örneğin odun, tarımsal atıklar (saman, mısır koçanları, pamuk atıkları vb.) şehir kanalizasyon atıkları, (kağıt endüstrisindeki siyah likör, şeker sanayisinden küspe) endüstriyel organik atıklar gibi (Üçgül, Akgül, 2010). Biyokütle kaynakları yenilenebilir, kükürt konsantrasyonu düşük, dünyada bol bulunan fosil yakıtlarına alternatif olabilecek iyi bir karbon kaynağıdır (Guehenneux et al., 2005). Biyokütleden direkt olarak enerji üretebilir ya da dolaylı şekilde biyoyakıt, biyogaz, biyochar gibi değerli ürünlere de dönüştürülebilir. Gelişen birçok Avrupa ülkesi (Avusturya, Finlandiya, Almanya ve İngiltere v.b.) biyokütleyi enerji kaynağı olarak kullanmaktadır. Ayrıca İsveç, Danimarka, Amerika gibi birçok O.E.C.D. ülkeleri de bu alanda kendilerini geliştirmişlerdir. Örneğin; İsveç’in % 50’sinden fazlası ısınma için biyokütle kullanmaktadır (Bilgen et al., 2008). Bazı ülkelerde

Hindistan cevizi ve pirinç kabuğu gibi tarımsal atıklar ısı üretimi ve küçük çapta güç kaynağı amacıyla kullanılmaktadır (Hashim, Ho, 2011). Brezilya, Kolombiya, Küba, Hindistan, Filipinler ve Tayland gibi geniş şeker endüstrisine sahip ülkeler ise şeker kamışı atıklarını enerji ve ısı kaynağı olarak kullanmaktadır (Motasemi F, Afzal, 2013). Genel olarak biyokütle kaynaklarını üç ana kategoride toplayabiliriz. Bunlar ham kaynaklar, kalıntılar ve evsel atıklardır.

Biyokütlenin yüksek uçucu madde içeriği, yüksek oksijen içeriği, farklı kimyasal yapıların varlığı, düşük yoğunluk ve yüksek su içeriği gibi bazı özellikleri enerji kaynağı olarak düşünülmesi için olumsuz bir etkidir. Bu yüzden biyokütlenin uygun hammaddeye dönüştürülmesi gerekmektedir (Pala et al., 2014).

Biyokütle dönüşüm teknikleri biyokimyasal ve termokimyasal teknikler olarak ayrılabilir.

Termokimyasal teknikler sıvılaştırma, yakma, gazlaştırma, karbonizasyon, pirolizdir. Bu teknikler arasında piroliz, daha fazla verim ve daha az kirlilik oluşturduğundan ön plana çıkmaktadır. Piroliz, oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıkta hidrokarbonların termokimyasal olarak bozunmasıdır. Piroliz prosesinin oluşturulmasında hammadde bileşimi ve deney şartları gibi etkenler önemlidir. Piroliz prosesi yavaş, hızlı ve ani piroliz diye üçe ayrılır. Piroliz şartları; yavaş piroliz için 550- 950 K, hızlı piroliz için 850-1250 K ve ani piroliz için ise 1050-1300 K dir. Yavaş pirolizin ana ürünü char (kömür), hızlı ve ani pirolizinki ise sıvı yakittir (Motasemi ve Afzal, 2013). Reaksiyon sıcaklığı arttırıldığında char veriminin azaldığı çalışmalarda görülmüştür (Fernandez et al., 2009). Biyokütle pirolizi, Şekil 1'de görüldüğü gibi üç fazda üç farklı ürün içeren bir prosestir.



Şekil 1. Piroliz Ürünleri

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen önemli ürünlerinden biri olan biyochar; katı yakıt, ısı, elektrik, gazifikasyon hammaddesi, aktif karbon hammaddesi gibi oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Ayrıca biyocharın toprak kalitesinin artırılması, küresel iklim değişikliğini hafifletmek için karbon filtre, toprak-su gelişmesi, besin tutma, toprak erozyonu ve su kirliliği kontrolü gibi farklı kullanım alanları da vardır (Mullen et al., 2010).

Materyal ve Metot: Zeyrek tohumu uzun yıllardır yağ elde etmek için yörede kullanılmaktadır. Posası ise hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada hidrotermal piroliz yöntemiyle zeyrek posasından biyochar eldesi amaçlanmıştır. Zeyrek tohumları öğütüldükten sonra Soxhlet yöntemiyle çözücü olarak hekzan kullanılarak yağı alınmıştır

(De Castro ve Priego-Capote, 2010). Yağından ayrılmış zeyrek posası örnekleri etüvde 60°C'de 24 saat kurutulduktan sonra, öğütülerek tanecik boyutu 1 mm'ye kadar elendi. Biyokütle/su oranı, 1/4 olacak şekilde 10 gram numune alınarak 200 mL'lik otoklava yerleştirildi. Otoklavın iç sıcaklığı 175°C'ye getirilip, 10 (175-10), 30 (175-30) ve 60 (175-60) dakika bekletilerek toplamda üç adet biyochar örneği elde edildi. Sonra otoklav hızlı bir şekilde soğutulup, içerik filtrasyonla süzülerek katı ve sıvı kısım ayrıldı. Katı kısım saf suyla yıkanıp 105°C'de 24 saat kurutuldu (Pala et al., 2014). Elde edilen biyocharların karakterizasyonu, The LECO Truspec Micro marka elemental analiz cihazıyla ve Perkin Elmer Frontier™ FT-IR spektroskopisi yardımıyla yapıldı. Ayrıca ısıl değerleri de IKA C2000 kalorimetre cihazıyla ölçüldü.

Bulgular: Deneysel biyochar verimi % 50,83-63,57 olarak tespit edilmiştir. IR analiz sonuçlarına göre; 175-10 için, 2924-2854 cm^{-1} 'de double C-H, 1741 cm^{-1} 'de C=O, 1657-1456 cm^{-1} 'de C=C(aromatik), 1161 cm^{-1} 'de C-O-C (selüloz, hemiselüloz), 720 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 175-30 için, 2922-2857 cm^{-1} 'de double C-H, 1743 cm^{-1} 'de C=O, 1642-1450 cm^{-1} 'de C=C(aromatik), 1158 cm^{-1} de C-O-C (selüloz, hemiselüloz), 728 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 175-60 için ise 2924-2855 cm^{-1} 'de double C-H, 1656 cm^{-1} 'de C=O, 1512-1444 cm^{-1} 'de C=C (aromatik), 1159 cm^{-1} 'de C-O-C (selüloz, hemiselüloz), 816 cm^{-1} 'de aromatik C-H piklerine rastlanmıştır.

Tablo: Yaygın kullanılan katı yakıtlarla zeyrek ve biyocharların % bileşim ve ısıl değerlerinin karşılaştırılması (Telli ZK. 1998)

Yakıt	% Bileşim				Isıl Değer (kcal/kg)
	Karbon	Hidrojen	Azot	Oksijen ^a	
Selüloz	44,4	6,2	-	49,4	4100-3700
Odun	48,5-50	5,9-6,3	0,03-0,3	43,4-45,2	4750-4400
Turb	58-60	5,5-6	0,7-3,4	34-34,5	5600-5300
Linyit	57,6-64	5,1-6,1	-	36,3	6800-6550
Esmer kömür	63,3-68,6	4,2-6,5	0,3-0,6	27,2-29,2	7000-6700
Gaz kömürü	80-85	5-5,5	0,6-2,8	10-14,2	8400-8100
Yağlı kömür	88-90	4,5-5,5	0,6-2,8	5-6,5	8600-8300
175-10	53,43	6,96	5,38	34,23	5865
175-30	54,14	6,70	5,12	34,04	6031
175-60	59,83	7,09	5,12	27,96	6127
Zeyrek posası	48,77	6,54	4,90	39,79	4947

^a Toplam yüzde farkından hesaplanmıştır

Tartışma ve Sonuç

Tablodan da görüldüğü gibi 175°C'de elde edilen biyocharların bekleme süresiyle doğru orantılı olarak karbon oranı ve ısıl değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu biyocharların ısıl değerleri mevcut yakıtlarla kıyaslandığında turb ve linyit arasında özellikler gösterdiği ve alternatif yakıt kaynağı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar

Motasemi F, Afzal MT 2013. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28: 317-330.

Panwar NL, Kaushik SC, Kothari S 2011. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 1513-1524.

Üçgül İ, Akgül G 2010. Biyokütle Teknolojisi. *Yekarum Dergi*, 1: 3-11.

Guehenneux G, Baussand P, Brothier M, Poletiko C, Boissonnet G 2005. Energy

production from biomass pyrolysis: a new coefficient of pyrolytic valorisation. *Fuel*, 84: 733-739.

Bilgen S, Keles S, Kaygusuz A, Sarı A, Kaygusuz K 2008. Global warming and renewable energy sources for sustainable development: A case study in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12: 372-396.

Hashim H, Ho W.S. 2011. Renewable energy policies and initiatives for a sustainable energy future in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 4780-4787.

Pala M, Kantarli I.C, Buyukisik H.B, Yanik J 2014. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresource Technology*, 161: 255-262.

Fernandez Y, Arenillas A, Diez M.A, Pis J.J, Menendez J.A. 2009. Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 84: 145-150.

Mullen CA, Boateng AA, Goldberg NM, Lima IM, Laird DA, Hicks KB 2010. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast. *Pyrolysis Biomass and Bioenergy*, 34: 67–74.

De Castro MDL, Priego-Capote F 2010. Soxhlet Extraction: Past and Present Panacea. *J. of Chromatography A*, 1217: 2383-2389.

Telli ZK. 1998. Yakıtlar ve yanma. Palme yayıncılık, Ankara.