

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KAVRULMUŞ BİYOKÜTLE-LİNYİT KÖMÜRÜ KARIŞIMLARININ
BİRLİKTE YANMA DAVRANIŞI VE KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

DİLAN IRMAK ASLAN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SAMSUN
2018

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Dilan Irmak ASLAN tarafından hazırlanan “Kavrulmuş Biyokütle-Linyit Kömürü Karışımlarının Birlikte Yanma Davranışı ve Kinetiğinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 29/01/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Doç. Dr. Selim CEYLAN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Doç. Dr. Yıldırım TOPCU
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye Doç. Dr. Selim CEYLAN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye Yrd. Doç. Dr. Müge SENNAROĞLU
BOSTAN
Marmara Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2018

.....

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

29/01/2018

Dilan Irmak ASLAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KAVRULMUŞ BİYOKÜTLE-LİNYİT KÖMÜRÜ KARIŞIMLARININ BİRLİKTE YANMA DAVRANIŞI VE KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Dilan Irmak ASLAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Selim CEYLAN

Son yıllarda yakma sistemlerinde biyokütle-kömür karışımlarının birlikte kullanımı üzerine çalışmalar yaygınlaşmıştır. Bununla birlikte biyokütle ve kömürün birlikte yakılmasında biyokütle öğütme performansının düşük olması, düşük enerji içeriği nedeniyle yakma fırınlarında kararsız alev oluşumu, yakma fırınlarına beslemede karşılaşılan zorluklar gibi aşılammış sorunlar vardır. Bu sorunlar biyokütlenin kavrulması ile azaltılabilir ve biyokütlenin yakıt özellikleri geliştirilebilir. Bu çalışmada, biyokütle olarak tarımsal bir atık olan Antep fıstığı kabuğu kullanılmış ve farklı azot atmosferi altında farklı kavurma koşullarında (sıcaklık, alıkonma süresi ve gaz akış hızı) kavrulmuş örnekler elde edilmiştir. Elde edilen kavrulmuş örnekler elemental analiz, kalorimetre bombası, FTIR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiş ve Antep fıstığı kabuğunun kavrulmasına sıcaklık (200, 250, 300°C), alıkonma süresi (30, 60, 90 dk), gaz akış hızı (25, 50, 100 mL/dk) gibi kavurma parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar artan kavurma sıcaklığı ve artan kavurma süresi ile örneklerin hidrojen ve oksijen içeriğinin azaldığını fakat karbon içeriğinin arttığını göstermiştir. Ayrıca kavurma şiddetinin artmasıyla üst ısı değer genellikle artarken kütle ve enerji verimi azalmıştır. Optimum enerji verimi, 200°C sıcaklık ve 25 mL/dk gaz akış hızı altında 30 dakika boyunca kavru lan örnekten elde edilmiştir. Bu örnek ile linyit kömürü farklı oranlarda karıştırılmış ve birlikte yanma sırasındaki termal davranışları ve yanma kinetiği incelenmiştir. Kinetik çalışmalar için TGA verilerine Dağılımlı Aktivasyon Enerjisi Modeli (DAEM) uygulanmış ve birlikte yanma reaksiyonuna ait kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Ocak 2018, 90 sayfa

Anahtar Kelimeler: Birlikte yanma, linyit kömürü, kavrulmuş biyokütle, kinetik, TGA

ABSTRACT

Master's Thesis

INVESTIGATION OF CO-COMBUSTION BEHAVIOR AND KINETICS OF TORREFIED BIOMASS-LIGNITE COAL BLENDS

Dilan Irmak ASLAN

Ondokuz Mayıs University

Graduate School of Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Selim CEYLAN

In recent years, studies about the usage of biomass-coal blends at combustion systems have become widespread. However, co-combustion of biomass-lignite coal blends have some persisting problems, such as low biomass grinding performance, unstable flame formation in combustion furnaces due to its low energy content, difficulties in feeding to combustion furnaces. These challenges can be minimized by torrefaction of biomass and the fuel properties of the biomass can be improved. In this study, pistachio shell that is an agricultural waste was used as biomass resource and torrefied samples were obtained in different torrefaction conditions (temperature, residence time and gas flow rate) under an inert nitrogen atmosphere. The torrefied samples were characterized by using conventional proximate and ultimate analyses, oxygen bomb calorimeter, FTIR spectroscopy and the effects of different torrefaction parameters such as temperature (200, 250, 300°C), residence time (30, 60, 90 min) and gas flow rate (25, 50, 100 mL/min) were investigated in torrefaction of pistachio shells. The results showed that with an increase of torrefaction temperature and residence time, the hydrogen and oxygen content of torrefied products decreased while the carbon content increased. The energy and mass yield were also found to decrease with an increase of the severity of torrefaction, whereas the higher heating value increased. The optimum energy yield was obtained with torrefaction of sample during 30 min at 200°C and 25 mL/min gas flow rate. Therefore, lignite coal was blended with this sample at different blending ratios and thermal behavior and combustion kinetics during co-combustion were investigated. The Distributed Activation Energy Model (DAEM) was applied on TGA data for kinetics studies and were determined the kinetic parameters belong to co-combustion reaction.

January 2018, 90 pages

Keywords: co-combustion, lignite coal, torrefied biomass, kinetics, TGA



Aileme,

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Lisans ve lisansüstü eğitimim süresince değerli bilgi ve birikimleriyle bana her zaman yol gösteren, çalışmalarımdaya ilgisini, desteğini, emeğini ve yardımlarını esirgemeyen, kendisiyle her sohbetimde bana yeni bir bakış açısı kazandıran, insanlara olan sevgi, saygı ve hoşgörüsüyle örnek aldığım çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Selim CEYLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve lisansüstü eğitimim süresince her türlü konuda yardımlarını ve emeğini esirgemeyen, değerli bilgi ve birikiminin yanı sıra tecrübelerini de bizlerle paylaşarak yol gösteren ve bu tez çalışmasının tamamlanmasında çok değerli katkıları olan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Yıldray TOPCU'ya

Lisans ve lisansüstü eğitimim süresince değerli bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, bana her zaman yenilikçi ve yapıcı bir bakış açısı sunan saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Feza GEYİKÇİ ve Yrd. Doç. Dr. Berker FİÇİCİLER'a

Yardım ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve birlikte güzel anılar biriktirdiğim değerli arkadaşlarım Nejmi SÖYLER, Buğçe ÖZOĞUL, Zeynep YILDIZ ve Harun UZUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, ailem.. Sevgi ve güvenlerini esirgemeyen her zaman çocukları için yaşayan, ahlaki ve insani değerlerimin şekillenmesindeki iki sanatçıdır annem ve babam. Hayatımdaki en büyük destekçim olan, her zaman üzerime titreyen ve eğitimim için her türlü fedakarlıkta bulunan canım annem Seval ASLAN'a, aldığım her kararda arkamda duran, kendi doğrularımı yaratma fırsatı veren ve bu yolda ışık tutan sevgili babam Hasan Hüseyin ASLAN'a ve hayatımdaki tek dostum canım kardeşim Ladin ASLAN'a sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım. Hayatım boyunca desteğini esirgemeyen sevgili halam Sedef ASLAN'a, üzerimde büyük emekleri olan saygıdeğer büyüklerim babaannem Fatma ASLAN ve dedem Mehmet Mustafa ASLAN'a sonsuz sevgi ve minnetle..

Ocak 2018, Samsun

Dilan Irmak ASLAN

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Dünyadaki Enerji Kaynakları.....	4
1.2. Biyokütle.....	5
1.2.1. Biyokütle çeşitleri.....	6
1.2.2. Biyokütlenin avantajları ve dezavantajları.....	7
1.2.3. Biyokütlenin özellikleri.....	8
1.2.4. Biyokütlenin yapısı.....	12
1.2.5. Türkiye'deki biyokütle potansiyeli.....	17
1.3. Antep Fıstığı.....	19
1.4. Biyokütle Termal Dönüşüm Süreçleri.....	21
2. BİYOKÜTLENİN KAVRULMASI.....	24
2.1. Kavurma İşleminde Biyokütlenin Termal Bozunması.....	24
2.2. Kavurma İşleminde Isıtma Süreci.....	26
2.3. Kütle ve Enerji Dengesi.....	28
2.4. Kavrulmuş Biyokütlenin Özellikleri.....	30
2.5. Kavurma Ürünleri.....	30
2.6. Ürün Verimini Etkileyen Faktörler.....	32
2.6.1. Sıcaklık.....	32
2.6.2. Alıkonma süresi.....	32
2.6.3. Isıtma hızı.....	33
2.6.4. Parçacık boyutu.....	34
2.7. Kavrulmuş Biyokütlenin Uygulamaları.....	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1. Örneklerin Hazırlanması.....	39
3.2. Kavurma Deneyleri.....	39
3.3. Deney Tasarımı.....	41
3.4. Örneklerin Karakterizasyonu.....	42
3.4.1. Yaklaşık analiz.....	42

3.4.2. Tam analiz	43
3.4.3. Isıl değer analizi	43
3.4.4. FTIR analizi.....	43
3.4.5. SEM-EDS analizi	43
3.4.6. ED-XRF analizi.....	43
3.4.7. Nem çekme analizi	44
3.5. Termogravimetrik Analiz	44
3.6. Kinetik Analiz	45
3.6.1. Dağılımlı aktivasyon enerjisi modeli	46
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Kavrulmuş Örneklerin Görünümü	49
4.2. Kütle ve Enerji Verimi	51
4.3. FTIR Analizi Sonuçları	54
4.4. Tam ve Yaklaşık Analiz Sonuçları.....	57
4.5. SEM-EDS Analizi Sonuçları.....	61
4.6. ED-XRF Analizi Sonuçları	62
4.7. Deney Tasarımı	63
4.8. Nem Çekme Davranışının İncelenmesi.....	65
4.9. Termogravimetrik Analiz Sonuçları.....	67
4.9.1. Linyit kömürünün termal davranışı.....	67
4.9.2. Birlikte yanma sırasında kömür/biyokütle karışımlarının termal davranışının incelenmesi	69
4.10. Kinetik Analiz Sonuçları	73
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	78
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

β	Isıtma hızı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat
D_E	Enerji yoğunluğu
dk	Dakika
FI	Kirlilik indeksi
Ea	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
GWh	Gigawatt saat
K	Kelvin, sıcaklık ölçü birimi
kg	Kilogram
kt	Kiloton
k_o	Frekans faktörü
KWh	Kilowatt saat
mg	Miligram
MJ	Megajoule
mL	Mililitre
mm	Milimetre
μm	Mikrometre
ppm	Milyonda bir birim
R	Evrensel gaz sabiti
R^2	Doğrusal uyum katsayısı
SI	Cüruf oluşturma indeksi
TWh	Terawatt saat
x	Dönüşüm oranı
Y_E	Enerji verimi
Y_M	Kütle verimi

KISALTMALAR

AFK	Antep fıstığı kabuğu
ASTM	Amerikan Test ve Malzemeler Derneği
BMİDÇS	Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi
Btu	İngiliz Isı Birimi
DAEM	Dağılımlı Aktivasyon Enerjisi Modeli
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
DTG_{maks}	Maksimum ağırlık kaybı
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
ED-XRF	Enerji Dağılımlı X-ışını Floresans Spektrometresi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HHV	Üst Isıl Değer

KAFK	Kavrulmuş Antep fıstığı kabuğu
ktep	Kiloton petrol eşdeğeri
LK	Linyit Kömürü
Mtep	Milyon ton petrol eşdeğeri
OECD	Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TG	Termogravimetri
TGA	Termogravimetrik Analiz



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 1990-2040 yılları arasında dünya enerji tüketimi	5
Şekil 1.2. Katı yakıtların için Van Krevelen diyagramı.....	9
Şekil 1.3. Bitkisel biyokütlenin temel bileşenleri	12
Şekil 1.4. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı ve ısıtma işlemi ile yapının parçalanması	13
Şekil 1.5. Selülozun yapısı.....	14
Şekil 1.6. Hemiselülozun yapısı.....	14
Şekil 1.7. Hemiselülozun bileşenleri.....	15
Şekil 1.8. Sert ağaçlarda lignin yapısı.....	16
Şekil 1.9. Yumuşak ağaçlardaki lignin yapısı.....	16
Şekil 1.10. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm süreçleri	21
Şekil 2.1. Lignoselülozik biyokütlenin kavurma sürecinde meydana gelen fizikokimyasal olaylar	25
Şekil 2.2. Lignoselülozik bileşenlerin termal bozunması	26
Şekil 2.3. Nemli bir biyokütlenin kavurma aşamaları ve enerji gereksinimleri.....	27
Şekil 2.4. Kavurma işleminin kütle ve enerji dengesi.....	29
Şekil 2.5. Biyokütlenin kavurulması esnasında oluşan ürünler	31
Şekil 3.1. Kavurma sisteminin deney düzeneği	40
Şekil 4.1. Ham Antep fıstığı kabuğu.....	49
Şekil 4.2. 200°C’de kavru örneklerin görünümü.....	49
Şekil 4.3. 250°C’de kavru örneklerin görünümü.....	50
Şekil 4.4. 300°C’de kavru örneklerin görünümü.....	50
Şekil 4.5. Ham örnek ve 200°C’de kavru örneklerin FTIR spektrumları	55
Şekil 4.6. 250°C’de kavru örneklerin FTIR spektrumları	55
Şekil 4.7. 300°C’de kavru örneklerin FTIR spektrumları	56
Şekil 4.8. Ham örneğin, ürünlerin ve linyit kömürünün Van Krevelen diyagramı....	59

Şekil 4.9. a) x300, b) x500 büyütme ile ham Antep fıstığı kabuğunun SEM görüntüleri	61
Şekil 4.10. a) EDS analizi için seçilen yüzey, b) EDS spektrumu.....	61
Şekil 4.11. Ham Antep fıstığı kabuğu külünün kimyasal bileşimi	62
Şekil 4.12. Ortalamalar için ana etkiler grafiği	64
Şekil 4.13. S/N oranları için ana etkiler grafiği	64
Şekil 4.14. Ham AFK ve KAFK-200-30d-25N ürününün nem çekme davranışı.....	65
Şekil 4.15. Linyit kömürünün farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.....	67
Şekil 4.16. Linyit kömürünün farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri	68
Şekil 4.17. 20°C/dk ısıtma hızında kömür ve kavrulmuş Antep fıstığı kabuğu karışımlarının TG eğrileri.....	69
Şekil 4.18. 20°C/dk ısıtma hızında Kömür ve kavrulmuş Antep fıstığı kabuğu karışımlarının DTG eğrileri.....	70
Şekil 4.19. Farklı ısıtma hızlarında 70LK:30KAFK karışımının TG eğrileri.....	72
Şekil 4.20. Farklı ısıtma hızlarında 70LK:30KAFK karışımının DTG eğrileri.....	72
Şekil 4.21. Kuru hava atmosferinde linyit kömürünün yanmasına ait DAEM grafiği	74
Şekil 4.22. 70LK:30KAFK karışımının birlikte yanmasına ait DAEM grafiği.....	74
Şekil 4.23. 80LK:20KAFK karışımının birlikte yanmasına ait DAEM grafiği.....	75
Şekil 4.24. 90LK:10KAFK karışımının birlikte yanmasına ait DAEM grafiği.....	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Biyokütle kaynaklarının sınıflandırılması.....	7
Çizelge 1.2. Türkiye birincil enerji arzında yenilenebilir enerji kaynaklarının miktarları	18
Çizelge 1.3. Antep fıstığının yıllara göre üretim miktarları.....	20
Çizelge 3.1. Kavurma koşulları ve ürün kodları	40
Çizelge 4.1. Ham ve kavrulmuş örneklerin kütle ve enerji analizi	52
Çizelge 4.2. Ham ve kavrulmuş örneklerde bulunan fonksiyonel gruplar.....	56
Çizelge 4.3.Örneklerin tam ve yaklaşık analiz sonuçları.....	58
Çizelge 4.4. Ham AFK için kül bileşimi, cüruf oluşturma ve kirlilik indeksi	63
Çizelge 4.5. Deneilerde kullanılan faktörler ve seviyeleri	63
Çizelge 4.6. Farklı ısıtma hızlarında kömürün yanma karakteristikleri.....	68
Çizelge 4.7. Farklı oranlardaki LK-KAFK karışımlarının yanma özellikleri.....	71
Çizelge 4.8. Farklı ısıtma hızlarında 70LK:30KAFK karışımının yanma özellikleri.....	73
Çizelge 4.9. LK ve LK-KAFK karışımlarının yanma sürecindeki farklı dönüşüm oranları için hesaplanan kinetik parametreler	76

1. GİRİŞ

Endüstrileşme ve artan nüfus enerjiye olan talebi arttırmaktadır. Fosil yakıtlar günümüzde en önemli enerji kaynağı olmakla birlikte sınırlı miktarda bulunmaktadır (Lu vd, 2013). Tahminlere göre 200 yıllık kömür, 65 yıllık doğal gaz ve 40 yıllık petrol kaldığı bildirilmektedir (Aboyade vd, 2013). Kömür en önemli fosil yakıtlardan biri olup dünya ana enerji kaynaklarının %26'sını, küresel elektrik üretim kaynaklarının ise %46'sını oluşturmaktadır. Ayrıca kömür, sıvı yakıtların ve kimyasalların üretiminde de önemli rol oynamaktadır. Türkiye kömür rezervleri açısından önemli bir potansiyele sahip olup bu kömür büyük oranda linyit kömürüdür. Toplam linyit rezervleri miktarı yaklaşık olarak 11,4 milyon tondur. Bununla birlikte linyit kömürü genel olarak düşük ısıtma değerine sahiptir ve termik enerji santrallerinde kullanılmaktadır (Çapık vd, 2012). Fosil yakıtların yanması büyük miktarda CO₂, SO₂ ve NO_x'in atmosfere yayılmasına neden olmaktadır. Bu durum çevresel açıdan endişeleri arttırmaktadır. Fosil yakıtların tüketiminin ve buna bağlı olarak çevresel problemlerin artması ve ayrıca enerji kaynaklarının güvenliği ve gelecek yıllarda enerjiye erişim imkânlarının belirsizliği fosil yakıtlara alternatif olabilecek yenilenebilir, temiz enerji kaynaklarının araştırılmasını hızlandırmıştır.

Biyokütle birçok açıdan fosil yakıtlara önemli bir alternatif olarak düşünülebilir. Biyokütle bol miktarda bulunması, yenilenebilir ve temiz olması açısından önemli bir kaynaktır. Ayrıca fotosentez kabiliyetinden dolayı net CO₂ salınımı sıfır olup yakıtların yanması sonucu meydana gelecek çevresel sorunları azaltabilme potansiyeline sahiptir (Gil vd, 2010).

Türkiye biyokütle açısından oldukça zengin bir ülkedir. Biyokütle kaynaklarının büyük kısmını ise tarımsal atıklar meydana getirmektedir. Türkiye'de tarımsal atıklar oldukça çeşitlidir ve üretilen atık miktarı yıllık yaklaşık 55 milyon tondur (Toklu, 2017). Ancak bu kaynak verimli şekilde değerlendirilememekte, tarımsal atıklar genellikle tarlalarda bırakılmakta veya hasat ertesi yakılmaktadır.

Antep fıstığı kabuğunun tarımsal biyokütle olarak büyük bir potansiyeli vardır. Antep fıstığı et endüstrisi, pastacılık ve şekerleme gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılmakta ve kabuk/fıstık oranı (%45) dikkate alındığında, önemli miktarda Antep fıstığı kabuğu atık olarak ortaya çıkmaktadır (Açıkalin vd, 2012). Atıl durumda

bulunan ve değerli bir atık olan Antep fıstığı kabuğunun herhangi bir kullanım alanı olmayıp uygun bir şekilde değerlendirilmemekte ve yakacak olarak tüketilmektedir. Türkiye'nin, yıllık 150.000 ton üretim ile toplam Antep fıstığı üretimindeki payı %14,9'dur ve dünya Antep fıstığı üretiminde üçüncü sıradadır (Bartzas ve Komnitsas, 2017).

Gelişmekte olan ülkelerde enerjide dışa bağımlılık önemli bir konudur. Bunun yanında fosil yakıt tüketimi ile çevreye yayılan sera gazı emisyonlarının azaltılması ve mevcut fosil yakıt kaynaklarının kullanımının azaltılması önemli hedeflerdendir. Türkiye enerjide dışa bağımlı bir ülkedir. Bu durumun ekonomik sıkıntıları olduğu gibi stratejik açıdan da önemli bir sorun oluşturmaktadır. Türkiye'nin öncelikli hedeflerinden biri de enerjide dışa bağımlılığı azaltmak ve kömür gibi yerli enerji kaynaklarımızdan yararlanma miktarını arttırmaktır (Incekara ve Ogulata, 2017). Fakat bilindiği gibi kömür gibi fosil yakıtların yanması sonucu küresel ısınma, sera gazı salınımı ve iklim değişikliği gibi ciddi çevre sorunları meydana gelmektedir.

Biyokütlenin kömür gibi bir fosil yakıtta eklenmesi ve bu iki yakıtın birlikte kullanımı, kullanılan fosil yakıt miktarını ve dolayısıyla fosil yakıt kullanımına bağlı olarak meydana gelen ciddi çevre sorunlarını azaltmaktadır. Daha az fosil yakıt kullanımı enerji kaynakları açısından yurt dışına bağımlılığı da azaltacaktır. Biyokütlenin, fosil yakıtlar ile karıştırılması sera gazı salınımını azaltacağı gibi, biyokütlenin içerdiği oksijen yanma veriminin artmasına yardımcı olabilir. Ayrıca kömür ve biyokütlenin birlikte kullanılması biyokütle birikiminin meydana getirdiği sorunları çözecek ve ekonomik açıdan katkı sağlayacaktır (Goldfarb ve Liu, 2013). Biyokütle ve kömürün çimento fabrikalarında ya da güç santrallerinde birlikte kullanılması CO₂ salınımını azaltacağı gibi biyokütlenin düşük kükürt içeriği sayesinde yakma işleminde biyokütle kullanımı ile SO₂ emisyonları da azalacaktır. (Nunes vd, 2014; Yaman vd, 2001). Bu nedenle günümüzde biyokütle-kömür karışımlarının birlikte pirolizi üzerine çalışmalar giderek artmaktadır. Birleşik Krallık ve Amerika Birleşik Devletlerinde aktif olarak kömür ve biyokütleyi birlikte kullanan güç santralleri bulunmaktadır (Bilgic vd, 2016; Xu vd, 2014). Biyokütle ve kömür uçucu madde miktarları, kül bileşimi, yoğunluk, kalorifik değer, H/C ve O/C oranları gibi farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Bu farklılıklar birlikte yanma ve piroliz sırasında farklı reaktiflik ve termal davranışa neden olmaktadır.

Geçmişte kömür ve biyokütlenin birlikte yakılması üzerine birçok çalışma mevcuttur. Bununla birlikte günümüzde biyokütlenin kömür ile birlikte yakılmasında aşılammış sorunlar vardır. Bunlar;

- 1) Biyokütlenin yetersiz öğütülebilirliği ve yüksek enerji ihtiyacı,
- 2) Düşük enerji içeriği nedeniyle yakma fırınlarında kararsız alev oluşumu,
- 3) Biyokütlenin düşük akışkanlaşma kabiliyeti sonucu yakma fırınlarına beslemede karşılaşılan zorluklardır.

Bu problemler biyokütlenin kullanımının yaygınlaşmasını engellemektedir. Bu sorunlar biyokütlenin kavrulması ile giderilebilir ve biyokütlenin yakıt özellikleri geliştirilebilir. Kavurma işlemi ile ham biyokütleye göre nem içeriği düşük ve ısı değeri yüksek kömürümsü bir ürün elde edilecektir. Kavurma biyokütlenin öğütülebilirliğini de arttırmaktadır. Ayrıca düşük nem içeriği kavrulmuş ürünün saklama ömrünü de uzatmaktadır.

Bu çalışmada, farklı sıcaklıklar ve farklı gaz akış hızı altında değişen sürelerde kavrulmuş Antep fıstığı örnekleri üretilmiş ve bu örnekler elementel analiz, kalorimetre bombası, FTIR spektroskopisi gibi analitik cihazlar kullanılarak karakterize edilmiştir. En uygun şartlarda üretilen örnek linyit kömürü ile karıştırılarak yanma sırasındaki termal davranış incelenmiştir. Kinetik çalışmalar için TGA verilerine DAEM kinetik metodu uygulanmış ve kinetik veriler kullanılarak uygun karışım oranı belirlenmiştir.

Çalışmanın amaçları genel olarak;

- Atıl durumda bulunan, enerji içeriği düşük ve nem içeriği yüksek biyokütle atıklarının farklı kavurma parametreleri kullanılarak verimli yakıt haline getirilmesi,
- Kavrulmuş biyokütlenin, ülkemizde büyük miktarda rezervleri olan fakat düşük enerji içeriği ve yüksek nem oranından dolayı yakma verimi düşük linyit kömürleri ile karıştırılarak yakma veriminin artırılması,
- Fosil yakıt kaynaklı azot ve sülfür gazlarının salınımı ve oluşan kül miktarını azaltmak,
- Fosil yakıt kullanımının azaltılması dolayısıyla çevreye olan zararın indirgenmesi,
- Enerjide dışa bağımlı olan ülkemiz için alternatif ve yerli bir enerji kaynağı olma potansiyeli olan kavrulmuş biyokütlenin incelenmesidir.

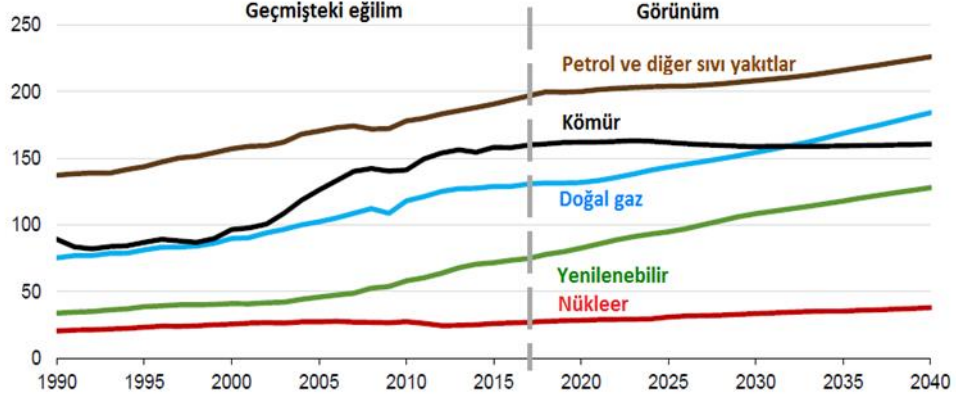
Değerli bir tarım endüstrisi atığı olan Antep fıstığı kabuğunun kavrulması ile enerji içeriğinin artırılması, en uygun kavurma koşullarının incelenmesi ve elde edilen kavrulmuş ürün ile düşük enerji içerikli linyit kömürünün birlikte yanma kinetiğinin incelenmesi üzerine literatürde detaylı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılan bu çalışma ile Antep fıstığının kavrulmasına sıcaklık, süre ve gaz akış hızı gibi parametrelerin etkisi ve kavrulmuş Antep fıstığı kabukları ile linyit kömürünün birlikte yanma davranışı ilk kez incelenecektir. Ayrıca bu çalışma, farklı oranlarda karıştırılan kavrulmuş Antep fıstığı kabukları ile linyit kömürünün birlikte yanma kinetiği ve en uygun karışım oranının belirlenmesi üzerine ilk çalışma olacaktır.

1.1. Dünyadaki Enerji Kaynakları

Dünya Enerji Konseyi 2013 raporuna göre, enerji kaynakları yenilenebilir enerji kaynakları (güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidrolik güç, jeotermal enerji, dalga enerjisi ve biyokütle) ve yenilenemez enerji kaynakları (kömür, petrol, doğal gaz ve nükleer enerji) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Anonim, 2013).

2017 enerji görünümü raporuna göre, dünya toplam enerji tüketimi 2015 yılında 575 katrilyon Btu iken 2040 yılında %28 oranında bir artış ile 820 Btu'ya yükseleceği beklenmektedir. Ayrıca 2040 yılına kadar enerji tüketimindeki bu artışın %60'ından fazlasının, Çin ve Hindistan'ı içeren OECD dışı Asya ülkelerinden gerçekleşeceği ve 2015-2040 yılları arasında OECD üyesi olmayan ülkelerdeki enerji tüketimi %41 oranında artarken, OECD ülkelerinde %9'luk bir artış olacağı öngörülmüştür (Anonim, 2017a). 1990-2040 yılları arasında farklı enerji kaynaklarına göre dünya enerji tüketimi Şekil 1.1'de verilmiştir.

Şekil 1.1'de görüldüğü gibi 2040 yılında kömür haricindeki tüm yakıtların kullanımı belirgin olarak artmaktadır. Yenilenebilir enerji ve nükleer enerji tüketimi en hızlı artan enerji kaynakları olurken, fosil yakıtların dünyanın enerji talebini karşılamakta baskın olması beklenmektedir. 2015-2040 yılları arasında yenilenebilir enerjinin yılda ortalama %2,3 artış göstereceği ve fosil yakıtların 2040 yılında dünya enerji tüketiminin yaklaşık %77'sini karşılayarak günümüzde olduğu gibi en önemli enerji kaynağı olmaya devam edeceği bildirilmiştir. Doğal gazın ise, 2015 ve 2040 yılları arasında yıllık ortalama %1,4 oranında artan küresel tüketimi ile en hızlı büyüyen fosil yakıt olacağı beklenmektedir.



Şekil 1.1. 1990-2040 yılları arasında dünya enerji tüketimi (Anonim, 2017a)

Sıvı yakıtların tüketiminde yılda ortalama % 0,7 artış olacağı ve kömür kullanımının yılda %0,1 oranında bir artış yatay seyrini sürdüreceği öngörülmektedir. Ayrıca enerji kaynaklarının kullanımı ile ilgili CO₂ emisyonlarının 2015-2040 yılları arasında %0,6 oranında artacağı ve bu seviyenin 1990-2015 seviyesinin %1,3 altında gerçekleşeceği beklenmektedir. Enerji kaynaklarının kullanılması ile ilgili CO₂ emisyonlarının artması, kömür kullanımının yerini doğal gaz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının almasıyla kademeli olarak azalırken, bu artışın 2015 yılından önce başladığı ve gözlenen dönem boyunca artmaya devam ettiği bildirilmiştir (Anonim, 2017a). Bu nedenle biyokütle gibi sera gazı etkisini azaltma kabiliyetine sahip, fosil yakıtlara alternatif olabilecek yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanımı tercih edilmelidir.

1.2. Biyokütle

Günümüzde, atmosferdeki CO₂ gibi sera gazlarının artışı nedeniyle fosil yakıtlardan, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına bir yöneliş vardır. Biyokütle, birçok açıdan fosil yakıtlara iyi bir alternatiftir. Biyokütle, günümüzdeki ve gelecekteki enerji talebinin çoğunun karşılanması için kullanılabilir, sürdürülebilir bir yenilenebilir enerji kaynağıdır (Gokcol vd, 2009). Biyokütle, fotosentez yoluyla bitkiler tarafından güneş enerjisinin organik maddelere dönüştürülmesi ile meydana gelmektedir ve kimyasal enerji şeklinde güneş ışığı depolanmış olan organik maddelerdir (Ellabban vd, 2014; Gokcol vd, 2009; McKendry, 2002a).

Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi'ne (BMİDÇS) göre, biyokütle şu şekilde tanımlanmaktadır:

“ Biyokütle, bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalar kaynaklı, fosilleşmemiş ve biyolojik olarak bozunabilen organik maddelerdir. Tarım, ormancılık ve ilgili endüstrilerden oluşan ürünler, yan ürünler, kalıntılar ve atıkların yanı sıra endüstriyel ve belediye atıklarının fosilleşmemiş ve biyolojik olarak bozunabilen organik kısımları da biyokütleyle dahildir. Ayrıca biyokütle, fosilleşmemiş ve biyobozunur organik materyalin bozunmasından oluşan gazları ve sıvıları da içermektedir (Anonim, 2005).

Biyokütle, geleneksel ürünlere alternatif olarak kabul edilen en umut verici enerji kaynaklarından biridir. Petrol ve kömür gibi geleneksel fosil yakıtların aksine, biyokütle yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir (Mao vd, 2015). Biyokütle, fosil yakıtlara göre daha hızlı bir yaşam döngüsüne sahip olup sürdürülebilir şekilde üretilebilir bir kaynaktır ve CO₂ döngüsünde yer almasından dolayı küresel ısınma problemlerini azaltabilir. Fotosentez sırasında CO₂, biyokütle tarafından lignoselüloza dönüştürülür ve yanma sonucu tekrar açığa CO₂ salınımı olur. Böylece net CO₂ miktarı sıfır olacağından atmosferdeki CO₂ birikimi ve sera etkisine bir katkı sağlanmaz (Gil vd, 2010).

1.2.1. Biyokütle çeşitleri

Avrupa Komisyonu'nun biyokütle tanımlamasına göre, ürünler, yan ürünler, tarımsal, ormansal ve endüstriyel kalıntıların yanı sıra endüstri ve belediye katı atıklarının fosil olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen kısımları gibi çeşitli türde biyokütle kaynakları bulunmaktadır (Long vd, 2013).

Literatürde çeşitli ölçütlere dayalı farklı sınıflandırmalar yapılmıştır. Biyokütle kaynakları genellikle kökenine, özelliklerine, bileşimine, kullanımına ve bertaraf yöntemine göre sınıflandırılmaktadır (Li vd, 2017). Yaygın olarak kabul edilen iki sınıflandırma vardır. Bunlardan birincisi biyokütle kaynaklarını işlenmemiş biyokütle ve kullanılmayan/atık biyokütle olarak iki ana sınıfa ayırırken diğer sınıflandırma biyokütle kaynaklarını tanımsal, ormansal ve sucul biyokütle ile atık ve ekili biyokütle olarak alt sınıflara ayırmaktadır (Long vd, 2013). Çizelge 1.1'de biyokütle kaynaklarının sınıflandırılması ve her tip biyokütle kaynağı için örnekler verilmiştir.

Çizelge 1.1. Biyokütle kaynaklarının sınıflandırılması (Long vd, 2013)

Biyokütle Grupları	Alt Sınıflandırma	Örnekler
İşlenmemiş biyokütle	Ormansal biyokütle	Enerji bitkileri Otlar Ekili bitkiler Orman biyokütlesi
	Sucul biyokütle	Algler Su bitkileri Mikroorganizmalar
Kullanılmayan/ atık biyokütle	Kentsel atıklar	Evsel katı atıklar, kanalizasyon
	Tarımsal katı atıklar	Kabuk, yaprak, talaş, odun, ağaç ve çalı kalıntıları
	Endüstriyel atıklar	Atık yağlar ve endüstriyel sıvılar, plastikler, organik çamur, kauçuk

1.2.2. Biyokütlenin avantajları ve dezavantajları

Biyokütle yenilenebilir enerji kaynağı olarak büyük potansiyele sahiptir ve dünya ana enerji kaynaklarının %14'ünü oluşturmaktadır (Bilgiç, 2014). Biyokütle, fosil yakıtlara göre daha hızlı bir yaşam döngüsüne sahip olup sürdürülebilir bir kaynaktır.

Enerji kaynağı olarak biyokütle ve biyokütle yakıtlarının kullanımının aşağıda belirtildiği gibi çeşitli avantajları mevcuttur.

- Fotosentez ile havadaki karbondioksiti yapısında tutmasından dolayı karbon-nötral doğası vardır. Bu nedenle sera gazı etkisini azaltma kabiliyetine sahiptir. Dolayısıyla küresel ısınmanın azalmasına katkıda bulunmaktadır (Gil vd, 2010)
- Katı yakıtların geleneksel veya yeni dönüşüm teknolojileri güç ve ısı üretmek için biyokütleye uygulanabilmektedir. Dönüşüm esnasında düşük ilk ateşleme ve yakma sıcaklıkları ve mükemmel reaktiviteye sahip biyolojik olarak bozunabilen kaynaktır (Bilgiç, 2014).
- Biyokütle, potansiyeli ülkeden ülkeye değişmesine rağmen, dünya çapında oldukça bol miktarda bulunan bir enerji kaynağıdır.

- Biyokütle düşük miktarda kül, karbon, sabit karbon, azot, sülfür, silisyum ve iz elementlerini ve yüksek miktarda uçucu madde, Ca, H, Mg ve P, yapısal organik bileşenler, ekstratlar, suda çözünebilen besin elementlerini içermektedir (Vassilev vd, 2015).
- Biyokütle kullanımı ile tehlikeli emisyonlar (CH₄, CO₂, NO_x, SO_x, zehirli iz elementleri), biyokütle kalıntıları ve atıkları azaltılırken, mevcut fosil yakıtlar korunmaktadır (Vassilev vd, 2015).

Enerji kaynağı olarak biyokütle kullanımının birçok avantajı olmasına rağmen günümüzde biyokütle kullanımı ile ilgili aşılamamış bazı problemler vardır. Aşağıda belirtilen bu problemler biyokütlenin kullanımının yaygınlaşmasını engellemektedir.

- Biyokütle düşük yoğunluğa, düşük ısı değere, yüksek nem içeriğine ve yüksek oksijen/karbon oranına sahiptir (Bilgiç, 2014).
- Yoğunluğu çok düşük olduğu için biyokütlenin nakliye bedeli yüksektir. Yüksek nem içeriği ise depolama sırasında çürümeye neden olmaktadır (Bilgiç, 2014; Vassilev vd, 2015).
- Lifli yapısından dolayı öğütülebilirliği yetersiz ve enerji ihtiyacı yüksektir.
- Düşük kül füzyon sıcaklıkları işlem esnasındaki teknolojik problemlere (topaklanma, tortu oluşumu, cüruf, kirlenme, korozyon, erozyon) sebep olmaktadır (Vassilev vd, 2015).
- Geliştirilmiş biyokütle pazarlarının eksikliği, yüksek yatırım maliyeti ve yetiştirme, hasat, toplama, nakliye, depolama ve önileme maliyetleri. Ekstra su, gübre ve zirai ilaçların kullanımı (Vassilev vd, 2015).

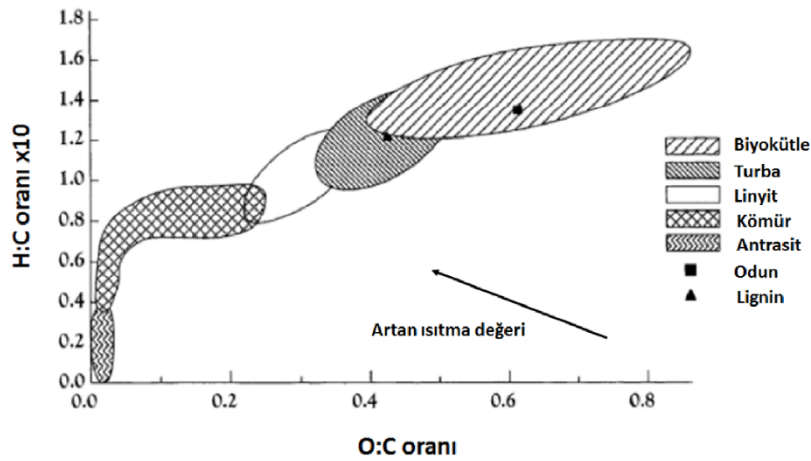
1.2.3. Biyokütlenin özellikleri

Biyokütle dönüşüm teknolojisinin seçimini ve daha sonrasında ortaya çıkabilecek işlem zorluklarını biyokütle kaynağına özgü olan özellikler belirlemektedir. Nem içeriği, ısı değeri, sabit karbon ve uçucuları oranı, kül içeriği, alkali metal içeriği biyokütlenin dönüşüm teknolojileri için önemli parametrelerdir (McKendry, 2002a).

Biyokütle düşük yoğunluğa, düşük ısı değere, yüksek nem içeriğine ve yüksek oksijen/karbon oranına sahiptir. Biyokütle, fosil yakıtlara kıyasla yüksek miktarda oksijenden oluşur; bu esas olarak karbonhidrat yapısından kaynaklanmaktadır. Biyokütle genellikle kuru madde bazında ağırlıkça %30-40 oranında oksijen

içermektedir. Biyokütlenin temel bileşeni olan karbon ise kül içeriğine bağlı olarak kuru bazda ağırlıkça %30 ile %60 arasında bulunmaktadır. Biyokütlenin diğer temel bileşeni genellikle kuru bazda ağırlıkça %5-6 oranında bulunan hidrojenidir. Ayrıca biyokütle az miktarda azot, kükürt ve klordan oluşur ki bunlar kuru madde bazında yaklaşık %1 oranında bulunmaktadır. Kuru külsüz temelde biyokütlenin ısı değeri, 20 GJ/ton civarındadır ve bu fosil yakıtlardan daha düşüktür. Bu esasen biyokütlenin yüksek oksijen içeriğinden kaynaklanmaktadır (Bilgiç, 2014).

Biyokütle ve fosil yakıtların yakıt kaliteleri, Şekil 1.2'deki Van Krevelen diyagramında gösterilen O:C ve H:C oranlarına göre karşılaştırılabilir. Bu grafikte düşük oranlar daha yüksek enerji içeriğine karşılık gelmektedir. Yakıtın O:C veya H:C oranı ne kadar düşükse ısıtma değeri o kadar yüksektir ve dolayısıyla elde edilen ürün kalite olarak da daha üstün bir yakıttır (İbrahim, 2013; McKendry, 2002b).



Şekil 1.2. Katı yakıtların için Van Krevelen diyagramı (McKendry, 2002b)

Van Krevelen diyagramına göre, ham biyokütlenin H:C ve O:C oranları sırasıyla 1,4-1,6 ve 0,55-0,75 aralığındadır. Kavurma gibi termal ön işlem teknikleri uygulandığında biyokütlenin kimyasal bileşimi kömüre yaklaşır ve bu biyokütlenin daha yüksek ısı değere sahip olmasını sağlar (Bilgiç, 2014; Vassilev vd, 2015).

Biyokütle cazip bir yenilenebilir enerji kaynağı olmasına rağmen, enerji dönüşüm ünitelerinde sinterlenme, kümelenme, tortu oluşumu ve korozyon gibi farklı sorunlara yol açan yanıcı olmayan inorganik unsurların varlığından dolayı kullanımı genellikle zordur (Cuvilas, 2015). Biyokütle yakma işlemi, düşük termal verimliliğe ve yüksek kirletici emisyonlara sahiptir ve ayrıca cüruf ve kirletici tortu oluşumu gibi kül problemleri de mevcuttur (Liu ve Han, 2015). Biyokütle yakma sistemlerinde, ısı

transfer yüzeylerinde tortu oluşumu tüm katı yakıtlı kazanlar için en büyük problemlerden biridir ve yalnızca işletme maliyetini değil aynı zamanda yanma sürecini ve emisyonları da etkilemektedir (Cuvilas, 2015). Cüruf ve kirletici tortular olarak adlandırılan bu tortular, ısı transferini önemli ölçüde azaltabilir ve gaz akışını yönlendirerek metal yüzeylerin korozyonuna sebep olmaktadır (Benavente ve Fullana, 2015).

Cüruf oluşumu, radyoaktif ısı transferinin baskın olduğu kazan bölümlerinde gerçekleşen birikimi ifade etmektedir. Cüruf, katı hale soğumadan eriyen veya yumuşayan kül parçacıkları, ısı yüzeyine ulaştığında oluşmaktadır. Kirletici tortular genellikle kömürdeki veya biyokütledeki uçucu inorganik elementlerin buharlaşması sonucu oluşmaktadır. Kazanın konveksiyon bölgesinde sıcaklık düştükçe, bu elementlerin oluşturduğu bileşikler, kül parçacıkları ve ısıtma yüzeyi üzerinde yoğunlaşır ve birikime sebep olan bir tutkal oluştururlar (Cuvilas, 2015; İbrahim, 2013).

Kül oluşumu temelde biyokütlenin özelliklerine ve seçilen yakma teknolojisine bağlı olan oldukça karmaşık bir mekanizmadır ve külün varlığı yanma sürecini etkilemektedir. Yakıtların cüruf ve kirletici tortular oluşturma eğilimi kül bileşimine bağlıdır. Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg ve Fe elementlerini içerenler reaksiyonlara girerek kül kirliliğine ve cürufuna neden olur (Benavente ve Fullana, 2015). Yakıt bileşiminde Cl, P veya Si ile birleşmiş alkali metallerin (Na, K) varlığı, külün erime noktasını oldukça düşürdüğü için büyük önem taşımaktadır. Ayrıca Ca ve S elementlerinin yüksek içeriği cüruf veya kirlenme sürecini engellemektedir (García vd, 2017). Kül davranışı ve bileşimi, deformasyon sıcaklığı, çekme sıcaklığı ve akış sıcaklığı ile tanımlanmıştır. Bu özellikler, kömür veya biyokütlenin yanması sırasında kül cürufu ve kirlenme riskini öngörmek için geliştirilen çeşitli oranlar ve endekslerle birleştirilmektedir. Bu risk büyük ölçüde potasyum, sodyum, klor ve sülfür konsantrasyonundan etkilenmektedir (Cuvilas, 2015). Bu çalışmada, kirlilik ve cüruf oluşturma indeksi sırasıyla Eşitlik 1.1 ve Eşitlik 1.2 kullanılarak belirlenmiştir.

-Kirlilik İndeksi:

Kirlilik ve cüruf oluşturma indekslerinin belirlenmesinde en yaygın olarak kullanılan ve en tanımlayıcı oran bir örneğin düşük ve yüksek erime noktasına sahip oksitlerini ilişkilendiren baz-asit oranıdır ($R_{b/a}$) (Cuvilas, 2015).

$$FI = \frac{Fe_2O_3+CaO+MgO+Na_2O+K_2O}{SiO_2+TiO_2+Al_2O_3} x(Na_2O + K_2O) \quad (1.1)$$

Kirillik indeksi $\leq 0,6$ ise düşük, $0,6 < FI \leq 1,6$ ise orta, $1,6 < FI \leq 40$ yüksek ve $FI > 40$ şiddetlidir (Cuvilas, 2015).

-Cüruf Oluşturma İndeksi:

$$B/A = \frac{Fe_2O_3+CaO+MgO+Na_2O+K_2O+P_2O_5}{SiO_2+TiO_2+Al_2O_3} \quad (1.2)$$

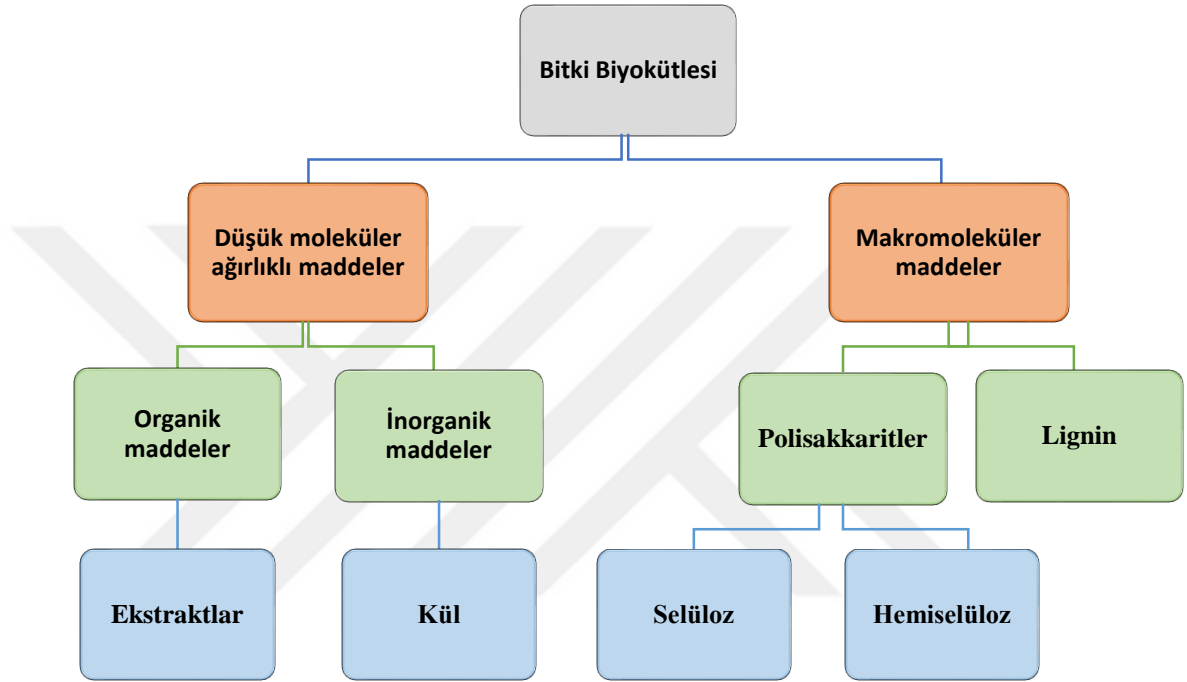
Cüruf oluşturma indeksi $B/A < 0,5$ ise düşük, $0,5 < B/A < 1,0$ ise orta, $1,0 \leq B/A < 1,75$ ise yüksek ve $B/A \geq 1,75$ ise şiddetlidir (Cuvilas, 2015).

Doğrudan yakma uygulamaları için biyokütlenin en büyük dezavantajı, geleneksel fosil yakıtlara kıyasla düşük ısıtma değerleri ve zayıf öğütülebilirliğidir (Sule, 2012; Thanapal vd, 2014). Biyokütlenin lifli yapısından kaynaklanan yetersiz öğütülebilirliği enerji tüketimini önemli ölçüde artırmakta ve yakıt hazırlama ve besleme işlemleri sırasında sorun oluşturmaktadır. Ham biyokütle öğütülürken veya toz haline getirilirken aşırı miktarda enerji tüketmekte ve plastik davranışlarından ötürü düşük bir yanıcı yakıt kalitesine neden olmaktadır (Liu ve Han, 2015). Bu sorunlar biyokütlenin kavrulması ile giderilebilmekte ve biyokütlenin yakıt özellikleri geliştirilebilmektedir. Kavurma işlemi ile biyokütlenin güçlü lifleri kırılğan hale gelmekte ve bu durum öğütme için gereken maliyeti ve enerjiyi düşürerek biyokütlenin öğütülebilirliğini artırmaktadır (Poudel vd, 2015a; Poudel vd, 2015b).

Kavrulmuş biyokütle kırılğan bir yapıya sahiptir ve kavurma sırasında gerçekleşen depolimerizasyon, uçucuların açığa çıkması ve karbonizasyon nedeniyle mekanik dayanımı azalmaktadır. Kavrulmuş biyokütlenin gevrek yapısından dolayı öğütülebilirliği kolaylaşmakta ve öğütme için gerekli enerji azalmaktadır. Literatürdeki çoğu çalışma, kavrulmuş biyokütleyi öğütmek için gereken enerjinin ham biyokütle için gerekli olan miktarın %10-20'si kadar olduğunu bildirmektedir (Sule, 2012). Ayrıca artan öğütülebilirlik tutuşabilirlik ve reaktiviteyi iyileştirmekte ve gazlaştırma, piroliz ve kömür-biyokütlenin birlikte yakılması işlemlerinde verimliliği artırmaktadır (Poudel vd, 2015a).

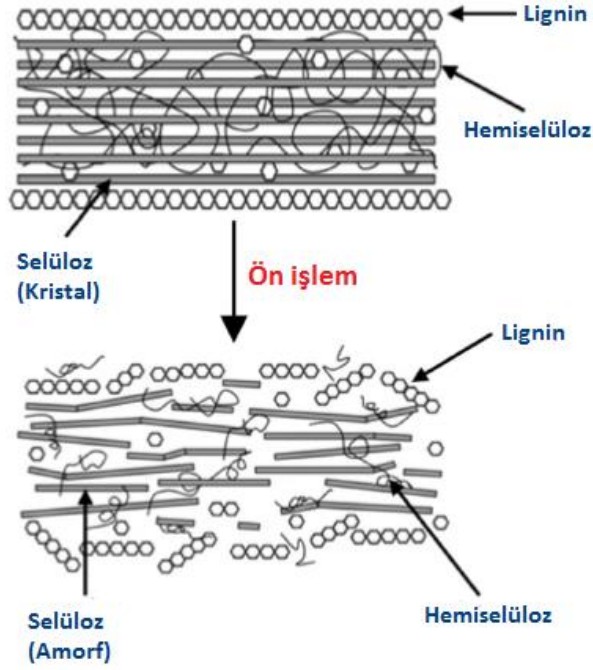
1.2.4. Biyokütlenin yapısı

Lignoselülozik biyokütle hemiselüloz, selüloz, lignin olmak üzere üç temel bileşenden ve yapıda çok daha az miktarlarda bulunan ekstraktlar ve külden oluşmaktadır. Hemiselüloz ve selüloz polisakkarit şekerdir; bu nedenle aslında lignoselülozik biyokütle esas olarak lignin ve karbonhidrattır (Kabir ve Hameed, 2017). Bitkisel bir biyokütlenin temel bileşenleri Şekil 1.3’de verilmiştir.



Şekil 1.3. Bitkisel biyokütlenin temel bileşenleri (Acharya vd, 2015)

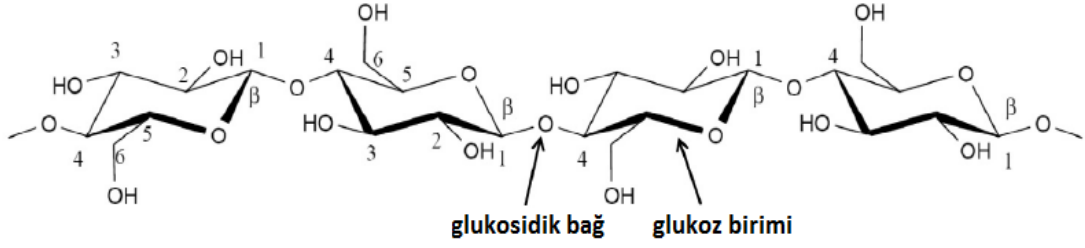
Lignoselülozik biyokütle tarımsal atıklar, orman ürünleri ve belediye biyolojik katı atıklardan üretilebilir. Her bileşenin bileşimi elbette türe, olgunluğa ve iklim koşullarına bağlıdır. Her tür lignoselülozik biyokütle Şekil 1.4’de gösterildiği gibi benzer hücre duvarı yapılarına sahiptir, ancak her türün bileşiminde ve kalınlığında değişiklikler olabilir. Çoğu lignoselülozik biyokütle kuru bazda yaklaşık %80 uçucu madde ve %20 sabit karbon içermektedir (Acharya vd, 2015).



Şekil 1.4. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı ve ısıl işlem ile yapının parçalanması (Bundhoo, 2018)

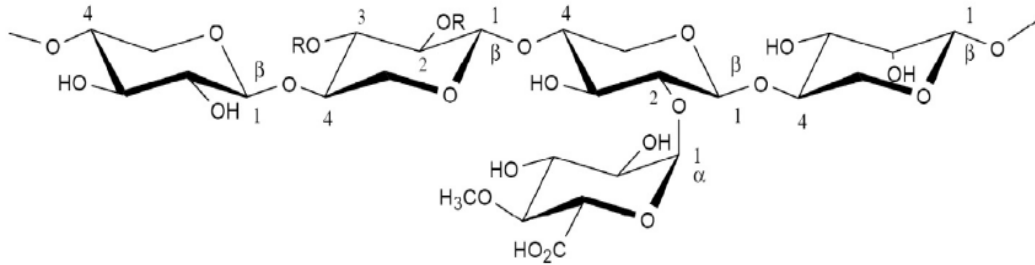
Lignoselülozik biyokütlenin termal muamelesi esnasında Şekil 1.4’de gösterildiği gibi selüloz, hemiselüloz ve lignin parçalanmaktadır. Lignoselülozik bileşenlerin parçalanmasıyla biyokütlenin nem çekme davranışını artıran hidroksil (-OH) molekülleri serbest bırakılır (Acharya vd, 2015).

Selüloz, bitki hücrelerinin hücre duvarında en fazla miktarda bulunan organik bir polimerdir ve Şekil 1.5’de görüldüğü gibi, birbirlerine β (1 \rightarrow 4) glukosidik bağları tarafından bağlanmış D-glukoz birimlerinin doğrusal kombinasyonundan oluşan bir polisakkarittir. Bu polimer 10.000’in üzerinde olabilen çok yüksek bir polimerizasyon derecesine sahiptir (Anca-Couce, 2016; Dhyani ve Bhaskar, 2017). Selüloz, diğer lignoselülozik bileşenlere kıyasla yüksek miktarda karbon içerir ve biyokütle içerisindeki enerji içeriğinin önemli bir bölümünden sorumludur. Glukoz monomerleri arasındaki hidrojen bağları selülozun yapısal bütünlüğünü korur ve ona mekanik dayanım ve kimyasal kararlılık gibi eşsiz özelliklerini verir (Acharya vd, 2015; Dhyani ve Bhaskar, 2017). Ayrıca selüloz, kristal yapısından dolayı kuvvetli alkali dahil çoğu çözücüde çözünmez (Kabir ve Hameed, 2017).

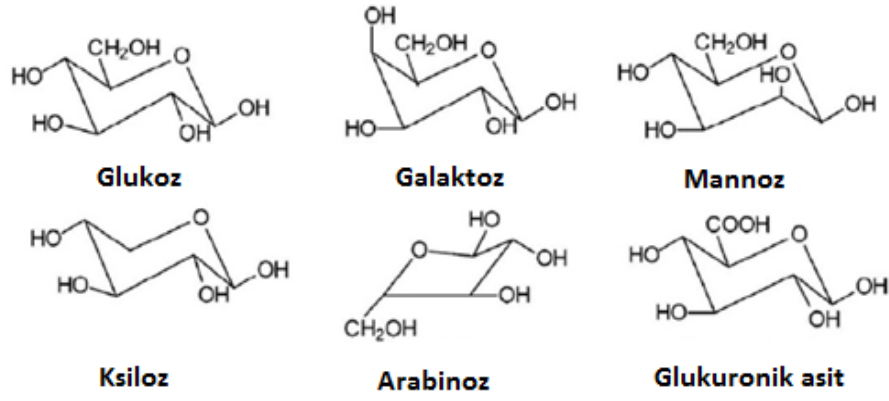


Şekil 1.5. Selülozun yapısı (Anca-Couce, 2016)

Hemiselüloz, selüloz liflerini çevrelemekte ve selüloz ile lignin arasında bir bağlantı birimi olarak yer almaktadır. Hemiselüloz, heterojen dallanmış karmaşık bir polisakarit grubudur. Glukoz, galaktoz, mannoz, ksiloz, arabinoz ve glukuronik asit gibi farklı monomerler hemiselülozun yapısal bileşenleridir. Şekil 1.6'da hemiselülozun yapısı ve Şekil 1.7'de hemiselülozun temel bileşenlerinin yapısı gösterilmiştir. Hemiselülozun polimerizasyon derecesi 50-200 monomerdir yani selülozdan çok daha düşüktür. Selüloz hidrolize dayanıklı bir kristal yapıya sahipken, hemiselüloz amorf olup, fiziksel dayanıklılığı azdır (Anca-Couce, 2016; Dhyani ve Bhaskar, 2017). Hemiselüloz, kimyasalların veya ısının etkileri altında selülozdan daha hızlı parçalanarak amorf bir organik polimerdir. Lignoselülozik biyokütledeki hemiselüloz oranı genellikle toplam kuru biyokütlenin %20-40'ını oluşturur. Bununla birlikte selüloz, toplam lignoselülozik kuru maddenin %30-50'sini oluşturmaktadır (Kabir ve Hameed, 2017). Hemiselüloz, yoğunlaştırma işlemi sırasında bir bağlayıcı olarak işlev görebilen bazı yapışkan malzemeler içerebilir bu nedenle, bir katkı maddesi kullanılmadan kavrulmuş biyokütleyi pelet haline getirmek zordur (Acharya vd, 2015).

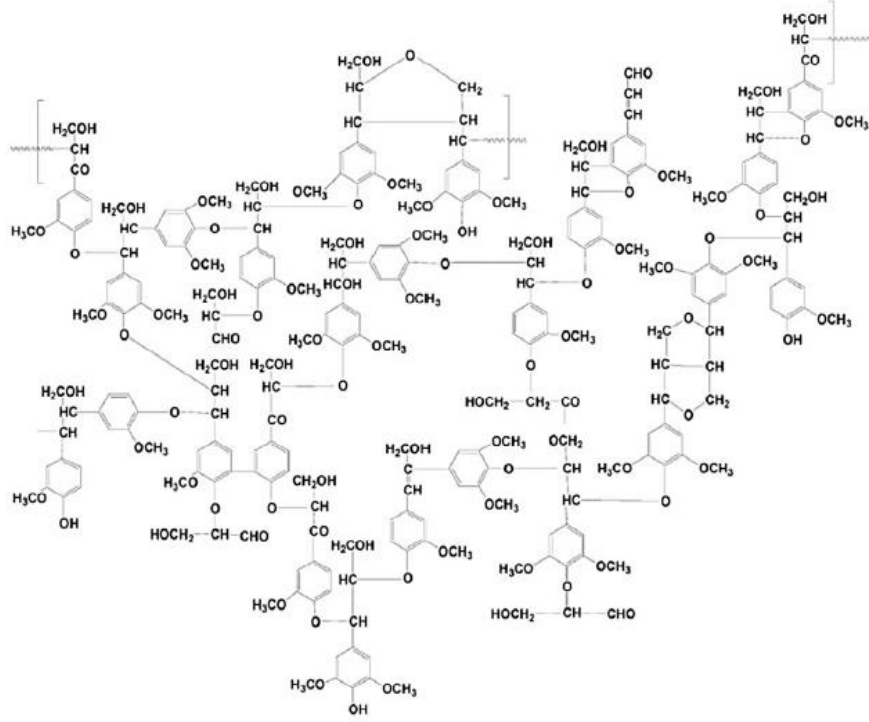


Şekil 1.6. Hemiselülozun yapısı (Anca-Couce, 2016)

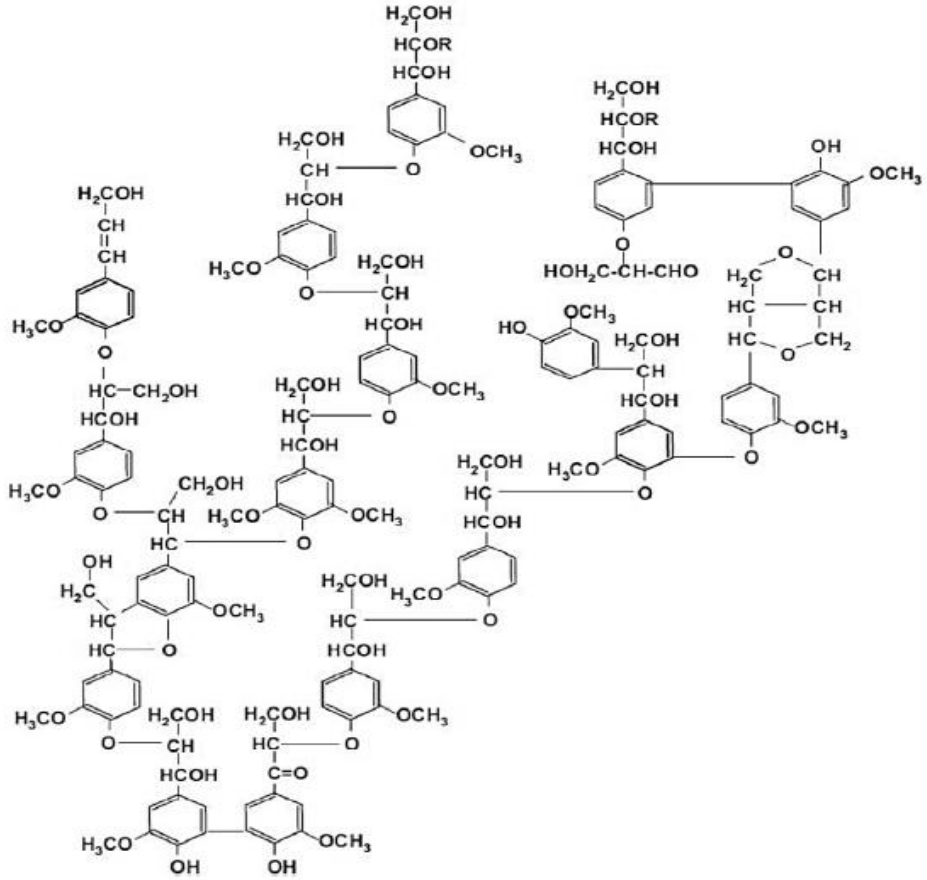


Şekil 1.7. Hemiselülozun bileşenleri (Anca-Couce, 2016)

Lignin, lignoselülozik biyokütlenin karbonhidrattan daha büyük bir kısmını oluşturur. Lignin, farklı şekillerde bağlanmış birkaç hidroksil ve metoksi içeren fenil propan ve aromatik halkardan oluşan, karmaşık dallanmış, üç boyutlu amorf bir fenol polimerdir (Acharya vd, 2015; Dhyani ve Bhaskar, 2017; Kabir ve Hameed, 2017). Şekil 1.8’de sert ağaçlardaki Şekil 1.9’da ise yumuşak ağaçlardaki lignin yapıları verilmiştir. Lignoselülozik biyokütlerde ligninin temel işlevi, hücre duvarında selüloz ve hemiselüloz yapıları arasında bağlayıcı bir element olarak çalışmaktır (Acharya vd, 2015). Lignin yapısı bitki yapısı boyunca uzanır ve bitkiye mekanik dayanım ve patojenlere karşı savunma sağlar. Ayrıca bitkilerin sertliği ve hidrofobik özellikleri de lignine bağlanır (Kabir ve Hameed, 2017). Lignin 125°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve nem içeriği % 10-15 arasında uygulandığında yoğunlaştırma işleminde tutkal olarak da çalışır. Kavurma sıcaklıkları 275°C'nin üzerine çıkıncaya kadar ligninin önemli termal bozunması oluşmaz, bu nedenle ham biyokütlenin peletleştirilmesi, 275 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ek bir bağlayıcı gerektirir (Acharya vd, 2015).



Şekil 1.8. Sert ağaçlarda lignin yapısı (Anca-Couce, 2016)



Şekil 1.9. Yumuşak ağaçlardaki lignin yapısı (Anca-Couce, 2016)

Lignoselülozik biyokütle yapısında üç temel bileşenin dışında bazı ekstraktlar ve inorganik bileşenleri de içermektedir. Ekstraktif maddeler; alkaloidler, uçucu yağlar, glukozitler, sakızlar, pektinler, fenolikler, proteinler, reçineler, saponinler, basit şekerler, nişastalar, terpenler ve mumlar gibi organik maddeleri içermektedir. Bu maddeler polar (alkol, metilen klorür veya su) veya polar olmayan çözücüler (hekzan veya toluen) kullanarak biyokütleden çekilebilirler. İnorganik bileşenler biyoküttele kül halinde bulunmaktadır. Başlıca inorganik bileşenler potasyum, kalsiyum, sodyum, silisyum, fosfor ve klor bileşikleridir (Dhyani ve Bhaskar, 2017). Ekstraktlar, biyokütlenin renk, koku, tat ve çürüme direnci gibi karakteristik özelliklerine katkıda bulunmaktadırlar. Biyoküttele inorganik bileşenler genellikle organik bileşenler ile karşılaştırıldığı zaman daha düşük konsantrasyonda bulunmaktadır. Kütlece azalan sırada yaygın olarak bulunan temel elementler C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, Mn ve Ti'dir. Biyokütle yakma yoluyla üretilebilecek küllerin bileşimi küller, fosfatlar, karbonatlar, silikatlar, klorürler, sülfatlar, oksihidroksitler, nitratlar veya hidroksitler gibi inorganik maddelerden oluşurlar. Bu nedenle inorganik maddeler külü oluşturan bileşenlerdir (Anca-Couce, 2016).

1.2.5. Türkiye'deki biyokütle potansiyeli

Türkiye çeşitli enerji kaynakları sahip olmasına rağmen, kaynakların çoğunun kalitesi ve miktarı enerji üretmek için yeterli değildir ve toplam enerji tüketiminin %70'ini ithal enerji ile karşılamaktadır (Kotcioğlu, 2011). Türkiye'nin ana enerji kaynakları özellikle ülkenin doğu kesiminde bulunan hidrolik enerji ve linyittir. Türkiye büyük petrol ve gaz rezervlerine sahip değildir ve yüksek kaliteli kömürde olduğu gibi, neredeyse tüm petrol ve doğalgaz ithal edilmektedir. Fakat Türkiye enerji bağımlılığını ve sera gazını azaltacak yeterli yenilenebilir enerji potansiyeline sahiptir ve coğrafi konumu yenilenebilir enerji kaynaklarının çoğunun kapsamlı bir şekilde kullanılması için birçok avantaj sağlamaktadır (Toklu, 2017). Hidroelektrik, rüzgâr, biyokütle, jeotermal ve güneş enerjisi gibi ticari olarak işletilebilen kaynaklardan yaklaşık olarak 560 TWh civarında yıllık yenilenebilir enerji potansiyeli tahmin edilmektedir (Kotcioğlu, 2011).

2015 yılında Türkiye'deki toplam elektrik üretimi 261.783 GWh olup, üretimin %6,5'lik kısmı jeotermal, rüzgâr, katı biyokütle, güneş, biyogaz ve atıkları içeren yenilenebilir enerji ve atık kaynaklarından sağlanmaktadır. Ayrıca 2015'deki hidrolik

güç toplam elektrik üretiminde 25,6'lık paya sahiptir (Anonim, 2017c). Türkiye elektrik enerjisi tüketimi 2016 yılında 278,4 milyar kWh olarak gerçekleşmiştir. Elektrik tüketimi 2017 yılı Temmuz ay sonu itibariyle bir önceki yılın Temmuz ayı sonuna göre %4,7 artarak 167,1 milyar kWh, elektrik üretimi ise bir önceki yılın Temmuz ayı sonuna göre %6,7 oranında artarak 167,3 milyar kWh olarak gerçekleşmiştir. 2017 yılı Temmuz ayı sonu itibariyle elektrik üretimimizin, %34'ü doğal gazdan, %31'i kömürden, %24'ü hidrolik enerjiden, %6'sı rüzgârdan, %2'si jeotermal enerjiden ve %3'ü diğer kaynaklardan elde edilmiştir (Anonim, 2017b).

Türkiye, fosil yakıtlardan elektrik üretme eğilimindedir ve birincil enerji petrol, linyit kömürü, doğal gaz, jeotermal ve hidroelektrik kaynaklarından sağlanmaktadır (Toklu, 2013). 2020 yılında Türkiye'deki toplam birincil enerji üretim ve tüketimi sırasıyla 59,23 ve 280,51 Mtep olarak beklenmektedir (Bilgen vd, 2015). Yenilenebilir enerji kaynaklarından birincil enerji arzına ait veriler ve 2020 yılı için tahminler Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Türkiye birincil enerji arzında yenilenebilir enerji kaynaklarının miktarları (Toklu, 2013)

Yenilenebilir enerji kaynakları	2000	2005	2010	2015	2020
Birincil enerji arzı (ktep)					
Hidro güç	2656	4067	4903	7060	9219
Jeotermal, güneş ve rüzgar	978	1683	2896	4242	6397
Biyokütle ve atık	6457	5325	4416	4001	3925
Yenilenebilir enerji üretimi	10.091	11.074	12.215	15.303	19.741

Türkiye'de biyokütle enerjisi, enerji potansiyeli bakımından en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir (Bilgen vd, 2015). Türkiye'nin kırsal bölgelerindeki en önemli ve en büyük potansiyele sahip yenilenebilir enerji kaynağı biyokütledir. Türkiye'nin toplam biyokütle enerjisi potansiyeli yaklaşık 32 Mtep, kullanılabilir biyokütle potansiyeli ise yaklaşık 17 Mtep'dir (Kotcioğlu, 2011).

Türkiye'nin başlıca biyokütle üretimi, buğday samanı, odun ve odunsu malzemeler, kozalak kabuğu, fındık kabuğu, tahıl tozu, ürün kalıntıları ve meyve ağaç kalıntılarına dayanmaktadır (Toklu, 2013). Kullanılmayan kalıntı ve atıkların büyük bir bölümü biyokütle kullanımını genişletmek için önemli bir potansiyele sahiptir. Türkiye'de yılda yaklaşık $3,4 \times 10^7$ ton buğday samanı üretilmektedir. Buğday tarlalarda

yakılarak veya bazen toprağa karıştırılarak bertaraf edilmektedir. Samanın üst ısıl değeri, yüksek dereceli kömürün (üst ısıl değeri yaklaşık 28 MJ/kg'dır.) yaklaşık yarısıdır. Fındık kabuğu ve fındık çotanağı potansiyel olarak önemli enerji kaynaklarıdır. Türkiye'de fındık kabuğunun yıllık olarak üretilen miktarının yaklaşık olarak 350000 ton olduğu tahmin edilmektedir. Fındık kabuğunun üst ısıl değeri 19,2 MJ/kg'dır (Toklu, 2017). Ayrıca geleneksel biyokütle (yakacak odun ve gübre) Türkiye'de önemli bir enerji üretim oranına sahiptir fakat ormanların azalması ve yakın geçmişte hayvancılığın azalması ile bu oran azaltılmıştır. Geleneksel biyokütle genellikle ticari olmayan yakıt olarak kullanılmakta ve yerli enerji üretiminin dörtte birini karşılamaktadır (Kotcioğlu, 2011).

1.3. Antep Fıstığı

Antep fıstığı, aslında Akdeniz ülkeleri ve Orta Doğu'nun tuzlu, kuru ve sıcak bölgelerinde yaygın olarak yetiştirilen yerli bir üründür. Günümüzde ise üretim alanı genişlemiş olup Avustralya'dan ABD'ye kadar tüm dünyada ticari olarak yetiştirilmektedir (Açıklan vd, 2012; Bartzas ve Komnitsas, 2017). Antep fıstığı ağaçlarını yetiştirmek için ideal iklim koşulları, sıcak ve kuru yazlar ile kısa süren ılımlı kışlardır. Bu iklim koşulları özellikle Türkiye'nin güney doğusunda görülmektedir. Güneydoğu Anadolu Bölgesi Antep fıstığı üretiminde her yıl artan üretim verimi ile büyük bir potansiyele sahiptir (Apaydın-Varol vd, 2007). Ayrıca ülkemizin Ege, Akdeniz ve hatta İç Anadolu bölgelerinde bulunan toplam 56 ilinde Antep fıstığı yetiştirilebilmektedir. Antep fıstığı Türkiye'nin çoğu bölgesinde yetiştirilmesine rağmen; özellikle, Gaziantep, Kahramanmaraş, Adıyaman, Şanlıurfa, Mardin, Diyarbakır ve Siirt illerinde Antep fıstık üretimi diğer illere göre nispeten daha yüksektir.

Antep fıstığı, fıstık türleri arasında, kalp sağlığı için yağ asitleri, metaller, fitosterol, fenolik ve diğer bileşenlerin en zengin kaynağıdır ve bu nedenle tüketimi son on yılda giderek daha popüler hale gelmiştir (Açıklan vd, 2012; Bartzas ve Komnitsas, 2017)

Antep fıstığı bir atıştırılabilirlik olarak çok popüler olmakla birlikte, salam ve sosis gibi et endüstrisinde, pasta, lokum, baklava, dondurma ve diğer geleneksel Türk tatlılarının bir parçası olarak pastacılık ve şekerleme sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, kabuk/fıstık oranı (%45) dikkate alındığında, önemli

miktarda Antep fıstığı kabuğu ortaya çıkmaktadır. Bu kabuklar için olası bir değerlendirme yöntemi yakmadır fakat kabukların düşük ısıtma değerinden dolayı yakma değerlendirme için etkili bir yöntem değildir. Fakat enerji kaynağı veya organik sentez için ham madde olarak kullanılmak üzere katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmelerinden umut verici sonuçlar elde edilebilir. Bu nedenle, Antep fıstığı kabuğunun termokimyasal dönüşümü üzerine bazı çalışmalar yapılmıştır (Açıklım vd, 2012).

Antep fıstığının ekonomik ve besin değeri nedeniyle, üretimi uluslararası ve iç talep açısından çok önemlidir. Dünyadaki Antep fıstığı hasat alanı 2002 yılında 19.340 hektar iken 2012 yılında 47.882 hektara yükselmiştir. Ayrıca aynı yıllar için Türkiye'deki hasat alanı artışı 37.428 hektardan 53.071 hektara kadar genişletilmiştir. Çizelge 1.3'de Türkiye'deki Antep fıstığı üretimi ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Çizelge 1.3. Antep fıstığının yıllara göre üretim miktarları (Anonim, 2016)

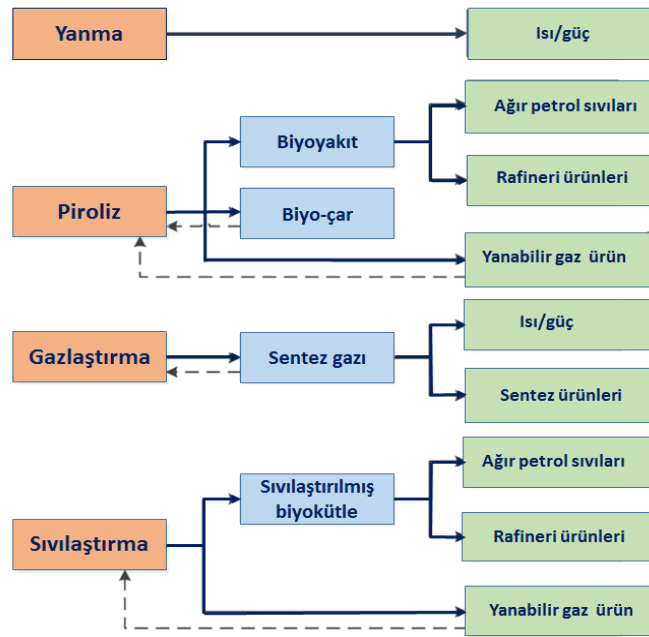
Yıl	Meyve veren ağaç sayısı (bin)	Meyve vermeyen ağaç sayısı (bin)	Üretim
2008	28.668	14.033	120.113
2009	30.144	11.461	81.795
2010	29.617	10.562	128.000
2011	30.868	10.419	112.000
2012	37.150	12.428	150.000
2013	38.116	12.006	88.600
2014	39.330	11.153	80.000
2015	40.597	11.633	144.000
2016	42.570	17.193	170.000

Küresel ölçekte, Antep fıstığı üretimi, 1994 yılında 348 kt iken 2014 yılında 856 kt'a yükselmiştir. Üretim payı bakımından İran (416 kt) en büyük Antep fıstığı üreticisidir ve onu ABD (233 kt) ve Türkiye (80 kt) izlemektedir. Birleşmiş Milletler Tarım ve Gıda Örgütü verilerine göre; 2012 yılındaki en büyük Antep fıstığı üretimi, toplam üretiminin %46,9'una sahip olan İran'da 472.097 ton olarak gerçekleşmiştir. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki 231.000 ton üretim, toplam üretimin %22,9'unu

oluşturmaktadır. Türkiye ise 150.000 tonluk üretimi ile toplam üretimin %14,9'una sahiptir (Bartzas ve Komnitsas, 2017).

1.4. Biyokütle Termal Dönüşüm Süreçleri

Biyokütle birçok farklı kaynaktan elde edilebilecek bir hammaddedir ve bu hammaddeyi biyoyakıt, biyogaz gibi kullanılabilir bir enerjiye dönüştürmek gereklidir. Hammaddenin enerjiye dönüşümü için kullanılan çeşitli süreçler vardır. Bunlar biyokimyasal ve termal dönüşümlerdir. Biyokimyasal dönüşümler fermentasyon ve anaerobik parçalanmadan, termal dönüşüm ise biyokütlenin gazlaştırılması, pirolizi, yakılması ve sıvılaştırılmasından oluşmaktadır. Şekil 1.10'da biyokütlenin termokimyasal dönüşüm süreçleri, ürünler ve ürünlerin kullanım alanları verilmiştir. Biyokütlenin termal dönüşüm süreçleri ise aşağıda kısaca açıklanmıştır.



Şekil 1.10. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm süreçleri (Cai vd, 2017)

Piroliz, maddelerin oksijen yokluğunda orta veya yüksek sıcaklıktaki (300-700°C) termokimyasal bozunmasıdır. Piroliz biyokütleden faydalanılmasında en umut verici teknolojilerden biridir. Hemen hemen tüm biyokütle türleri termokimyasal dönüşüm için kaynak olarak kullanılabilir. Biyokütle pirolizi ile hammaddeler piroliz koşullarına bağlı olarak katı biyo-çar, sıvı biyoyakıt ve yanabilir gaz yan ürünlere

dönüştürülebilir. Piroliz ile biyokütleden elde edilen sıvı biyoyakıtlar var olan petrol rafinerilerine entegre edilerek ya da gelecekte kurulacak biyorafinerilerde kullanılarak hidrokarbonların üretiminde kaynak olarak kullanılabilirler. Biyo-çar sabit karbon ile külden oluşmaktadır ve toprak iyileştirici ya da alternatif olarak aktif karbon hammaddesi olarak değerlendirilebilir. Buna ek olarak biyo-çarın kararlı yapısı ve karbon içeriğinden dolayı karbon atmosfere salınmayıp tutulmuş olur. Dolayısıyla, sera gazı salınımı düşünüldüğünde biyo-çarın karbon negatif bir yapısı vardır. Gaz ürün genel olarak sentez gazlarından oluşmaktadır ve uygun katalizörlerin kullanılması ile kimyasal veya gübre üretiminde kullanılabilir.

Piroliz ısıtma hızına bağlı olarak yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flaş piroliz olarak sınıflandırılır. Yavaş pirolizde, ısıtma hızı diğer piroliz işlemleri ile karşılaştırıldığında çok yavaş ve süre daha uzundur. Yavaş piroliz genellikle biyo-çar elde etmek için kullanılır. Biyokütle düşük veya sabit bir sıcaklığa ısıtılır ve oluşan buharlar sürekli olarak ayrılmaktadır. Hızlı ve flaş piroliz yüksek ısıtma hızlarında, yüksek sıcaklıkta (675-775 K) ve kısa alıkonma sürelerinde gerçekleştirilir ve maksimum sıvı biyoyakıt üretimi için kullanılmaktadır. Flaş piroliz 103-104°C/s ısıtma hızlarında gerçekleştirilirken hızlı pirolizin ısıtma hızı 10-200°C/s aralığındadır. Hızlı ve flaş pirolizin alıkonma süreleri sırasıyla, 0,5–10 s (genellikle < 2s) ve < 0,5 s'dir. Lignoselülozik biyokütle söz konusu olduğunda, hızlı piroliz ile sıvı verimi ağırlıkça %50-70'e kadar ulaşabilirken flaş piroliz ile %75-80'e kadar daha yüksek bir biyoyakıt verimi elde edilebilir (Syed-Hassan vd, 2017). Bu çalışmanın konusu olan ve ılımlı piroliz olarak adlandırılan kavurma işlemi biyokütlenin yakıt özelliklerini geliştirerek onu daha üstün bir ürüne dönüştüren bir biyokütle iyileştirme işlemidir ve çalışmanın ikinci bölümünde detaylı olarak işlenmiştir.

Yanma, aşırı hava varlığında organik malzemenin yanma sürecidir. Her iki işlemde de meydana gelen reaksiyonlar açısından gazlaştırma ile yanma arasında bazı benzerlikler mevcuttur. Fakat yanma depolanan kimyasal enerjiyi doğrudan termal enerjinin bir kaynağı olarak ısıya dönüştürmeyi (Örneğin; Buhar türbini kullanılarak elektrik üretimi için) amaçlarken gazlaştırma, sıcak bir baca gazı değil, enerji açısından zengin hafif bir gaz karışımı üretmeyi amaçlamaktadır (Syed-Hassan vd, 2017).

Gazlaştırma, bir dizi kimyasal reaksiyon sayesinde yüksek verimli, enerji açısından zengin bir gaz karışımı (H_2 , CO , CO_2 ve hafif hidrokarbonlar) üretmek için

organik maddenin ekzotermik termokimyasal dönüşümüdür. Bu işlem, oksijence yetersiz ortamda yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir ki (800-900°C-hatta daha yüksek) oksidan miktarı stokiyometrik yanmanın meydana gelmesi için gerekli olandan daha düşüktür. Gazlaştırma, hava, oksijen, buhar veya karbondioksit olabilen bir gazlaştırma ortamının veya bunların karışımlarının varlığında gerçekleştirilebilir. Ürün gazının kalorifik değeri gazlaştırma maddesine bağlıdır. Biyokütle söz konusu olduğunda, hava ile gazlaştırması 4-7 MJ/Nm civarında bir ısıtma değerine sahip gaz karışımı üretirken saf O₂ ile gazlaştırmada, 12-28 MJ/Nm kadar ısıtma değerine sahip bir ürün açığa çıkar. Gazlaştırıcıdan üretilen gaz (çoğunlukla H₂ ve CO'den oluşan sentez gazı) farklı şekillerde kullanılabilir. Kazanlarda, motorlarda ve gaz türbinde yanma yoluyla elektrik üretmek için veya yakıt hücresi uygulamasıyla kullanılabilir (Syed-Hassan vd, 2017).

2. BİYOKÜTLENİN KAVRULMASI

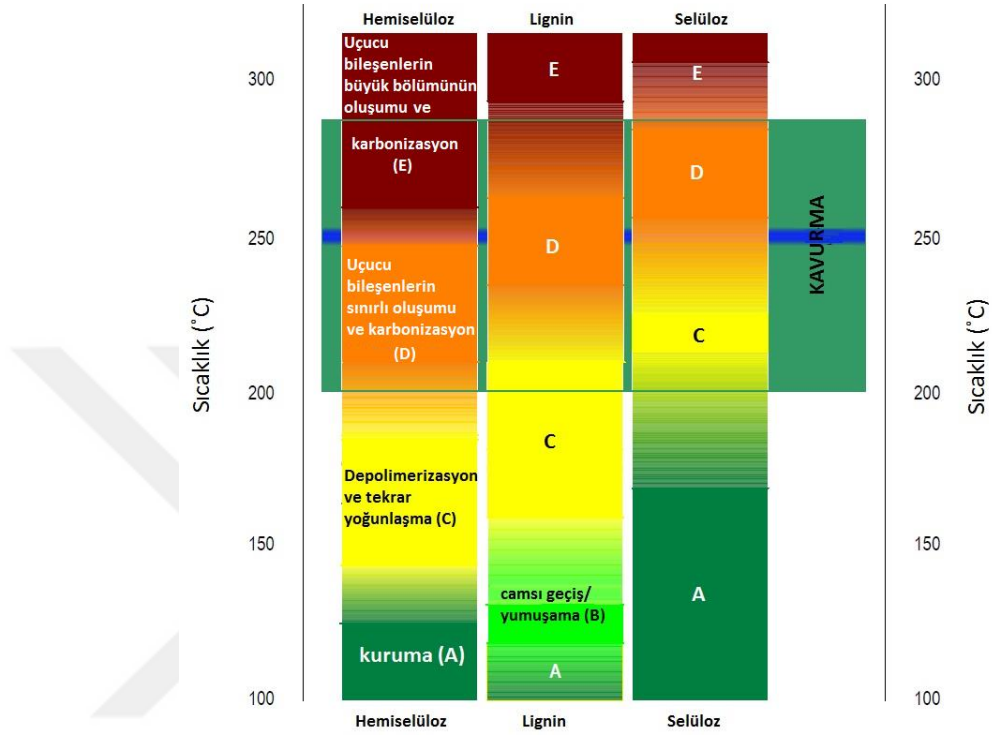
Kavurma, biyokütlenin yakıt kalitesinin geliştirilmesi için uygulanan termal bir ön işlemdir. Genellikle 200-300°C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleşen bu süreç oksijenin tamamen yokluğunda uygulandığından aslında ılımlı piroliz olarak da tanımlanabilir (Dhungana, 2011). Kavurma işlemi, yüksek kütle verimi elde etmek için düşük ısıtma hızlarında (5°C/dk kadar yavaş) gerçekleştirilmektedir (İbrahim, 2013). 50°C/dk'dan daha yüksek ısıtma hızları katı biyo-çar verimi yerine sıvı verimini artırmaktadır. Dolayısıyla, kavurma işleminde biyokütlenin sıcaklığı oda sıcaklığından kavurma sıcaklığına yavaşça yükseltilmekte ve biyokütle bozunma reaksiyonlarının gerçekleşmesi için kavurma sıcaklığında belirlenen sürede (genellikle 10-60 dk) bekletilmektedir (Dhungana, 2011; İbrahim, 2013).

2.1. Kavurma İşleminde Biyokütlenin Termal Bozunması

Biyokütlenin termal bozunumu genel olarak lignoselülozik yapı üzerinden açıklanmaktadır. Yapıdaki polimerler belirli sıcaklıklarda farklı termal davranış sergilemektedir. Bu polimerlerin bozunması sırasında çok sayıda reaksiyon meydana gelmektedir ve farklı reaksiyon yolları tanımlanabilir fakat reaksiyonların ayrıntıları tam olarak bilinmemektedir. Biyokütlenin üç ana bileşeninde gerçekleşen tüm bu reaksiyon yolları Şekil 2.1'de gösterildiği gibi birkaç ana reaksiyon bölgesinde gruplanabilir ve her polimer için benzer bozunma bölgeleri tanımlanabilir.

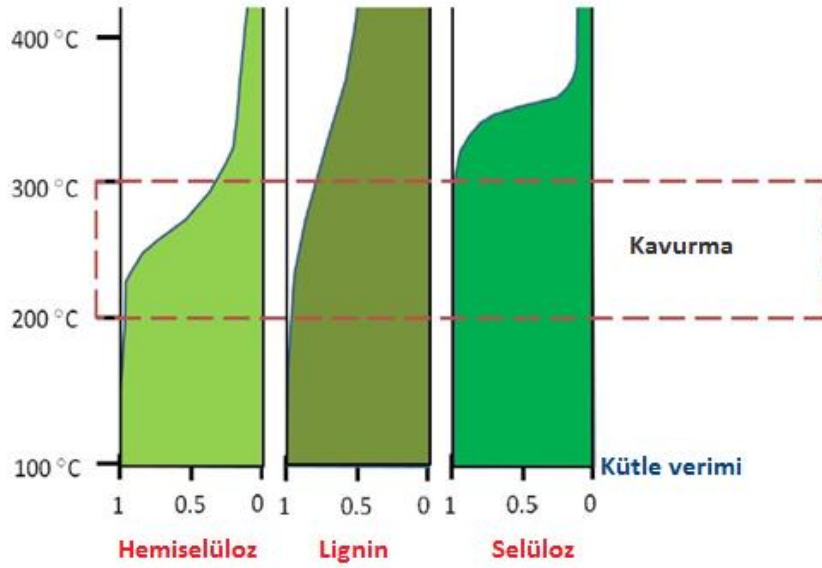
A bölgesinde, biyokütlenin fiziksel olarak kurutulması gerçekleşmektedir. B olarak adlandırılan bölgedeki reaksiyon lignin yapısında meydana gelen yumuşamadır. Sıcaklığın arttığı C bölgesinde, depolimerizasyon meydana gelir ve kısaltılmış polimerler katı yapı içinde yoğunlaşır. Hemiselülozun bazı kısımları bozunmaya başladığı zaman, düşük molekül ağırlıklı uçucular salınır. Bu bölgede selüloz ve lignin de az miktarda bozunuma uğrayabilir, ancak bu kütle kaybı üzerinde herhangi bir etkiye neden olmaz. Sıcaklığın 200°C'nin üzerine çıkmasıyla, D bölgesindeki evre başlar. D bölgesinde sıcaklığın daha da artması, hemiselüloz yapısının daha fazla parçalanmasına ve dolayısıyla daha fazla bozunmanın meydana gelmesine neden olur. Ayrıca bozunmamış polimerler ile sıcaklık bölgesi C'de oluşan katılar az miktarda uçucu madde açığa çıkarır ve karbonizasyon meydana gelir. 250°C'nin üzerindeki daha yüksek sıcaklıklar hemiselülozda daha kapsamlı ayrışmaya ve karbonizasyona

yol açar. Selüloz ve lignindeki bozunma hemiselülozdan daha geniş bir sıcaklık aralığında ve daha yavaş gerçekleşmektedir. Son olarak, E bölgesinde sıcaklığın artmasıyla, polimerler ve D bölgesinde oluşan katı ürünler aşırı derecede uçucu maddeler açığa çıkarır ve karbonizasyon meydana gelir.



Şekil 2.1. Lignoselülozik biyokütlenin kavrulma sürecinde meydana gelen fizikokimyasal olaylar (Bergman vd, 2005b)

Şekil 2.1'deki mavi çizgi sıcaklık bölgelerini düşük (< 250°C) ve yüksek sıcaklık (>250°C) bölgesi olarak ayırmaktadır (Bergman vd, 2005b). Düşük kavrulma sıcaklıklarında hemiselüloz bileşeni, şiddetli termal bozunmaya uğrarken, lignin ve selüloz yapısında sadece uçucu maddelerin bir kısmının ayrılması ve karbonizasyon meydana gelmektedir (Ibrahim, 2013). Yapısındaki kimyasal değişimler dışında lignin ve selüloz için oldukça az ayrışma beklenmelidir, ancak bu önemli bir kütle kaybına yol açmamaktadır (Bergman vd, 2005b).



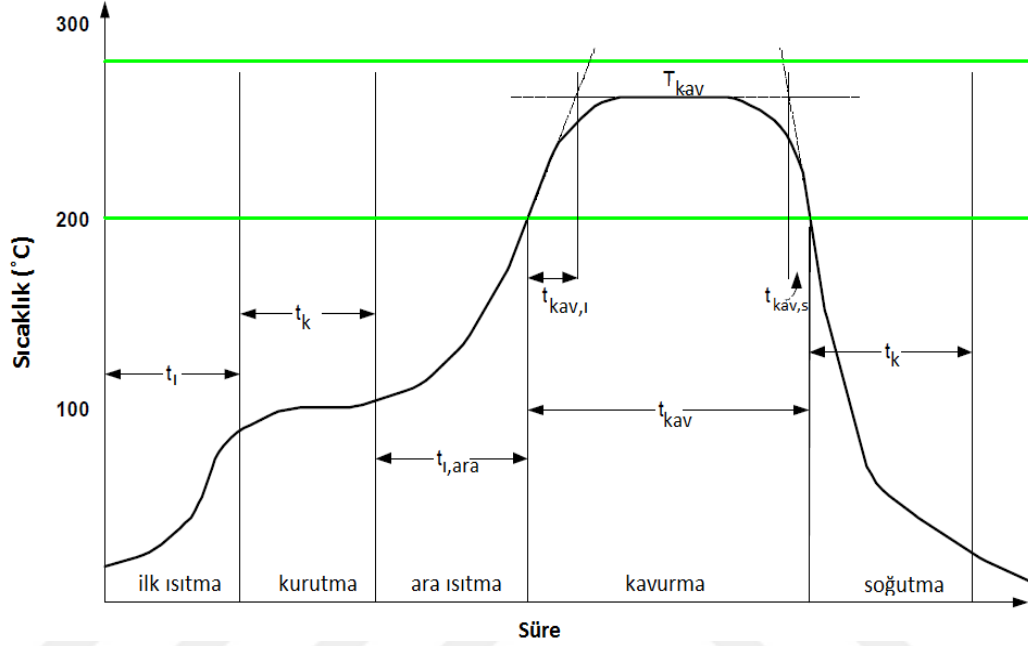
Şekil 2.2. Lignoselülozik bileşenlerin termal bozunması (Dhungana, 2011)

Şekil 2.2’de biyokütlerdeki lignoselülozik bileşenlerin nispi bozunumunu gösterilmiştir. Düşük sıcaklıklarda hemiselülozun en büyük bozunuma uğrayan bileşen olduğu Şekil 2.1 ve Şekil 2.2’den görülmektedir (Dhungana, 2011). Lignin ve selülozun ayrışması ise genellikle daha yüksek kavurma sıcaklıklarında ancak hemiselülozdan daha düşük oranlarda gerçekleşmektedir. Yüksek kavurma sıcaklık bölgesinde, hemiselüloz yapısındaki uçucular yoğun şekilde açığa çıktığından bozunma daha kuvvetli hale gelir. Ayrıca bu bölgede lignin ve selüloz yapısındaki uçucuların sınırlı miktarda açığa çıkması ve karbonizasyon meydana gelmektedir. Yüksek kavurma sıcaklık bölgesinde, hemiselüloz yapısındaki uçucu maddeler daha yoğun bir şekilde açığa çıktığından bozunma daha kuvvetlidir. Dolayısıyla, hemiselülozun biyokütlenin en reaktif polimer bileşeni olduğu sonucuna varılabilir ve kavurma sürecindeki kütle kaybının büyük kısmı hemiselüloza atfedilmektedir (Sule, 2012). Bir ayrıştırma rejimine geçişler oldukça kademelidir. Hemiselüloz için geçişler oldukça güçlüdür (dar sıcaklık aralığı), ancak lignin ve selüloz için geçişleri daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Tam sıcaklık geçişleri ise biyokütlenin türüne ve özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Dhungana, 2011).

2.2. Kavurma İşleminde Isıtma Süreci

Kavurma süreci ilk ısıtma, ön kurutma, kurutma sonrası ve orta ısıtma, kavurma ve soğutma işlemlerini içeren beş temel aşama ayrılabilir. Biyokütle üzerindeki sıcaklık

etkisine bağılı olarak, sıcaklık eğrisi farklı bölgelere ayrılmıştır (Bergman vd, 2005b). İdeal bir kavurma reaktörü işlem sırasında gerekli miktarda ısıyı verimli bir şekilde sağlaması gerektiğinden bu eğri bir kavurma sisteminin tasarımında birçok yönden yardımcı olacaktır. Şekil 2.3’de kavurma aşamalarına ait sıcaklık bölgelerini gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Nemli bir biyokütlenin kavurma aşamaları ve enerji gereksinimleri (Bergman vd, 2005a)

İlk Isıtma: Biyokütlenin oda sıcaklığından kuruma sıcaklığına (yani 100°C) kadar ısıtıldığı bu aşamada biyokütlenin sıcaklığı artmakta ve bu aşamanın sonunda nem buharlaşmaya başlamaktadır (Bergman vd, 2005b). Şekil 2.3’de kurutma aşamasına kadar geçen süre t_i ile gösterilmiştir.

Ön Kurutma: Sıcaklık 100°C’nin üzerine çıktığında biyokütlenin su içeriği belirli bir orana kadar serbest bırakılmakta ve serbest su biyokütleden sabit oranda buharlaşmaya başlamaktadır (Demchenok, 2015; Sule, 2012). Biyokütle nemini kaybetmeye başladığında, sıcaklık profili düzleşir ve tüm yüzey neminin veya serbest suyun çekilmesine kadar neredeyse yatay bir çizgi görülür. Yani, kritik nem içeriğine ulaşıncaya ve su buharlaşma oranı düşene kadar sıcaklık sabit kalmaktadır (Bergman vd, 2005b). Kritik nem içeriğine ulaşıldığında, buharlaşma oranı düşmeye başlar ve sıcaklık yükselmeye başlar. Biyokütlenin nemine bağılı olarak, bu aşama toplam ısı yükünün en büyük kısmını gerektirir. Şekil 2.3’de görüldüğü gibi, ısı talebinde keskin

bir artış vardır ve kurutma için geçen süre t_k ile gösterilmiştir (Dhyani ve Bhaskar, 2017).

Kurutma Sonrası ve Orta Isıtma: Bu iki aşamada biyokütlenin sıcaklığı kavurma işlemi başlayana kadar yani 200°C 'ye kadar artırılmaktadır ve $t_{1,ara}$ kurutma aşamasından kavurmaya kadar geçen süreyi göstermektedir (Dhungana, 2011; Sule, 2012). Fiziksel olarak bağlı su serbest bırakılırken, biyokütle parçacıkları içinde kütle ve ısı transferine karşı direnç vardır ve biyokütle bu aşamadan sonra neredeyse hiç nem içermemektedir. Gösterilmemiş olmasına rağmen, hemiselülozun bozunmasına bağlı olarak sadece nem kaybindan değil aynı zamanda hafif uçucu organik bileşiklerin serbest bırakılmasından kaynaklanan bir miktar kütle kaybı gerçekleşmektedir (Bergman vd, 2005b; Sule, 2012).

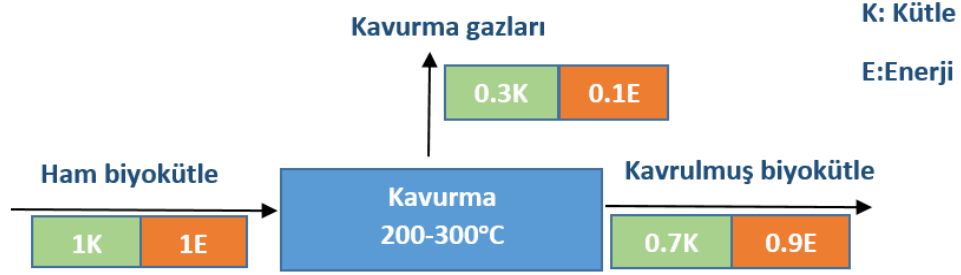
Kavurma: Bu aşamada sıcaklık 200°C ulaştığı zaman kavurma başlamakta ve sıcaklık 200°C 'nin altına düştüğünde bu aşama sona ermektedir. Kavurma aşaması bir ısıtma periyodu ve bir soğutma periyodunun yanı sıra sabit bir sıcaklık periyodunu da içermektedir. Kavurma sıcaklığı, bu sabit sıcaklıktır (Bergman vd, 2005b). 200°C 'den belirlenen kavurma sıcaklığına (T_{kav}) kadar geçen ısıtma süresi $t_{kav,i}$ ile ve belirlenen kavurma sıcaklığından 200°C 'ye kadar geçen soğutma süresini ise $t_{kav,s}$ ile gösterilmiştir. Burada biyokütle sıcaklığını belirlenmiş kavurma sıcaklığına yükseltmek için makul miktarda ısı gerekmektedir. İşlem, belirlenen sıcaklıkta ve istenilen sürede gerçekleştirilir. Sıcaklık tekrar 200°C 'ye kadar soğutulduğunda bu aşama sona erer. Bu süre zarfında, biyokütlenin bozunmasından kaynaklanan kütle kaybının büyük kısmı gerçekleşmektedir (Demenchenok, 2015; Dhungana, 2011).

Katıların Soğutulması: İstenilen alıkonma süresine ulaşıldığında, kavrulmuş ürün tercihen 200°C 'nin daha da altında soğumaya bırakılır ve bu süre zarfında daha fazla kütle kaybı meydana gelmez ancak emilen reaksiyon ürünlerinin buharlaşması meydana gelebilir (Bergman vd, 2005b; Demenchenok, 2015; Ibrahim, 2013). Şekil 2.3'de 200°C 'den oda koşullarına kadar soğutma için geçen süre t_s ile ifade edilmiştir.

2.3. Kütle ve Enerji Dengesi

Biyokütle kavurma işlemi sırasında kütle kaybına uğrar ve kütle kaybının derecesi kavurma sıcaklığına ve kavurma süresine bağlıdır. Kütle kaybının büyük bir kısmı yüksek reaktiviteye sahip olan hemiselülozun yapısındaki uçucu maddelerinin açığa

çıkması ile ilgilidir. Lignin ve selüloz yapısının düşük sıcaklıklarda bozunmamasından dolayı az miktarda uçucu madde açığa çıkar ve dolayısıyla kavrulmuş biyokütle enerji içeriğinin büyük kısmını korur (Bergman vd, 2005b). Biyokütlenin kavrulma sürecindeki kütle ve enerji dengelerini Şekil 2.4’de gösterilmektedir



Şekil 2.4. Kavurma işleminin kütle ve enerji dengesi (Bergman vd, 2005b)

Biyokütle, kavurma esnasında genellikle kütlelerinin %70'sini (kuru temelde) korurken, enerji içeriğinin %80-90'ını muhafaza edebilmektedir. Kavurulmuş biyokütle başlangıçtaki enerji içeriğinin yaklaşık %90'ını içeren başlangıçtaki kütlelerin yaklaşık %70'ini korumakta dolayısıyla, enerji yoğunluğu artmaktadır. Kütlelerin %30'u ise uçucu maddelere dönüştürülür ve enerji içeriğinin %10-20'si kavurma gazları içinde bulunur (Bergman vd, 2005b; Demenchenok, 2015; Sule, 2012). Ayrıca bu enerji (veya uçucular), kavurma işlemi için bir ısıtma yakıtı olarak kullanılabilir (İbrahim, 2013).

Kütle ve enerji verimi kavurma veriminin değerlendirilmesinde ve en iyi verimi sağlayacak işletme parametrelerinin belirlenmesinden yararlanılan iki ana parametredir. Kütle verimi (Y_M) kavurulmuş numune ağırlığının ham numune ağırlığına oranı olarak elde edilmektedir. Enerji verimi hesaplaması ise, kütle verimi ve üst ısıtma değerinin bir fonksiyonudur. Ayrıca enerji veriminin kütle verimine oranı olarak ifade edilen bir diğer parametre de enerji yoğunluğudur (D_E). Kütle verimi Y_M , enerji verimi Y_E ve enerji yoğunluğu D_E sırasıyla Eşitlik 2.1, Eşitlik 2.2 ve Eşitlik 2.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Kütle verimi } (Y_M) = \frac{\text{Kavurma sonrası kütle}}{\text{Ham örneğin kütlesi}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$\text{Enerji verimi } (Y_E) = Y_M \times \frac{\text{HHV(Kavurulmuş biyokütle)}}{\text{HHV (Ham biyokütle)}} \times 100 \quad (2.2)$$

$$DE = \frac{\text{Kütle verimi (Y}_M)}{\text{Enerji verimi (Y}_E)} \quad (2.3)$$

2.4. Kavrulmuş Biyokütlenin Özellikleri

Kavurma işlemi biyokütlenin fiziksel ve kimyasal yanma özelliklerini geliştirir ve kavrulmuş ürünlerin özellikleri, kullanılan biyokütlenin özelliklerine ve kavurma şiddetine yani uygulanan çalışma sıcaklığına ve kalış süresine bağlı olarak değişmektedir (Sule, 2012).

Kavrulmuş ürünlerinin ana özellikleri;

i) Daha yüksek ısıtma değeri: Kavrulmuş malzemenin ısıl değeri artan kavurma sıcaklığı ve artan alıkonma süresi ile artmaktadır. Bu durumun nedeni, nem içeriği kaybı ve yüksek karbon-oksijen veya karbon-hidrojen oranı olarak bildirilmiştir (Arias vd, 2008; Bridgeman vd, 2008)

ii) Daha yüksek enerji yoğunluğu: Enerji yoğunluğu kavurma sıcaklığı ve süresi arttıkça artmaktadır. Kavrulmuş biyokütle yaklaşık olarak başlangıç ağırlığının %70'i korurken enerji içeriği yaklaşık olarak %90'da kalır. Bu yüzden, kütle verimi ve enerji verimi ile belirlenen enerji yoğunluğunda yaklaşık %30 kazanç elde edilmektedir (Bergman ve Kiel, 2005).

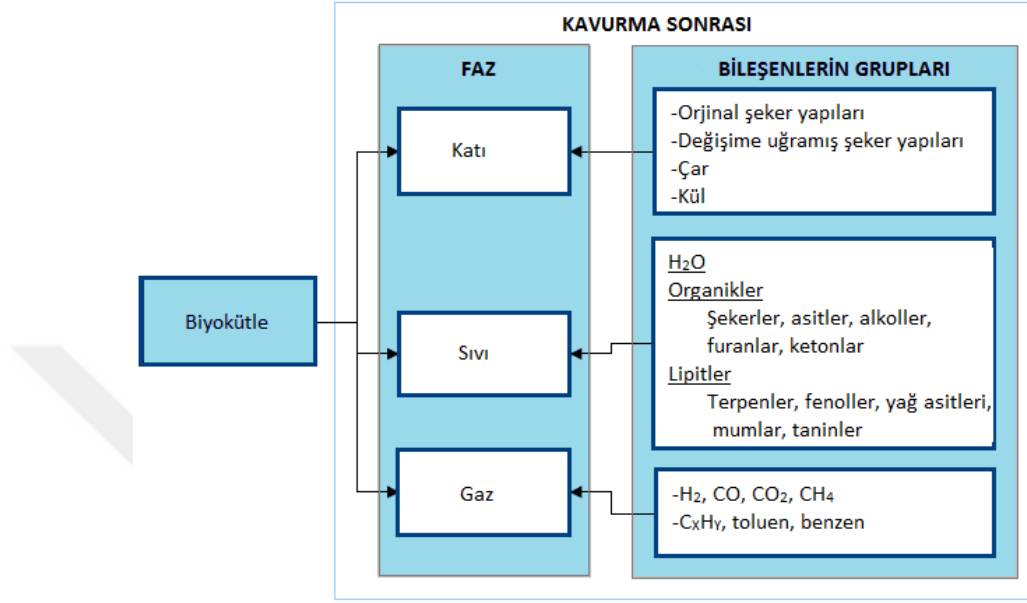
iii) Hidrofobiklik: Kavrulmuş biyokütle O-H bağ yapısı kırıldığından dolayı hidrofobik özelliğe sahiptir. Hidrofobiklik sayesinde kavrulmuş ürün nemi tutma veya emme kabiliyeti kazanmamaktadır (Sule, 2012).

iv) Geliştirilmiş öğütülebilirlik: Kavrulmuş biyokütle daha kırılğan olduğundan daha kolay öğütülebilmektedir. Ayrıca kavrulmuş biyokütle ham haline göre öğütme için daha az enerji gerektirmektedir (Arias vd, 2008; Bridgeman vd, 2010).

2.5. Kavurma Ürünleri

Kavurma sırasında birçok reaksiyon ürünü oluşmaktadır ve bu ürünlerin verimi kavurma koşullarına (sıcaklık, süre, kavurma atmosferi vb.) ve biyokütlenin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Bergman vd, 2005b). Genellikle, biyokütlenin kavrulması sırasında kahverengi/koyu renkli katı ürün; ağırlıklı olarak nem, asetik asit ve oksijen açısından zengin

bileşikleri içeren yoğunlaşabilir sıvı ürün; çoğunlukla CO₂, CO ve az miktarda metan içeren yoğunlaşmayan gaz ürünler üretilmektedir (Demenchenok, 2015). Şekil 2.5’de, katı, sıvı veya gaz olabilen ve (Bergman vd, 2005b) tarafından oda sıcaklığındaki hallerine göre sınıflandırılan kavurma ürünlerine genel bir bakış verilmiştir.



Şekil 2.5. Biyokütlenin kavurulması esnasında oluşan ürünler (Bergman vd, 2005b)

Katı haldeki reaksiyon ürünleri, orijinal şeker yapıları, değişime uğramış şeker yapıları, aromatik halkalar, koyu renkli karbon açısından zengin çar ve kül izleri ile yeni oluşturulmuş polimerik yapılardan oluşmaktadır (Bergman vd, 2005b) Kavurma işlemi sırasında hammadde neminin çoğunu ve düşük ısı değere sahip diğer uçucuları kaybederek kütle kaybına uğramaktadır (Dhungana, 2011). Bu uçucular, yoğunlaşabilir uçucular ve kalıcı gazlar (yoğunlaşmayan uçucular) olarak sınıflandırılır. Gaz fazındaki ürünler kalıcı gazlar olarak adlandırılır ve genellikle CO₂, CO, H₂, CH₄, C_xH_y, toluen ve benzen gibi aromatik bileşenlerden oluşmaktadır (Bergman vd, 2005b; Dhungana, 2011). Sıvı fazdaki ürünler ise yoğunlaşabilir gaz veya sıvı olarak adlandırılır ve su, organikler ve lipitler olmak üzere üç alt gruba ayrılabilir. İlk alt grup, buharlaşma yoluyla biyokütleden salınan serbest suya ilaveten termal bozunma ürünü olan tepkime suyudur. Organik alt grubun sıvı hali, çoğunlukla uçucuların ayrılması ve karbonizasyon sırasında oluşan organik maddeleri içermektedir. Son olarak, lipitler ham biyokütle içinde bulunan bir grup bileşiklerdir. Lipitler tepkime ürünleri değildir ancak kavurma koşullarında buharlaşabilen inert bileşiklerdir. Bu alt grup mumlar ve

yağ asitlerini içermektedir. Bu bileşikler esasen sıvı halde olmasına rağmen, bazıları oda sıcaklığında katı halde bulunabilmektedir (Bergman vd, 2005b).

2.6. Ürün Verimini Etkileyen Faktörler

2.6.1. Sıcaklık

Sıcaklığın ürün verimi ve ürün özelliklerine etkilerini incelemek için birçok araştırma yapılmış ve ürün verimini etkileyen en önemli parametrenin sıcaklık olduğu sonucuna varılmıştır. Uemura ve arkadaşları, *Laminaria japonica* biyokütlesinin kavurma sıcaklığını 423-573K aralığında değiştirerek sıcaklığın kavurma verimi üzerine etkisini incelemiş ve sonuçlar sıcaklığın hem kütle hem de enerji verimi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Sıcaklığın artmasıyla kütle verimi gittikçe azalmıştır. Daha düşük sıcaklıklarda kavru lan örneklere göre 573 K'de kavru lan örnekte veriminin oldukça düşük olduğu görülmüştür. Benzer şekilde enerji verimi de artan sıcaklık ile azalmış, ancak enerji veriminin mutlak değeri daima kütle veriminden daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Kütle verimindeki azalma, polisakkaritlerin termal bozunmasına atfedilmiştir. Termal bozunma sırasında su ve karbondioksit kimyasal olarak yapıdan ayrıldığı için, karbonun bağlı içeriğinin arttığı ve dolayısıyla ürünün ısıl değerinin sıcaklık artışıyla arttığı bildirilmiştir. Ayrıca kavru lmuş biyokütlenin hammaddeden daha yüksek ısıl değere sahip olması, enerji veriminin ilgili kütle veriminden daha yüksek olmasıyla sonuçlanmıştır (Uemura vd, 2015). Literatürdeki birkaç diğer çalışmada daha kavurma verimi üzerine en etkili parametrenin sıcaklık olduğunu bildirilmiştir (Chiou vd, 2015; Li vd, 2015; Poudel vd, 2015a)

2.6.2. Alıkonma süresi

Alıkonma süresi kavurma verimini etkileyen bir başka önemli parametredir. Literatürdeki çalışmalar kavurma işleminde, sıcaklığın, kütle ve enerji verimi üzerine süreden daha büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir (Li vd, 2015; Uemura vd, 2015; Wilk vd, 2015). Alıkonma süresi kavurma verimini sıcaklığa göre daha düşük bir derecede etkilemesine rağmen bir kavurma tesisinin tasarımında önemli bir etkiye sahiptir. Endüstriyel tasarımlar için en düşük alıkonma süresini bilmek önemlidir çünkü alıkonma süresindeki bir azalma reaktörün boyutunu küçültecek ve dolayısıyla

yatırım maliyeti düşecektir (Bergman vd, 2005b). Birçok araştırmacının farklı biyokütle türlerine ilişkin çalışmalarında kütle ve enerji veriminin daha uzun alıkonma süreleri ile azaldığını üst ısı değerinin ise kavurma süresinin uzamasıyla arttığı bildirilmiştir (Chiou vd, 2015; Li vd, 2015; Wilk vd, 2015). Kavurma işleminin başlangıcında birkaç reaktif bileşenin bozunması nedeniyle belirgin bir kütle kaybı meydana geldiği ve daha uzun kavurma sürelerinde meydana gelen kütle kaybının ise daha az reaktif bileşenlerden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Kavurma süresi ürünün istenilen kalitesine bağlıdır. Kısa bir alıkonma süresi ile biyokütlenin öğütülebilme yeteneği önemli derecede iyileştirilebilir (Bergman vd, 2005b). Ayrıca gereken alıkonma süresi parçacık boyutuna ve reaktör türüne bağlı olabilir, ancak bu yönü henüz yeterince araştırılmamıştır. Minimum alıkonma süresi kavurma sıcaklığına, biyokütle türüne, biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve amaçlanan nihai kullanımına bağlı olarak değişebilmektedir. Bununla birlikte daha fazla artışın, biyokütle özelliklerini önemli ölçüde etkilemediği maksimum bir kavurma süresi vardır (Dhungana, 2011).

2.6.3. Isıtma hızı

Piroliz ve kavurma arasındaki en büyük farklardan biri kavurma işleminde biyokütlenin ısıtma hızının ilk ısıtma periyodu esnasında tercihen düşük tutulmasıdır. Kavurma sıcaklığına ulaşıldıktan sonra ısıtma (gerekirse) ekzotermik/endotermik reaksiyon ısı ve reaktördeki ısı kayıpları tarafından yönetilmektedir. Kavurma reaktöründe biyokütle sıcaklığının sabit tutulması gerektiğinden reaktöre sadece kavurma sıcaklığını korumaya yetecek kadar ısı sağlanmalıdır. İlk ısıtma hızı arttırılabilirse biyokütlenin reaktörde alıkonma süresi azaltılabilir. İnce parçacıklar için bu toplam sürenin küçük bir bölümünü oluşturmaktadır. (Dhungana, 2011).

Karbonizasyon reaksiyonlarında, ısıtma hızı genel olarak düşük tutulmakta ve biyokütle yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmaktadır. Bunun asıl sebebi düşük ısıtma hızında çar veriminin daha yüksek olması ve yüksek sıcaklıklarda ise ürünün enerji yoğunluğunun daha yüksek olmasıdır. Karbonizasyonda çok düşük olan enerji verimi de önemli bir husustur ve her zaman azami olması istenmektedir. Bu nedenle, kavurma işlemi genellikle orta yoğunluktaki enerji yoğunluğu ile yüksek enerji verimliliği sağlayan düşük sıcaklığa yavaş ısıtma hızı ile gerçekleştirilmektedir. Literatürdeki tüm

çalışmalar, kavurma için daha düşük ısınma oranına ihtiyaç olduğunu belirtmektedir (Dhungana, 2011).

2.6.4. Parçacık boyutu

Biyokütlenin reaksiyon kinetiklerinin kavurma sıcaklıklarında düşük olması ve biyokütle içine ısı transferinin yavaş olmasından dolayı kavurma nispeten yavaş bir süreçtir. Kavurmanın gerçekleşmesi için ısının dışardan biyokütle parçacık yüzeyine doğru iletilmesi gerekir. Daha sonra ısı yüzeyden termal bozunmanın gerçekleştiği iç kısma doğru iletilir. İlk aşama esnasında, yüzey ısı transfer katsayısı önemlidir ve yüzey alanından etkilenmektedir. İç kısma ısının difüzyonu boyutun yanı sıra biyokütlenin iletkenliğinin de bir fonksiyonudur. Biyokütlenin ısı iletkenliği düşük ise, iç kısmın ısınması daha uzun sürmektedir (Dhungana, 2011). Odun talaşı 20 mm kalınlığa kadar ısı transfer sınırlamaları olmaksızın kavrulabilir (Bergman ve Kiel, 2005). Fakat eğer parçacık boyutu daha büyük olursa, homojen ısı dağılımı ve homojen reaksiyon için kavurma daha uzun sürmektedir. Bu kısıtlama mikrodalga ısıtma gibi bir ısıtma mekanizması kullanılarak ortadan kaldırılabilir. Bu sayede büyük boyutlardaki biyokütle, kavrulabilir ve daha sonra boyut nihai kullanım gereksinimleri uyarınca küçültülebilir.

Bergman ve arkadaşları, verimdeki farkları incelemek için farklı boyutlardaki (0-10, 10-30, 30-50 mm) söğüt biyokütlesini kavurmuştur. Boyutların farklı olmasına rağmen kütle veriminin aynı olduğunu gözlemlemişler fakat bunun neden kaynaklandığı konusunda bir açıklama getirememişlerdir. Bununla birlikte bu sıcaklık seviyesinde parçacık boyutunun ve ısıtma hızının etkisinin çok düşük olabileceği üzerine bir tahminde bulunmuşlardır (Bergman vd, 2005a). Partikül büyüklüğü bir ticari tesiste nadiren aynıdır. Bundan dolayı uygun bir tasarım sağlamak için parçacık boyutunun etkisini bilmek gereklidir. Mevcut bilgiler sınırlı ve tutarsız olduğu için parçacık boyutunun biyokütle kavrulması üzerindeki etkilerinin araştırılmasına ihtiyaç vardır (Dhungana, 2011).

Parçacık boyutu, sıcaklık ve alıkonma süresinin yanı sıra kavurma üzerine etkisi olan parametrelerden biridir. Yanıcılara/gazlaştırıcılara beslenen biyokütle yakıtları farklı şekillerde gelir ve eğer parçacıklar büyükse parçacık boyutunun etkisinin araştırması daha da önemli hale gelir. Son zamanlarda bu parametre kavurma çalışmalarında eskiye oranla daha fazla ilgi görmektedir. Kavurma ısının sıcak gazdan

parçacığa ısı iletkenlik yoluyla absorbe edildiği endotermik bir reaksiyondur. Parçacığın yüzey sınırları boyunca ve parçacık içinde sıcaklık değişimi vardır ve bu kavurma reaksiyon hızını etkileyebilir. Alıkonma süresini en aza indirmek için ısı transfer hızı reaksiyon hızından daha hızlı olmalıdır. Ticari işlemler için biyokütlenin kavrulması öğütme için harcanan enerjiden tasarruf sağlayabileceği için hammadde olarak büyük boyutlu biyokütle kullanmak ve bunları kavurma sonrasında istenilen parçacık boyutlarına öğütmek gerekir. Bu nedenle büyük tanecik boyutları ile kavurma arasındaki ilişkiyi anlamak çok önemlidir (Ibrahim, 2013; Thanapal vd, 2014). 250°C'den daha düşük sıcaklıklarda iki ortamda (CO₂ ve N₂) karşılaştırılabilir kütle kayıpları gözlemlenmiş ve elde edilen sonuçlar, daha küçük parçacık boyutunun, daha büyük parçacıklara kıyasla daha yüksek kütle kayıplarına neden olduğunu göstermiştir. Ayrıca az miktarda karbondioksitin biyokütle ile reaksiyona girebileceğini fakat bu tepkimenin etkisinin, kavrulmuş biyokütle parçacık boyutunun değiştirilmesiyle kontrol edilebileceğini bildirmişlerdir (Thanapal vd, 2014).

2.7. Kavrulmuş Biyokütlenin Uygulamaları

Kavurma işleminden sonra biyokütle özellikle öğütülebilirlik, nem çekmeme ve enerji yoğunluğu açısından geliştirilmiş özelliklere sahiptir. Bu özellikler biyokütlenin nakliyesi, depolanması ve beslenmesinde karşılaşılan sorunların en aza indirgenmesinde etkilidir. Kavurma işlemiyle biyokütle bir takım endüstriyel uygulamalar için elverişli hale getirilmektedir. (Ibrahim, 2013). Kavrulmuş biyokütlenin bazı uygulamaları aşağıda açıklanmaktadır.

Kavrulmuş Biyokütle Peleti

Bir yakıt olarak, kavrulmuş biyokütle peletleri geleneksel biyokütle peletlerine göre teknoloji ve ekonomi açısından daha üstündür. Kavurma işlemi biyokütle peletlerinin daha ucuz olmasına katkı sağlar. Ayrıca biyokütlenin enerji yoğunluğunu artırması, nem çekiciliğin azaltılması, biyolojik etkinliğin yok edilmesi ve yüksek dayanım sağlamasıyla elde edilecek ürünün kalitesini artırmaktadır (Dhungana, 2011). Biyokütlenin peletlenmesi daha homojen bir yapının elde edilmesini sağlamaktadır. Peletleme yoluyla sıkıştırma biyokütlenin ısı ve enerjiye dönüştürülmesi için biyokütle özelliklerini geliştiren kanıtlanmış bir teknoloji olarak kabul edilmektedir (van der Stelt vd, 2011). Biyopeletler küçük parçacıklardan oluşur ve değirmenlerde kolaylıkla

ezilebilirler. Fakat biyopetlerin üretimi pahalıdır ve bu peletler suya karşı dayanıksız olmalarından dolayı özenli saklama koşulları gerektirmektedir (İbrahim, 2013). Kavrulmuş biyokütleden elde edilen peletler ısıtma değeri, öğütülebilirlik, yanma özelliği, depolama, taşıma ve kullanım bakımından üstün özelliklere sahiptir. Bu üstün özellikler mevcut enerji santrallerinde kömür yerine biyopelet kullanımına geçilmesini cazip kılmaktadır (van der Stelt vd, 2011).

Literatürde TOP prosesi olarak adlandırılan ve esasen kavurma ve peletleştirmenin birleştirilmesine dayanan süreç ile kavrulmuş biyokütle peletleri üretilmiştir. Kavrulmuş peletlerin mekanik dayanımı, ezme testleri ile değerlendirilmiştir ve sonuçlar TOP peletlerinin, kırılmadan önce geleneksel olarak üretilen peletlere kıyasla uygulanan gücün yaklaşık iki katına kadar dayanabildiğini göstermiştir. Ayrıca peletlerin hidrofobik yapısı 15 saat boyunca suyla daldırma yoluyla belirlenmiştir. İşlenmemiş biyokütle peletleri parçalara dağılmış ve ardından hızla şişme davranışı gösterirken TOP peletlerinde bu olumsuz davranış gözlenmemiştir (Bergman, 2005). Günümüzde, Hollanda Enerji Araştırma Merkezi'nde ağaç yongaları, tarımsal artıklar, gıda ve yem işleme endüstrisindeki çeşitli kalıntılardan biyokütle peletlerini üreten 50-100 kg/saat'lik pilot tesis işletilmektedir. 2. nesil peletler olarak adlandırılan bu ürünler, yüksek enerji yoğunluğu (geleneksel peletlere göre 1,5-2 kat), mükemmel öğütülebilirlik ve suya dayanıklı yapı (biyolojik bozunmayı ortadan kaldırma/ azaltma ve açık havada depolama olanağı) açısından üstün özelliklere sahiptir (Bergman, 2005; van der Stelt vd, 2011). Ayrıca kavrulup pelet hale getirilmiş biyokütlenin güç santrallerinden evsel tüketime kadar birçok farklı uygulama alanı olacağı düşünülmektedir.

Biyokütle ile Kömürün Birlikte Yakılması

Kömürle çalışan elektrik santrallerinden açığa çıkan karbondioksit emisyonları, bu mevcut elektrik santrallerinde kömür ve biyokütlenin birlikte yakılması ile azaltılabilir. Fakat kömür ve biyokütlenin yapısal farklılıkları nedeniyle birtakım sorunlar ortaya çıkmaktadır.

Kavurma, biyokütlenin birlikte yakma uygulamalarında kullanılmasındaki birçok sorunu hafifletebilir. Toz halinde kömürle çalışan kazanda biyokütleyi doğrudan birlikte beslemek ve ateşlemek için, biyokütle kömürün benzeri ince bir

boyuta getirilmelidir. Kavrulmamış veya herhangi bir ön işlemten geçmemiş bir biyokütleyi, toz haline getirmek kömürü toz haline getirmekten yaklaşık yedi kat daha fazla enerji gerektirmektedir. Kavurma işlemi uygulandığında öğütülebilirlik artırılır ve birlikte ateşleme için bir avantaj sağlanır. Besleme sistemine kavrulmuş biyokütlenin eklenmesi, değirmen kapasitesini artırabildiğinden yakıt yüklenmesi artık bir problem oluşturmamaktadır. Ayrıca kavrulmuş biyokütlenin artan yakıt kalitesi yanma için avantajlar sunmaktadır.

Kavurma işlemi ile ham biyokütleye göre nem içeriği düşük ve ısıl değeri yüksek kömürsü bir ürün elde edilir. Kavrulmuş biyokütlenin kimyasal bileşimi, kömüre ile daha benzerdir. Bu durum kavrulmuş ürünlerin ham haline göre kömüre daha yakın ısıl değere sahip olmalarını sağlamaktadır. Ayrıca kavrulmuş biyokütle OH gruplarının azalmasından dolayı çok sınırlı su tutma kapasitesine sahiptir. Özetle, kavurma, mevcut kömürle çalışan elektrik santrallerinde biyokütlenin kömür ile birlikte kullanılmasına katkıda bulunabilecek cazip bir ısıl ön işlemdir. (Dhungana, 2011; Ibrahim, 2013).

Gazlaştırma

Kavurma, biyokütleyi daha kaliteli bir biyoyakıtı dönüştürmek için uygulanan ısıl ön işlemdir. Bu biyoyakıt, biyoenerji üretmek için diğer dönüşüm yöntemlerinde kullanılabilir. Kavrulmuş biyokütlenin ana uygulaması yanma veya gazlaştırma için yenilenebilir bir yakıt olmasıdır (Dhungana, 2011). Prins ve arkadaşları, farklı sistemlerde kavurma yoluyla daha verimli biyokütle gazlaştırma olasılığını incelemiştir (Prins vd, 2006). Bu sistemler biyokütlenin kavrulmasının gazlaştırma sistemi ile birleştirilmesine dayanmaktadır. Gazlaştırma sırasında buhar halinde üretilen ısı kavurma aşamasına kullanılmak için geri kazanılmaktadır. (van der Stelt vd, 2011).

Kavrulmuş biyokütle gazlaştırma için bir yakıt olarak avantajlara sahiptir. Kavrulmuş biyokütle çok düşük nem içeriğinden dolayı daha yüksek ısıtma gazı üretebilmektedir. Ayrıca kavrulmuş biyokütlenin gazlaştırılması daha yüksek gazlaştırma sıcaklığına çıkılmasına, sabit yatak kapasitesini arttırarak sabit kalitede daha temiz bir gaz vermesine ve odun kömürünü yerleştirildiği zaman gazın toz içeriğinin azaltılmasına olanak tanımaktadır. Bergman ve arkadaşları, kavurmanın

sürüklenen gaz akışındaki besleme problemleri ile ilgili problemlere çözümler sunduğunu bildirmiştir (Bergman vd, 2005a). Kavrulmuş biyokütle, bir besleme sistemi kullanılarak test edildiğinde düzgün akışkanlaşma bölgesi oluşturur. Ayrıca kavurma işlemi ile biyokütlenin nem çekiciliğinin azaltılması taşıma ve depolama bakımından gazlaştırmaya bir avantaj sağlamaktadır (İbrahim, 2013).

Evsel Yakıt

Kavrulmuş biyokütle evsel uygulamalar için ham odun ya da kömüre mükemmel bir alternatif olarak kullanılabilir. Kavrulmuş biyokütle ham odun ve kömüre göre daha yüksek ısıtma değerine sahiptir ve daha az duman üretir. Ayrıca odun kömürünün pişirme için kullanıldığı birçok ülke vardır (Dhungana, 2011). Diğer evsel uygulamaları arasında mekân ısıtma, barbekü, pişirme ocakları bulunmaktadır.

Kimyasal Üretim

Kavurma sırasında kimyasal yan ürünlerin üretilmesi ya da kimya endüstrilerine bir ham madde/besleme stoğu olarak kavrulmuş biyokütlenin sağlanması büyük ölçüde biyokütle kavurma ekonomisini değiştirebilir (Dhungana, 2011).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, farklı kavurma koşullarında (sıcaklık, süre ve gaz akış hızı) kavrulmuş Antep fıstığı kabuğu (KAFK) örnekleri üretilmiş ve değişen kavurma koşullarının ürün özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Kavrulan ürünler analitik cihazlar karakterize edildikten sonra en verimli şartlarda üretilen örnek düşük ısıtma değerine sahip linyit kömürü ile farklı oranlarda karıştırılarak birlikte yanma davranışı ve kinetiği incelenmiştir. Kinetik çalışma için TGA verilerine DAEM kinetik metodu uygulanmış ve kinetik veriler kullanılarak en uygun karışım oranı belirlenmiştir

3.1. Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada, hammadde olarak kullanılan Antep Fıstığı kabukları (AFK) marketlerden alınan çerezlerden elde edilmiştir. Kabuklar distile suyla yıkanarak olası safsızlıklardan arındırılmış ve daha sonra 70°C'deki etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma aşamasından sonra örnekler öğütücüden geçirilerek boyutları küçültülmüş ve elek analizi ile boyutlara ayrılmıştır. Deneylerde 65-125 µm aralığındaki boyutlarda örnekler kullanılarak kütle ve ısı transferine karşı direnç azaltılmıştır. Uygun boyutlardaki örnekler kavurma deneylerinde kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

3.2. Kavurma Deneyleri

Kavurma deneyleri, iç çapı 31 mm ve uzunluğu 70 mm olan dikey bir boru biçimindeki sıcaklık kontrollü sabit yatak kuvars reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kuvars reaktörün kontrollü bir şekilde ısıtılması için manto ısıtmalı piroliz reaktörü kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Kavurma işlemlerinden önce kuvars reaktör içerisinden azot gazı geçirilerek inert azot atmosferinin oluşması sağlanmış ve deneyler sırasında da sistemden farklı akış hızlarında (25, 50, 100 mL/dk) azot gazı geçirilerek inert azot atmosferi korunmuştur. Her kavurma deneyi için 3 g öğütülmüş AFK kuvars reaktöre yüklenmiş ve deneyler atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Kuvars reaktörün sıcaklığı reaktörü çevreleyen piroliz reaktörü kullanılarak 15°C/dk sabit ısıtma hızında istenen farklı sıcaklıklara (200, 250, 300°C) yükseltilmiştir. Reaktör ayarlanan sıcaklığa ulaştığında belirlenen farklı sürelerde (30, 60, 90 dk) bu sıcaklık korunmuş ve örneğin istenilen şartlarda kavrulması sağlanmıştır. Kavrulan

örnekler reaktörden çıkarılarak sıcaklıkları oda sıcaklığına ginceye kadar desikatörde soğutulmuş ve daha sonra tartılmıştır.



Şekil 3.1. Kavurma sisteminin deney düzeneği

Kavurma deneyleri sonunda farklı sıcaklık, süre ve gaz akış hızında kavrulmuş 27 farklı kavrulmuş Antep fıstığı kabuğu (KAFK) örneği üretilmiş ve örnekler gerçekleştirilecek analizler için desikatörde muhafaza edilmiştir. Çizelge 3.1’de ürünlerin kavurma koşulları ve kodları verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kavurma koşulları ve ürün kodları

Ürün Kodu	Kavurma sıcaklığı (°C)	Kavurma süresi (dk)	N ₂ akış hızı (mL/dk)
KAFK-200-30d-100N	200	30	100
KAFK-200-30d-50N	200	30	50
KAFK-200-30d-25N	200	30	25
KAFK-200-60d-100N	200	60	100
KAFK-200-60d-50N	200	60	50
KAFK-200-60d-25N	200	60	25
KAFK-200-90d-100N	200	90	100
KAFK-200-90d-50N	200	90	50
KAFK-200-90d-25N	200	90	25
KAFK-250-30d-100N	250	30	100
KAFK-250-30d-50N	250	30	50

Çizelge 3.1. Kavurma koşulları ve ürün kodları (devam)

Ürün Kodu	Kavurma sıcaklığı (°C)	Kavurma süresi (dk)	N ₂ akış hızı (mL/dk)
KAFK-250-30d-25N	250	30	25
KAFK-250-60d-100N	250	60	100
KAFK-250-60d-50N	250	60	50
KAFK-250-60d-25N	250	60	25
KAFK-250-90d-100N	250	90	100
KAFK-250-90d-50N	250	90	50
KAFK-250-90d-25N	250	90	25
KAFK-300-30d-100N	300	30	100
KAFK-300-30d-50N	300	30	50
KAFK-300-30d-25N	300	30	25
KAFK-300-60d-100N	300	60	100
KAFK-300-60d-50N	300	60	50
KAFK-300-60d-25N	300	60	25
KAFK-300-90d-100N	300	90	100
KAFK-300-90d-50N	300	90	50
KAFK-300-90d-25N	300	90	25

3.3. Deney Tasarımı

Deney tasarımı, bir sürecin performans ölçütü (verim) üzerinde her bir faktörün ne kadar etkili olduğunun araştırılması amacıyla kullanılan bir teknik olup, süreç sorunlarının çözümü ve iyileştirme çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Deney tasarımı yöntemleri kullanılarak az sayıda deneysel veri ile maksimum veriye ulaşılabilmekte ve parametreler arasındaki etkileşimler belirlenebilmektedir.

Bu çalışmada, değişen parametreler ve bu parametreler ile sonuçlar arasındaki ilişkiyi tespit edebilmek ve en uygun deneysel parametrelerin belirlenmesi için deney tasarım yöntemlerinden biri olan Taguchi metodu kullanılmıştır. Taguchi yönteminin seçilmesinde geliştirilmiş olan ortogonal dizinler sayesinde deney tasarımı çalışmalarında faktör ve seviyelerinin eş zamanlı olarak değiştirilmesine olanak sağlaması ve bu sayede birden fazla faktör ve seviyeyi ölçebilmesi etkili olmuştur. Taguchi metodunun uygulandığı bu çalışmada 3 seviye ve 3 faktör ile çalışılmıştır. Kavurma deneylerinde seçilen parametreler ve seviyeleri kavurma sıcaklığı için 200, 250 ve 300°C, kavurma süresi için 30,60 ve 90 dk ve gaz akış hızı için ise 25, 50 ve 100 mL/dk olarak belirlenmiştir. Antep fıstığı kabuğunun kavurulmasında etkili olan 3 faktörün her birinin en etkili olduğu değeri belirlemek için seviyeler belirlenerek L9

(3³) ortogonal dizini seçilmiş ve dizindeki deney kombinasyonlarına göre deneyler 3'er kez tekrar edilmiştir. Deney sonuçları, S/N oranlarına göre değerlendirilmiş ve deneysel verilerin analizi aşamasında Minitab 18 istatistiksel yazılımından yararlanılmıştır.

3.4. Örneklerin Karakterizasyonu

3.4.1. Yaklaşık analiz

Yaklaşık analiz ham AFK, linyit kömürü ve kavrulmuş ürünlerin uçucu madde, sabit karbon, kül ve nem içeriğini belirlemek için kullanılmıştır. Kül ve uçucu madde analizleri kül fırınında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin nem içerikleri, nem tayin cihazı (And, MX50) kullanılarak ASTM D 3173-87 standardına göre belirlenmiştir. 1g örnek tartılıp nem tayin cihazının tepsisine yerleştirilmiş ve 110°C'de 30 dk süreyle bekletilerek nem içerikleri belirlenmiştir. Uçucu madde içeriğinin belirlenmesinde ASTM D 3175-07 standardı temel alınmıştır. 1 g örnek sabit tartıma getirilen porselen kroze içerisinde 950±20°C'deki kül fırınında 7 dk bekletilmiştir. Daha sonra kroze fırından çıkarılarak desikatörde sabit tartıma gelene kadar soğutulmuş ve tartım alınmıştır. Uçucu madde miktarı, kütle yüzdesi olarak aşağıdaki Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada, m_1 analiz için kullanılan örnek kütlelerini, m_2 ısıtma sonrası örnek kütlelerini (g) göstermektedir.

Kül içeriğinin belirlenmesinde, ASTM 3174-04 standart metodu kullanılmıştır. 1 g örnek sabit tartıma getirilmiş porselen kroze içerisinde 250°C'ye ısıtılmış kül fırınında 3 saat bekletilmiştir. Daha sonra fırın sıcaklığı 575°C'ye yükseltilerek örnek 3 saat bu sıcaklıkta tutulmuş ve örneğin küllenmesi sağlanmıştır. Fırından alınan kroze desikatörde sabit tartıma gelene kadar soğutulmuş ve tartılmıştır. Kül miktarı, kütle yüzdesi olarak Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Kül miktarı(\%)} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada, m_1 analiz için kullanılan örnek kütlelerini, m_2 ise ısıtma sonrasında kalan kül miktarını(g) göstermektedir.

Örneklerin sabit karbon içeriği ise aşağıdaki Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Sabit karbon} = 100 - (\text{kül miktarı} (\%) + \text{uçucu madde miktarı} (\%)) \quad (3.3)$$

3.4.2. Tam analiz

Ham AFK, linyit kömürü ve kavrulmuş ürünlerin tam analizleri hizmet alımı yapılarak İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde bulunan elementel analiz cihazında (Leco, CHNS-932) gerçekleştirilmiştir.

3.4.3. Isıl değer analizi

Ham AFK, linyit kömürü ve kavrulmuş ürünlerin ısıtma değerlerinin ölçümü hizmet alımı yapılarak Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde (GRÜMLAB) gerçekleştirilmiştir. Üst ısıl değerlerin ölçümünde IKA, C2000 oksijen bomba kalorimetresi kullanılmıştır.

3.4.4. FTIR analizi

Ham AFK ve kavrulmuş ürünlerdeki mevcut fonksiyonel gruplar $650-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (Perkin Elmer, Spectrum Two, ABD) kullanılarak incelenmiştir. Spektrumlar 1 cm^{-1} çözünürlükte $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

3.4.5. SEM-EDS analizi

Antep Fıstığı kabuğunun kristal yapısının ve element içeriğinin belirlenmesinde EDS (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) bağlantılı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM görüntüleri, yüzeydeki gözenekli veya lifli bir yapıyı tanımlamak için x300 ve x500 büyütme ile elde edilmiştir. Element içeriğini belirlemek için yapılan EDS analizi ise x1000 büyütme ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.6. ED-XRF analizi

Ham örneğin elementel ve kimyasal kompozisyonunu belirlemek için Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi (ED-XRF) analizi hizmet alımı yapılarak Recep

Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Toz halinde getirilen örnekte Na-U element aralığında ve ppm seviyesinden %100 seviyesine kadar yarı kantitatif olarak analiz yaptırılmıştır.

3.4.7. Nem çekme analizi

Nem çekme analizi ile kavurma işleminin biyokütlenin nem çekme davranışı üzerine etkisini incelenmiştir. Bu amaçla ham Antep fıstığı kabuğu ve en verimli şartlarda kavru lan Antep fıstığı kabuğu aynı ortam koşulları altında nemlendirilmiştir. 65-125 µm aralığındaki boyutlardaki örnekler nem analizinde kullanılmak üzere 70°C’de 8 saat kurutularak sabit tartıma getirilmiştir. Her iki örnekten 5’şer g kullanılmış ve ağırlık artışları 24 saatlik periyotlarda analitik terazi (Radwag, AS 220. R2) ile ölçülmüştür. Nem çekme analizinin gerçekleştirildiği toplam süre 240 saattir.

3.5. Termogravimetrik Analiz

Düşük hidrojen/karbon oranından dolayı yakma sonucunda kömürün termokimyasal dönüşüm verimi sınırlıdır. Ürün verimini arttırmak için kömürün yakılması sırasında başka kaynaklardan hidrojen beslenmesi gerekmektedir. Biyokütle yapısı itibariyle yüksek hidrojen/karbon oranına sahiptir ve birlikte yakma prosesinde hidrojen kaynağı olarak davranabilir. Ayrıca birlikte yanma sırasında iki tür arasındaki etkileşim olduğunda, oluşan uçucu madde miktarı artar ve daha verimli bir termal dönüşüm sağlanabilir.

Elde edilen veriler ışığında en verimli şartlarda kavru lan örnek belirlenmiş ve linyit kömürü ile farklı oranlarda karıştırılarak termogravimetrik analiz kullanılarak karışımların termokinetik davranışı ve yakıt bileşenleri arasındaki muhtemel etkileşimler incelenmesi amaçlanmıştır. Birlikte yanma davranışının incelenmesi için kavru lmuş Antep fıstığı kabuğu kömüre farklı oranlarda (Kütlece % linyit kömürü-Antep fıstığı 70:30, 80:20, 90:10) eklenerek karışımlar hazırlanmış ve karışımlar 5 dk süreyle vorteks (Vortex, SA8) ile karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Birlikte yanma davranışı eş zamanlı ısı akışı DTA ve TGA ölçümü yapabilen bir termik analiz cihazı (Shimadzu, DTG-60, Japan) kullanılarak incelenmiştir. Cihazın sıcaklık ölçüm hassasiyeti ± 0.1 K, DTA hassasiyeti ± 0.1 µV ve mikroterazi hassasiyeti ± 0.1 µg’dir. Karışımlarının termogravimetrik analizleri atmosferik basınç altında, ısıtma hızının

termal bozunmaya etkisi incelemek için farklı ısıtma hızlarında (10, 20, 40°C/dk) ve 20 mL/dk kuru hava akış hızında gerçekleştirilmiştir. Referans madde olarak sinterlenmiş alimüna kullanılmıştır. Her deneyde, yaklaşık 10 mg örnek termal analiz cihazındaki platin krozeeye yerleştirilmiş ve sıcaklık 20°C'den 1000°C'ye farklı ısıtma hızlarında arttırılmıştır. Ayrıca örnekler 110°C'de 20 dk bekletilerek nem uzaklaştırılmıştır. Daha sonra 900°C'de 20 dk bekletilen örneklerin tamamen bozunması sağlanmıştır. Analiz süresince termogravimetri (TG) ve diferansiyel termogravimetri (DTG) eğrisi sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. TGA analizleri sonucunda elde edilen sıcaklığa karşı kütle kaybı verileri kullanılarak yakıt karışımlarının birlikte yanma kinetiği incelenmiştir.

3.6. Kinetik Analiz

Bu çalışmada, kavrulmuş biyokütle-linyit kömürü karışımlarının birlikte yanma davranışı ve reaksiyon kinetiği, izotermal olmayan termogravimetrik analizden elde edilen veriler kullanılarak incelenmiş ve farklı oranlarda hazırlanan KAFK- linyit kömürü karışımları için en uygun karışım oranı belirlenmiştir.

İzotermal olmayan termogravimetrik analiz, biyokütle pirolizine ait kinetik parametrelerini belirlenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. İzotermal deneylerle karşılaştırıldığında, izotermal olmayan deneyler gerçekleştirmek daha güvenilirdir. İzotermal deneylerde istenen sıcaklığa ulaşmadan önce kütle kaybının az olması, kinetik parametrelerin belirlenmesinde bir hataya neden olmaktadır. Ayrıca izotermal olmayan kinetiklerin kinetik parametrelerin belirlenmesi için daha az veri gerektirdiği de bildirilmiştir

Literatürde aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü gibi kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan birçok yöntem mevcuttur (Ceylan ve Kazan, 2015). Eşdönüşümsel yöntemler reaksiyon mekanizması hakkında herhangi bir bilgi olmadan kinetik parametrelerin belirlenmesini sağlar. Eşdönüşümsel yöntemlerde, sabit bir dönüşüm derecesi için, reaksiyon hızı sadece sıcaklığa bağlıdır ve reaksiyon kinetikleri, ısıtma hızı ile ilgili değildir. Ayrıca hammaddelerin ürünlere tek adımda dönüştürülmesi de varsayılmaktadır (Ceylan ve Goldfarb, 2015; Ceylan ve Kazan, 2015).

Bu çalışmada, TGA verilerine Dağılımlı aktivasyon enerjisi modeli (DAEM) yöntemi uygulanarak birlikte yanma davranışına ait kinetik parametreler hesaplanmıştır. DAEM, eşzamanlı olarak meydana gelen ve her biri farklı aktivasyon enerjisine, E_a , sahip olan birinci dereceden sonsuz sayıda tersinmez paralel reaksiyonun varlığını varsaymaktadır. Ayrıca bu yöntemde tüm reaksiyonların aynı dönüşüm oranlarında aynı üstel faktöre, k_0 , sahip olduğunu ve aktivasyon enerjisinin sürekli bir dağılıma sahip olduğu da varsayılmaktadır. DAEM, genellikle 3-30°C/dk aralığındaki düşük ısıtma hızlarındaki deneysel veriler ile mükemmel bir uyum gösterdiği için biyokütle piroliz kinetiğinin analizinde kullanılan uygun bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Ceylan ve Kazan, 2015). Bu nedenle, bu çalışmada ısıtma hızları 10, 20 ve 40°C/dk olarak kullanılmıştır.

3.6.1. Dağılımlı aktivasyon enerjisi modeli

DAEM, katı bir maddenin toplam uçucu maddesindeki değişimi şu şekilde göstermektedir:

$$1-V/V^* = \int_0^{\infty} \Phi(E_a, T) f(E_a) dE_a \quad (3.4)$$

Burada, V^* etkili uçucu içeriği, V bir T sıcaklığındaki uçucu madde içeriği, $f(E_a)$ tüm reaksiyonların aktivasyon enerjisindeki farkı temsil eden aktivasyon enerjisinin dağılım eğrisidir ve k_0 , E_a değerine karşılık gelen frekans faktörüdür. Bu çalışmada, kinetik parametrelerin tahmininde (Miura ve Maki, 1998) tarafından önerilen integral yöntemi kullanılmıştır.

Biyokütlenin ya da kömürün herhangi bir t anındaki sıcaklığı aşağıdaki formülle verilir;

$$T = T_0 + \beta t \quad (3.5)$$

burada T_0 , reaksiyonun meydana gelemeyeceği en düşük sıcaklık ve β ısıtma hızıdır. Eşitlik 3.4, Eşitlik 3.8'deki gibi tekrar yazılabilir;

$$1-V/V^* = \int_0^{\infty} \Phi(E_a, T) f(E_a) dE_a \quad (3.6)$$

$$\text{Burada; } \Phi(E_a, T) = \exp\left(-\frac{k}{\beta}\right) \int_0^T e^{-E_a/RT} dT \quad (3.7)$$

$$1-V/V^* = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{k}{\beta}\right) \int_0^T e^{-E_a/RT} dT f(E_a) dE_a \quad (3.8)$$

Değişken $x = E_a/RT$ alınarak, Eşitlik 3.8, Eşitlik 3.9'daki gibi yazılabilir;

$$\Phi(E_a, T) = \exp \left[\frac{-k_0 E_a}{\beta R} \left(\frac{e^{-x}}{x} - \int_0^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx \right) \right] \quad (3.9)$$

$$\Phi(E_a, T) = \exp \left(\frac{-k_0 E_a}{\beta R} P(x) \right) \quad (3.10)$$

$P(x)$ fonksiyonuna, $P(x)=e^{-x}/x^2$ yaklaşımı uygulanarak, Eşitlik 3.10, Eşitlik 3.11'deki haline dönüştürülür;

$$\Phi(E_a, T) = \exp \left(\frac{-k_0 RT^2}{\beta R} e^{-E_a/RT} \right) \quad (3.11)$$

$\Phi(E_a, T)$ fonksiyonu verilen bir sıcaklıkta aktivasyon enerjisi ile değiştiği için, fonksiyon $E_a = E_s$ 'de bir basamak fonksiyonuyla yaklaştırılır. Bu yaklaşım, aktivasyon enerjisi E_s olan tek reaksiyonun, T sıcaklığında gerçekleştiği varsayımına karşılık gelmektedir. Böylece, Eşitlik 3.4, Eşitlik 3.12'deki gibi basitleştirilebilir;

$$V/V^* \cong 1 - \int_{E_s}^\infty f(E_a) dE_a = \int_0^{E_s} f(E_a) dE_a \quad (3.12)$$

Aktivasyon enerjisi E_s için, $\Phi(E_s, T)=0,58$ olarak seçilir. E_s 'nin β , T ve k_0 ile ilişkisi Eşitlik 3.13'deki gibi verilir;

$$0.545\beta E_s/k_0 RT^2 = e^{-E_s/RT} \quad (3.13)$$

Bu işlem, E_s aktivasyon enerjisi ile reaksiyonun belirli bir T sıcaklığında ve ısıtma hızı β 'da gerçekleştiğini göstermektedir. Yaklaşım matematiksel olarak aşağıdaki gibi verilir;

$$\frac{dV}{dt} \cong \frac{d(\Delta V)}{dt} = k_0 e^{-E/RT} (\Delta V^* - \Delta V) \quad (3.14)$$

Bu eşitlik, dV/dt genel hızının, yalnızca reaksiyonun meydana geldiği sıcaklıktaki spesifik reaksiyon hızı ile yaklaştırıldığını göstermektedir. Aynı reaksiyon için ΔV ve ΔV^* 'nin sırasıyla uçucuların miktarı ve etkili uçucu içeriğin miktarıdır. Eşitlik 3.14'ün integrali alınır ve Φ fonksiyon yaklaşımı uygulanırsa, elde edilen ifade Eşitlik 3.15'deki gibi gösterilebilir;

$$\begin{aligned} 1 - \Delta V/\Delta V^* &= \exp \left(-k_0 \int_0^t e^{-\frac{E_a}{RT}} dt \right) \\ &\cong \exp \left(\frac{-k_0 RT^2}{\beta E_a} e^{-E_a/RT} \right) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Eşitlik 3.15'in her iki tarafına doğal logaritma uygulanarak Eşitlik 3.16 elde edilir;

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0R}{E_a}\right) - \ln\left(-\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{\Delta V^*}\right)\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.16)$$

$1 - \Delta V / \Delta V^* = \Phi(E_a, T) \approx 0,58$, yaklaşımda 0,58 ile $1 - \Delta V / \Delta V^*$ değiştirilirse, Eşitlik 3.16 temel eşitliğin integral formudur ve eşitlik daha da basitleştirildiğinde Eşitlik 3.17 elde edilir.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0R}{E_a}\right) + 0.6075 - \frac{E_a}{RT} \quad (3.17)$$

Eşitlik 3.17 kullanılarak, farklı ısıtma hızlarında seçilen V/V^* değerlerinde $\ln(\beta/T^2)$ karşı çizilen $1/T$ grafiğinde eğim ve kayma değerinden aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü belirlenebilir. Elde edilen grafikte eğim - E_a/R değerini verir ve burada R , 8.314 J/molK'dir (Bhavanam ve Sastry, 2015).

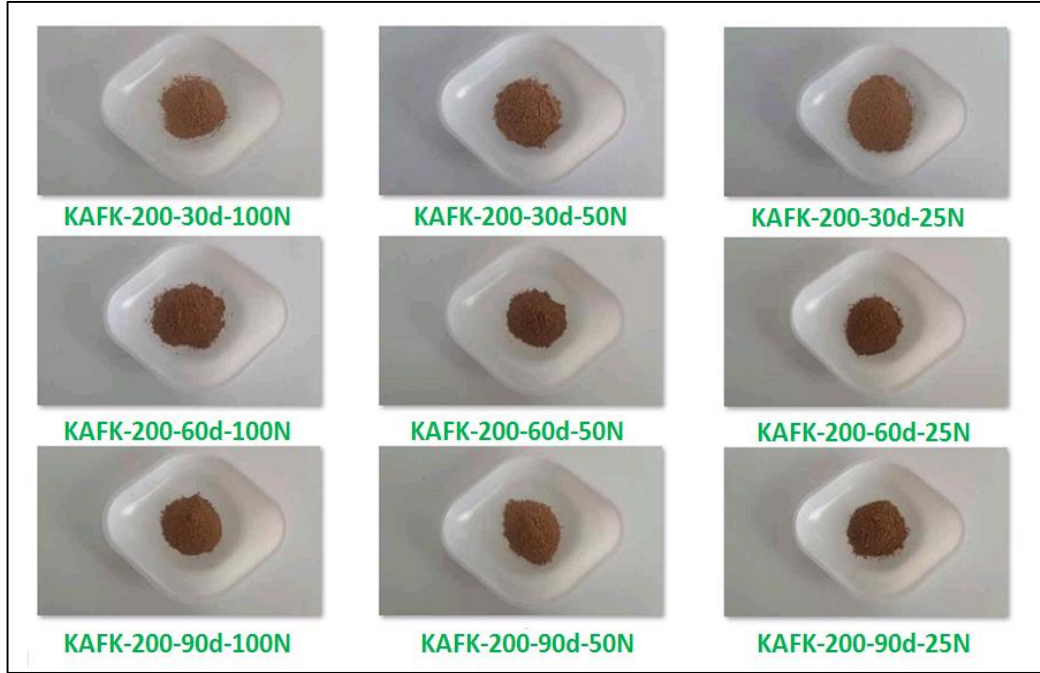
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kavrulmuş Örneklerin Görünümü

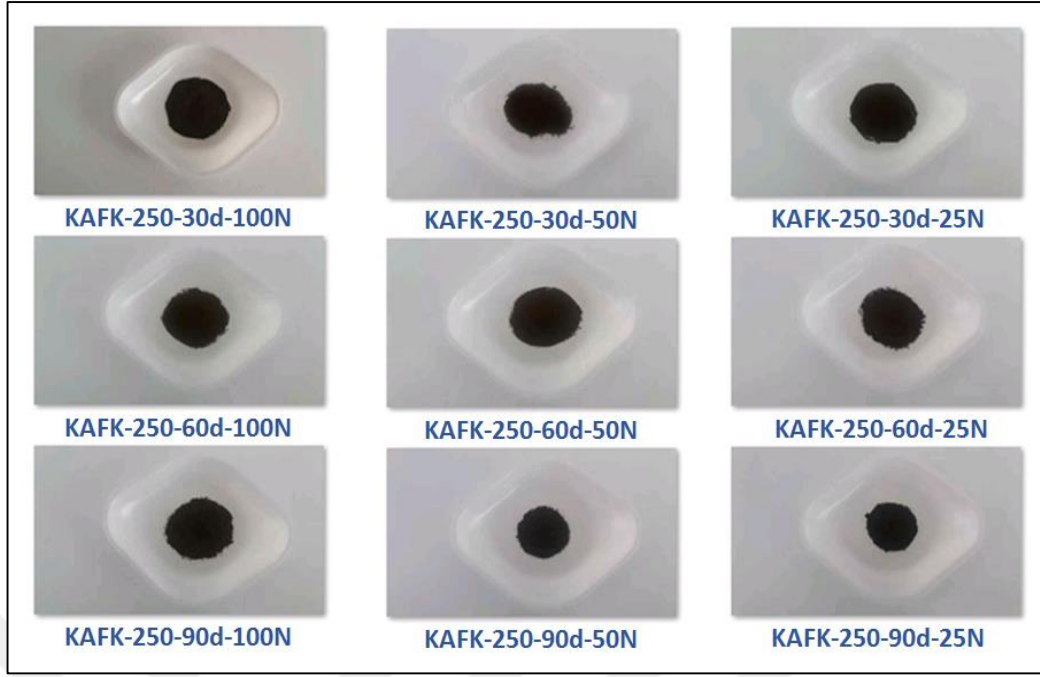
Kavurma sonrasında biyokütlenin rengi kavurma şiddetine bağlı olarak koyu kahverengi veya siyaha kadar renk değiştirebilmektedir. Renkteki bu belirgin değişiklik biyokütlenin kavrulup kavrulmadığını belirlemeye yardımcı olmaktadır. Kavurmanın şiddeti ve homojenliği de kabaca renkle belirlenebilmektedir. Ayrıca kavurmanın şiddetinin artmasıyla örnek kuru ve dokunulamayacak kadar kırılgan bir yapıya sahip olmakta ve dolayısıyla daha kolay öğütülebilmektedir (Dhungana, 2011; Ibrahim, 2013).



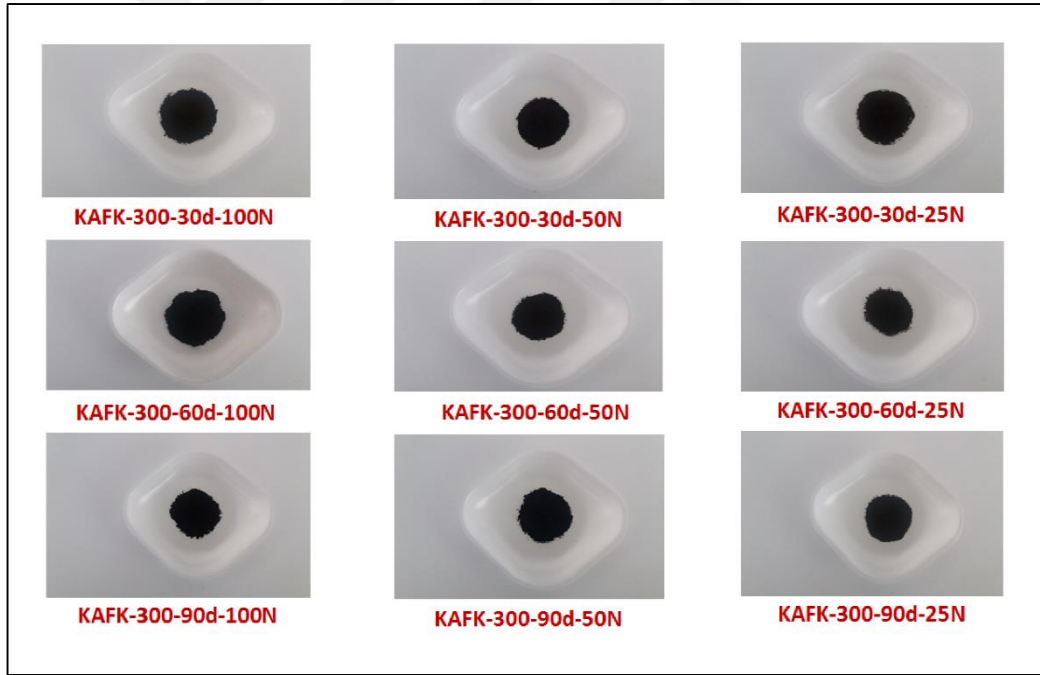
Şekil 4.1. Ham Antep fıstığı kabuğu



Şekil 4.2. 200°C’de kavrulan örneklerin görünümü



Şekil 4.3. 250°C’de kavrulmuş örneklerin görünümü



Şekil 4.4. 300°C’de kavrulmuş örneklerin görünümü

Şekil 4.1’de ham Antep fıstığı kabuğunun görünümü verilmiştir. Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de ise farklı sıcaklık, süre ve gaz akış hızında kavrulmuş örneklerin görünümleri gösterilmektedir. Örneklerin fiziksel görünümünden görüldüğü gibi, kavurma süresinin daha uzun ve kavurma sıcaklığının daha yüksek olduğu örnekler daha koyu renktedir. Organik bileşenlerin düşük sıcaklıklarda bozunmamasından

dolayı açık kahverengi ham örnek ile 200°C’de kavrulmuş örnekler arasında hafif bir renk değişimi gözlenmiştir. Lignoselülozik biyokütle 250°C’de gerçekleştirilen kavurma işlemlerinde ise koyu kahverengini almıştır. Biyokütledeki bu renk değişimleri ılımlı/hafif karbonizasyondan kaynaklanmaktadır (Uemura vd, 2015). 300°C’de yani belirlediğimiz en yüksek sıcaklıkta kavrulan örneklerde ise renk değişimi oldukça belirgin hale gelmiştir ve örnekler siyaha yakın bir renk almıştır. Sıcaklık ve sürenin yanısıra etkisi incelenen bir diğer faktör olan gaz akış hızının kavrulan örneklerin fiziksel görünümü üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Literatürde kavurma üzerine yapılan önceki çalışmalarda, zeytinyağı fabrikası atığı, bambu ve *Laminaria japonica* makroalgi gibi diğer biyokütlelerin kavrulmasına ilişkin sonuçlar benzer şekilde bildirilmiş ve artan kavurma sıcaklığı ve kavurma süresi ile biyokütlenin daha koyu bir renk aldığını belirtilmiştir. Benavente ve Fullana yaptıkları bir çalışmada, zeytinyağı fabrikası atığını azot atmosferi altında 150, 200, 250 ve 300°C sıcaklıklarda ve 2 saat süre ile kavurarak karbon açısından zengin bir biyoenerji hammaddesine dönüştürmüştür. Kavurma sıcaklığı arttıkça örneklerin görünümünün kahverengi bir lignoselülozik biyokütleden kömür benzeri siyah bir ürüne dönüştüğünü gözlemlemiştir (Benavente ve Fullana, 2015). Li ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, bambuyu sırasıyla 10, 30 ve 60 dakika boyunca 220, 240, 260 ve 280°C’de azot atmosferi altında kavurmuş ve açık sarı rengindeki ham bambu örneğinin kavurma şiddetinin artmasıyla daha koyu renkler aldığını gözlemlemiştir (Li vd, 2015). Uemura ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, *Laminaria japonica* makroalginin kavrulmasını azot atmosferi altında ve 423-573 K’de gerçekleştirmiştir. Kavurma işlemi ile ham örneğin açık yeşil renginin kahverengiye (423 K) sonra siyahımsı bir renge (473-573 K) dönüştüğünü ve 473 ila 573 K’de gözlenen bu renk değişiminin hafif karbonizasyona atfedilebileceğini bildirmiştir (Uemura vd, 2015).

4.2. Kütle ve Enerji Verimi

Kütle ve enerji verimi kavurma veriminin değerlendirilmesinde ve en iyi verimi sağlayacak işletme parametrelerinin belirlenmesinden yararlanılan iki ana parametredir. Ayrıca enerji veriminin kütle verimine oranı olarak ifade edilen bir diğer parametre de enerji yoğunluğudur.

Kavrulan ürünlerin kütle verimi Y_M , enerji verimi Y_E ve enerji yoğunluğu D_E sırasıyla Eşitlik 2.1, Eşitlik 2.2 ve Eşitlik 2.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. Ham ve kavrulmuş örneklerin kütle ve enerji analizi

Örnek	HHV (MJ/kg)	Kütle verimi Y_M (%)	Enerji verimi Y_E (%)	Enerji yoğunluğu D_E
Ham AFK	16,86	-	-	-
KAFK-200-30d-100N	18,80	98,93	99,65	0,99
KAFK-200-30d-50N	19,82	100,00	97,92	1,02
KAFK-200-30d-25N	19,03	98,31	100,48	0,97
KAFK-200-60d-100N	19,00	98,26	98,63	0,99
KAFK-200-60d-50N	18,00	100,00	101,16	0,98
KAFK-200-60d-25N	19,82	96,46	97,580	0,98
KAFK-200-90d-100N	14,20	100,00	101,67	0,98
KAFK-200-90d-50N	15,06	100,00	101,80	0,98
KAFK-200-90d-25N	15,37	93,08	94,40	0,98
KAFK-250-30d-100N	25,10	76,71	81,21	0,94
KAFK-250-30d-50N	26,03	81,63	84,49	0,96
KAFK-250-30d-25N	24,32	100,00	106,43	0,93
KAFK-250-60d-100N	22,75	87,61	92,42	0,94
KAFK-250-60d-50N	12,87	79,28	81,95	0,96
KAFK-250-60d-25N	10,57	79,52	85,31	0,93
KAFK-250-90d-100N	20,68	68,36	73,83	0,92
KAFK-250-90d-50N	27,28	68,79	74,35	0,92
KAFK-250-90d-25N	17,74	76,46	79,86	0,95
KAFK-300-30d-100N	19,57	64,19	67,05	0,95
KAFK-300-30d-50N	17,50	70,10	78,61	0,89
KAFK-300-30d-25N	24,66	71,54	77,58	0,92
KAFK-300-60d-100N	26,32	62,46	70,75	0,88
KAFK-300-60d-50N	18,51	60,38	65,46	0,92
KAFK-300-60d-25N	26,03	74,88	84,39	0,88
KAFK-300-90d-100N	23,34	64,28	70,71	0,90
KAFK-300-90d-50N	26,86	65,40	72,08	0,90
KAFK-300-90d-25N	18,70	58,87	67,00	0,87

Çizelge 4.1’de farklı kavurma koşulları altında kavrulan Antep fıstığı kabuklarının üst ısıl değerleri, enerji yoğunlukları kütle ve enerji verimleri verilmiştir. Kavrulmuş ürünlerin kütle ve enerji verimleri, kavurma sıcaklığına ve süresine kesinlikle bağlıdır. Görüldüğü gibi kavurma şiddetinin yani kavurma sıcaklığının ve süresinin artmasıyla üst ısıl değer genellikle artarken kütle ve enerji verimi genellikle

azalmaktadır. Kütle ve enerji veriminin azalmasına bağlı olarak enerji yoğunluğu da genellikle azalmıştır. 200 ve 250°C’de kavru lan örneklerin kütle verimleri 300°C’de kavru lan örneklere göre daha yüksektir. %58,87’lik en düşük kütle verimi, 300°C ve 90 dakikalık en şiddetli kavurma koşulları altında elde edilmiştir. Gaz akış hızının kütle ve enerji verimi üzerine etkisi incelendiğinde 25 ve 50 mL/dk gaz akış hızında kavru lan örneklerin genellikle daha yüksek kütle ve enerji verimine sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.1’deki sonuçlardan, yakıt özelliklerinin kavurma işleminden sonra arttığı sonucuna varılmıştır. Genel olarak kavru lan örneklerin enerji yoğunlukları %90’ın üzerindedir. Enerji yoğunluğu ve enerji verimi göz önüne alındığında, Antep fıstığının kavru lması için tercih edilen sıcaklığı 250°C’yi geçmemelidir. Kavru lmuş biyokütle için daha yüksek enerji verimi istendiği için 200-300°C arasındaki bir sıcaklık seçilmelidir. Ancak, kavurma için enerji maliyeti göz önüne alındığında, 200°C en iyi sıcaklık olarak seçilir. Öte yandan, daha yüksek üst ısıl değere ihtiyaç duyduğumuzda, 300°C seçilecek en iyi sıcaklıktır. Kavru lmuş ürünlerinin kütlelerinin azalmasındaki ana nedenler: nem kaybı, asetik asit, CO, CO₂, gibi uçucu organik bileşenlerin açığa çıkmasıdır. Kavurma sırasında açığa çıkan bu uçucu maddelerin önemli bir kısmı, biyokütle göre daha az enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu nedenle geri kalan zengin kavru lmuş biyokütle yüksek enerji yoğunluğuna yani birim kütle başına daha yüksek üst ısıtma değerine sahiptir. Başka bir açıdan bakıldığında kavurma esnasında biyokütle karbon atomuna göre daha fazla oksijen ve hidrojen atomu kaybetmekte ve elde edilen ürünün karbon içeriği zenginleşerek kavru lmuş ürünün ısıtma değerini artırmaktadır. Kavru lmuş biyokütlenin ham haline göre daha yüksek ısıl değere sahip olması, enerji veriminin ilgili kütle veriminden daha yüksek olmasıyla eğilimiyle sonuçlanmakta ve bu da kavurmanın enerji yoğunluğunu artırdığını göstermektedir.

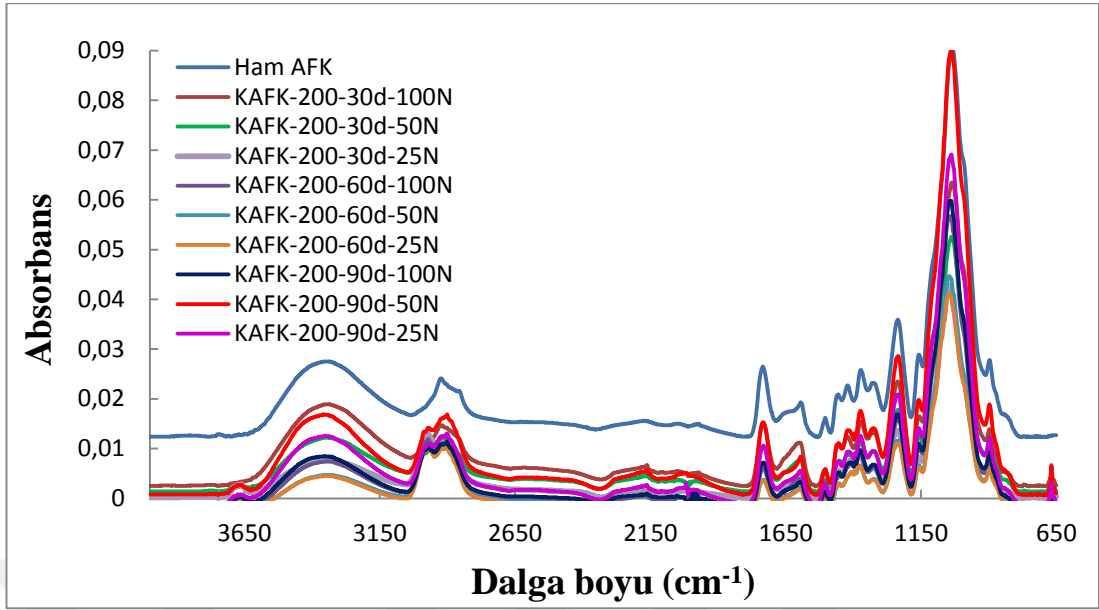
Literatürdeki çalışmalara göre, kavurma şiddetine bağlı olarak enerji yoğunluğu başlangıçtaki enerji yoğunluğunun %102-120’sine kadar artabilmektedir. Poudel ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, artan kavurma sıcaklığı ile kütle ve enerji veriminin azalmasına rağmen, üst ısıl değer arttığını ve yiyecek atıklarının kavru lması üzerine kavurma sıcaklığının, alıkonma süresinden daha belirgin bir etkiye sahip olduğunu bildirmiştir. Ayrıca artan kavurma sıcaklığı ile enerji veriminde %95’den %25’e kadar sürekli bir azalma gözlenmiş ve kütle verimi ile enerji

verimindeki azalmanın orantılı olduğu bildirilmiştir (Poudel vd, 2015a). Toscano ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, kavru lan domates kabuğunda enerji kaybından daha çok kütle kaybının yaşandığı ve biyokütlenin en şiddetli koşullarda yani 316°C 60 dakika kavrulması sonucunda kütle azalmanın %30 ve enerji azalmasının %13,9 olduğunu bildirmişlerdir (Toscano vd, 2015). Li ve arkadaşları, bambunun kavrulması üzerine yaptıkları bir çalışmada en düşük kütle verimini, 280°C ve 60 dakikalık en şiddetli kavurma koşulları altında %74,60 olarak elde ederken, en yüksek kütle verimi olan %98,31'i, 220°C'de ve 10 dakikalık hafif kavurma koşulları altında elde etmiştir. Ayrıca 220°C'de 60 dakika kavru lan örnekte üst ısıl değerin turbaya göre sadece %2,63 oranında artarken, 60 dakikada ve 280°C'de kavru lan örnekte %22,06 oranında arttığını ve genel olarak kavurma sonrası numunelerin enerji verimlerinin %90'ın üzerinde olduğunu bildirmişlerdir (Li vd, 2015).

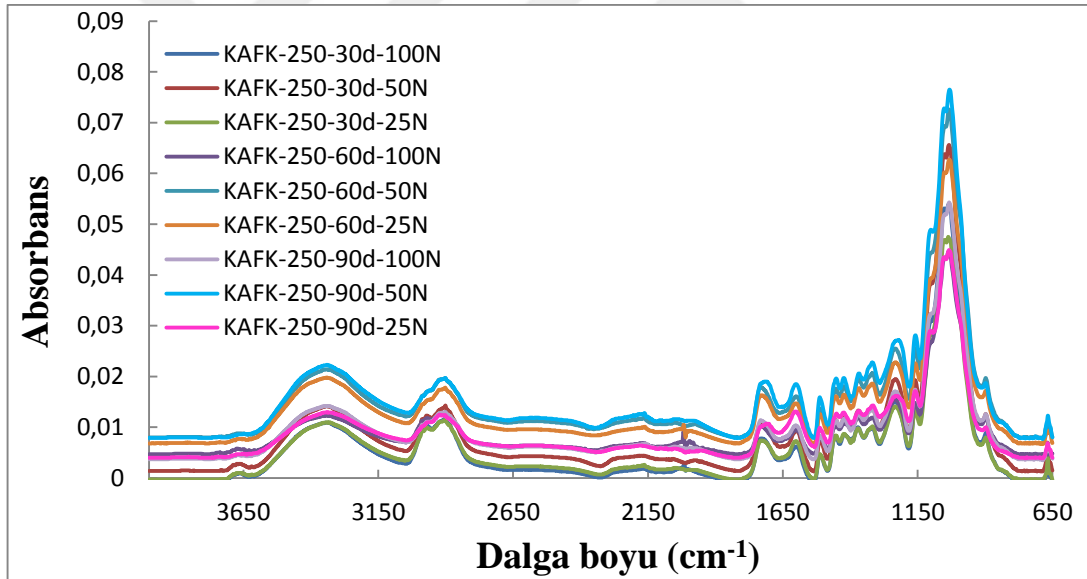
Mei ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, sedir ağacının kütle ve enerji verimi üzerine kavurma sıcaklığı ve atmosferin etkisini incelemiştir. N₂ atmosferinde kavru lan numunelerinin kütle verimi ve enerji verimi, yakıt gazı atmosferinde kavru lan numunelerinkinden daha yüksek olduğunu ve bunun oksijen reaksiyonlarının yakıt gazıyla kavurma sürecinde gerçekleştiğinden dolayı olduğunu ve N₂ atmosferine kıyasla daha fazla kütle ve enerji kaybına neden olduğunu belirtmişlerdir (Mei vd, 2015).

4.3. FTIR Analizi Sonuçları

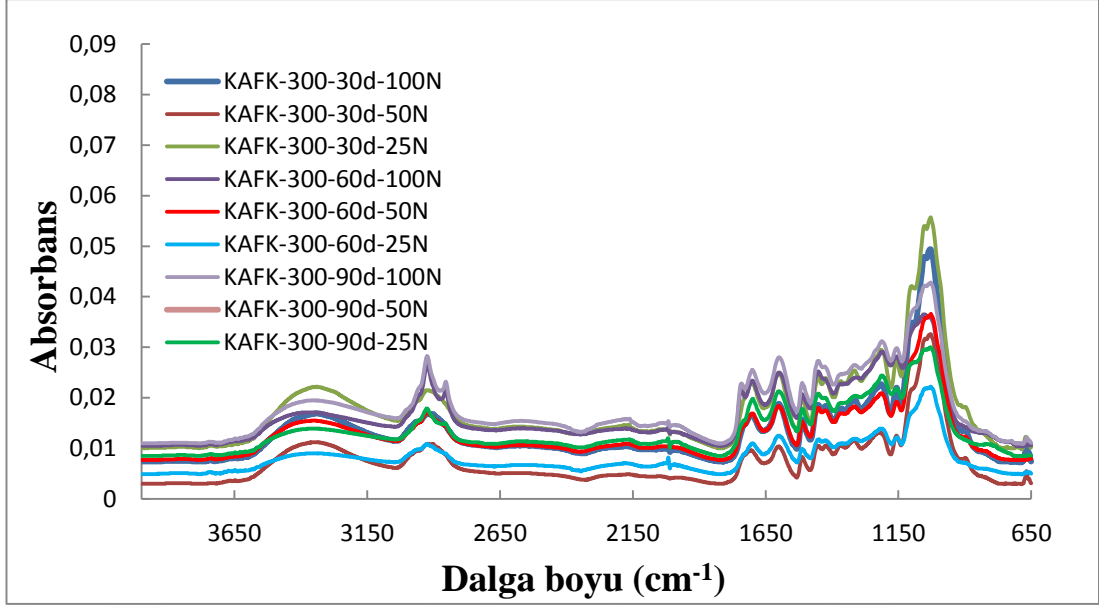
Kavurma işleminin Antep fıstığı kabuğunun yapısı üzerindeki etkisi FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Ham örneğin ve farklı koşullarda kavru lmuş örneklerin FTIR spektrumları Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Literatürde biyokütller üzerine yapılan FTIR çalışmaları incelenmiş ve Antep fıstığı kabuğundaki mevcut fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Literatüre göre tanımlanan fonksiyonel gruplara ait absorban bantları Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.



Şekil 4.5. Ham örnek ve 200°C’de kavrulan örneklerin FTIR spektrumları



Şekil 4.6. 250°C’de kavrulan örneklerin FTIR spektrumları



Şekil 4.7. 300°C’de kavrulan örneklerin FTIR spektrumları

Çizelge 4.2. Ham ve kavrulmuş örneklerde bulunan fonksiyonel gruplar

Fonksiyonel Grup	Dalga boyu aralığı (cm ⁻¹)	Türler
O-H gerilme	4000-3400	H ₂ O
C-H gerilme	3000-2850	Alifatik hidrokarbonlar
C=O gerilme	1900-1650	Aldehitler, ketonlar, asitler
C=C gerilme	1500-1600	Aromatikler
C-H, C-C gerilme	1460-1365	Alkenler
C-O gerilme	1300-1200	Fenoller
C-O gerilme	1200-1000	Alkoller
C-O gerilme	1275-1060	Eterler
C-O gerilme	1035-1005	Alkoller, Eterler

Örneklerin FTIR spektrumlarının incelendiğinde, 4000-3400 cm⁻¹ aralığındaki gözlenen geniş pikler -OH gruplarına ait gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Metil ve metilen grubuna ait alifatik C-H gerilme titreşim pikleri ise 3000-2850 cm⁻¹’de görülmektedir. 1900-1650cm⁻¹ aralığında gözlenen piklerin karbonil grubunun (C=O) gerilme titreşimine aittir. 1380 cm⁻¹’de görülen pik metil, metilen ve metin gruplarındaki alifatik C-H gerilme titreşimini göstermektedir. 1690-1450 cm⁻¹ aralığında görülen pikin muhtemelen aromatlara ait C=C gerilme titreşiminden kaynaklandığı söylenebilir. 1235 ve 1034 cm⁻¹’de ise karakteristik C-O gerilme titreşimlerine ait olan şiddetli pikler gözlenmektedir.

Kavurma işlemi ile meydana gelen yapısal değişiklikler FTIR spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Organik bileşenlerin düşük sıcaklıklarda ($\leq 200^{\circ}\text{C}$) tamamen bozunmamasından dolayı kavrulmuş örneklerin absorpsiyon pikleri ham örneğin absorpsiyon piklerine çok benzerdir. Yüksek kavurma sıcaklıklarında ($\geq 250^{\circ}\text{C}$) organik bileşenlerin termal bozunmasından dolayı bazı oksijen içeren fonksiyonel grupların absorpsiyon piklerinde azalma gözlenmiştir. Kavurma sıcaklığı arttıkça yapıdaki hemiselülozların bozunmasıyla hidroksil gruplarının ayrılması ve yoğunlaşma reaksiyonlarından dolayı OH absorpsiyon pikinde bir azalma olduğu görülmüştür. C=O absorpsiyon piki yapıdaki selüloz, hemiselüloz ve lignindeki karboksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Kavurma sıcaklığının ve süresinin artmasıyla karboksil gruplarının ayrılması, glukosidik bağların ve C=O bağının kırılmasıyla daha az oksijen içeren bileşiklerin (asitler, alkoller, aldehitler ve eterler) oluşumu ve CO₂, CO gibi yoğunlaşmayan gazların açığa çıkmasından dolayı C=O absorpsiyon pikinde bir azalma gözlenmiştir. Kavurma sıcaklığının ve süresinin artmasıyla oksijen içeren organik gruplar parçalanmış ve örneğin oksijen içeriğini azaltmıştır. Oksijen içeriğinin azalmasına bağlı olarak C-O titreşimine ait absorpsiyon pikinde belirgin bir azalma gözlenmiştir (Chen vd, 2015a; Li vd, 2015; Liu ve Han, 2015). Artan kavurma şiddeti ile örneklerin oksijen içeriğinin azalması Çizelge 4.3'deki tam analiz sonuçlarıyla da tutarlıdır. Kavurma sıcaklığı ve süresinin artmasıyla alifatik C-H absorpsiyon piklerinin şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bu artış yapıdaki hidrojen içeriğinin azalması ile alakalıdır ve Çizelge 4.3'deki tam analiz sonuçlarıyla tutarlıdır.

4.4. Tam ve Yaklaşık Analiz Sonuçları

Ham ve farklı koşullarda kavru lan Antep fıstığı kabuklarının Çizelge 4.3'de verilen tam analiz sonuçlarından görülebileceği gibi örneklerin hidrojen ve oksijen içeriği artan kavurma sıcaklığı ve artan kavurma süresi ile azalırken karbon içeriği artmaktadır. Oksijen ve hidrojen içeriğindeki bu azalma, kavurma işlemi ile CO₂ ve H₂O, CH₃COOH, CH₃OH gibi oksijen ve hidrojen açısından zengin uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum özellikle çok miktarda oksijen içeren biyokütlenin gazlaştırılması için yararlıdır. 950°C'de gaz haline getirilmiş ham biyokütle, aşırı derecede oksidasyona maruz kalmaktadır; gazlaştırma

verimliliğini olumsuz olarak etkileyen bu durum kavurma işlemiyle azaltılabilir (Chiou vd, 2015; Dhungana, 2011; Toscano vd, 2015).

Çizelge 4.3.Örneklerin tam ve yaklaşık analiz sonuçları

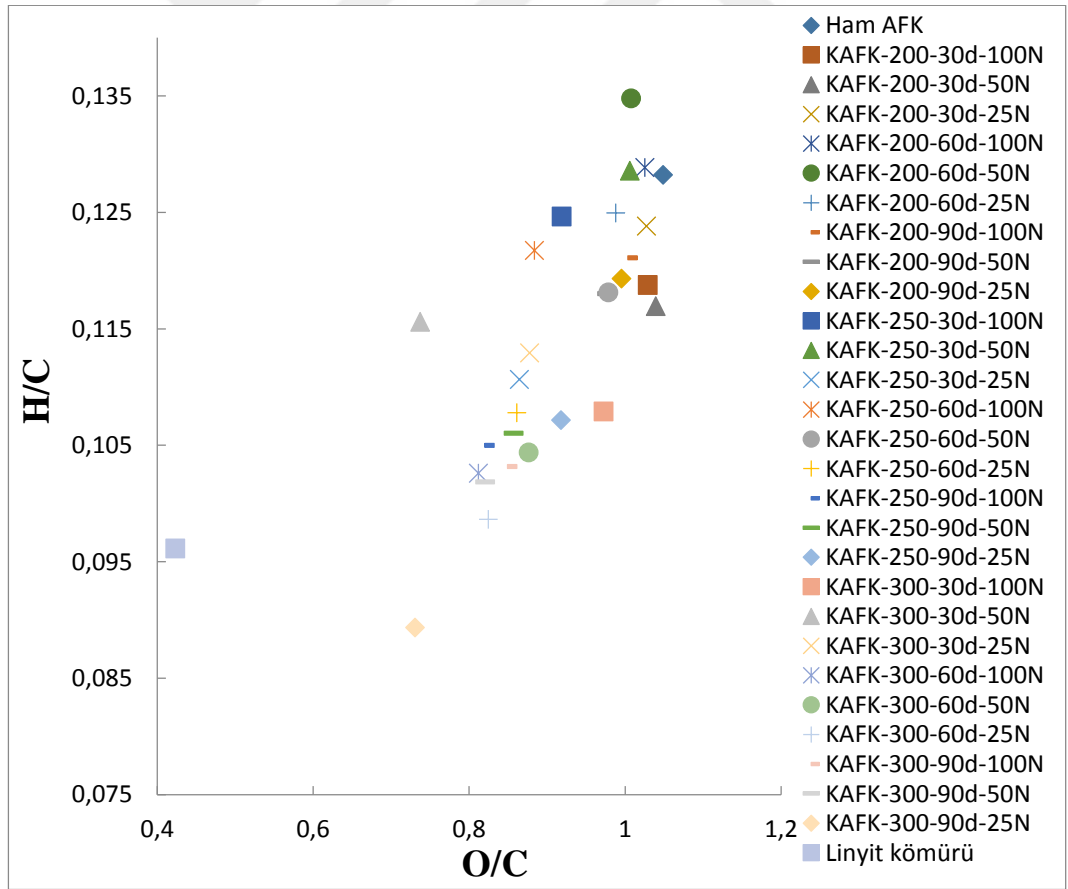
Örnek	%C	%H	%O	% Kül	%Uçucu madde	% Sabit karbon
Ham AFK	46,94	5,89	47,17	1,54	85,06	12,84
KAFK-200-30d-100N	46,56	5,53	47,91	2,10	88,96	7,94
KAFK-200-30d-50N	46,38	5,42	48,20	3,10	84,10	13,04
KAFK-200-30d-25N	46,49	5,76	47,75	2,86	83,88	13,02
KAFK-200-60d-100N	46,42	5,98	47,60	3,10	84,60	13,08
KAFK-200-60d-50N	46,68	6,29	47,03	2,32	84,46	12,48
KAFK-200-60d-25N	47,33	5,91	46,76	3,06	85,54	12,98
KAFK-200-90d-100N	47,07	5,70	47,23	1,48	85,90	12,16
KAFK-200-90d-50N	47,74	5,63	46,63	1,94	84,50	13,00
KAFK-200-90d-25N	47,29	5,64	47,07	2,50	76,36	21,22
KAFK-250-30d-100N	48,94	6,10	44,96	2,42	77,04	20,70
KAFK-250-30d-50N	46,85	6,02	47,13	2,26	75,72	20,86
KAFK-250-30d-25N	50,64	5,60	43,76	3,42	78,40	18,32
KAFK-250-60d-100N	49,87	6,07	44,06	3,28	77,20	19,84
KAFK-250-60d-50N	47,70	5,63	46,67	2,96	76,60	20,84
KAFK-250-60d-25N	50,79	5,47	43,74	2,56	77,82	19,36
KAFK-250-90d-100N	51,95	5,45	42,60	2,82	74,02	23,42
KAFK-250-90d-50N	50,94	5,40	43,66	2,56	71,36	23,76
KAFK-250-90d-25N	49,39	5,29	45,32	4,88	69,88	26,10
KAFK-300-30d-100N	48,07	5,19	46,74	4,02	72,18	24,38
KAFK-300-30d-50N	53,98	6,24	39,78	3,44	68,08	28,36
KAFK-300-30d-25N	50,24	5,67	44,09	3,56	56,68	36,66
KAFK-300-60d-100N	52,24	5,36	42,40	6,66	65,18	30,06
KAFK-300-60d-50N	50,49	5,27	44,24	4,76	60,30	35,02
KAFK-300-60d-25N	52,00	5,13	42,87	4,68	62,86	31,94
KAFK-300-90d-100N	51,22	5,28	43,50	5,20	62,58	31,40
KAFK-300-90d-50N	52,02	5,30	42,68	6,02	63,42	31,54
KAFK-300-90d-25N	54,95	4,91	40,14	5,04	88,90	9,56
Linyit Kömürü	61,79	5,94	26,14	31,50	52,10	16,40

Kavurma sıcaklığı ve süresi arttıkça biyokütlenin elementel bileşimi kömür gibi yüksek karbon içerikli bir yakıtta daha da benzer hale gelmiştir ve dolayısıyla kavru lan biyokütle ham haline göre kömüre daha benzer özellikler ve termal davranış sergileme eğilimindedir. Kavurma koşulları ne kadar şiddetli ise biyokütle özellikleri kömürlere o kadar yakın olacaktır. Karbon içeriğinin artmasındaki en önemli etki ise, aynı sıcaklıkta kavru lan örnekler için 1,5 saatlik kavurma süresi olmuştur. Fakat enerji

tüketimi dikkate alındığında 30-60 dk'lık kavurma süresi kaliteli bir biyoyakıt elde etmek için yeterli olmuştur.

Çizelge 4.3'de verilen yaklaşık analiz verilerinden artan kavurma sıcaklığı ve süresinin örneklerin sabit karbon ve kül içeriğini artması fakat uçucu madde içeriğinin azalması yönünde etkisinin olduğu sonucuna varılabilir.

Tam analiz sonuçlarından yararlanılarak linyit kömürü, ham ve farklı koşullarda kavruan Antep fıstığı kabukları için H/C ve O/C oranları hesaplanmış ve bu oranlar kullanılarak yakıtların kalitelerine göre sınıflandırılmasında sıklıkla kullanılan bir grafik olan Van Krevelen diyagramı çizilmiştir. Yakıtın O: C veya H: C oranı ne kadar düşükse ısıtma değeri o kadar yüksektir ve dolayısıyla elde edilen ürün kalite olarak da daha üstün bir yakıttır (İbrahim, 2013). Kavrulmuş biyokütleinin kimyasal bileşim açısından düşük dereceli kömürlere ne kadar yakın olduğunu gösteren ve O/C oranına karşı H /C oranının bir grafiği olarak çizilen Van Krevelen diyagramı Şekil 4.8' de gösterilmiştir.



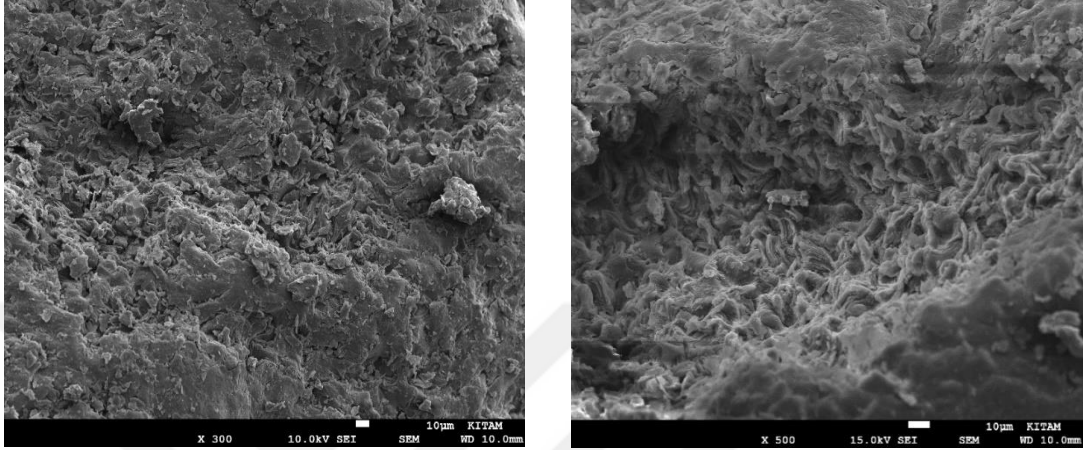
Şekil 4.8. Ham örneğin, ürünlerin ve linyit kömürünün Van Krevelen diyagramı

Ham biyokütlenin H/C ve O/C oranı sırasıyla 0,12 ve 1,04 'dür. 200°C'de kavru lan örneklerde H/C ve O/C oranları kavurma süresinin artmasıyla ham örneğe göre genellikle azalmıştır. 250-300°C'de kavru lan örneklerde ise artan kavurma süresi ile H/C ve O/C oranlarında belirgin bir şekilde azalma gözlenmiştir. 200°C'de kavru lan örneklerin O/C ve H/C oranındaki azalma 250 ve 300°C'de kavru lan örneklerden daha azdır ve bu durum 250-300°C'den sonraki gaz emisyonlarına atfedilebilir (Poudel vd, 2015a).

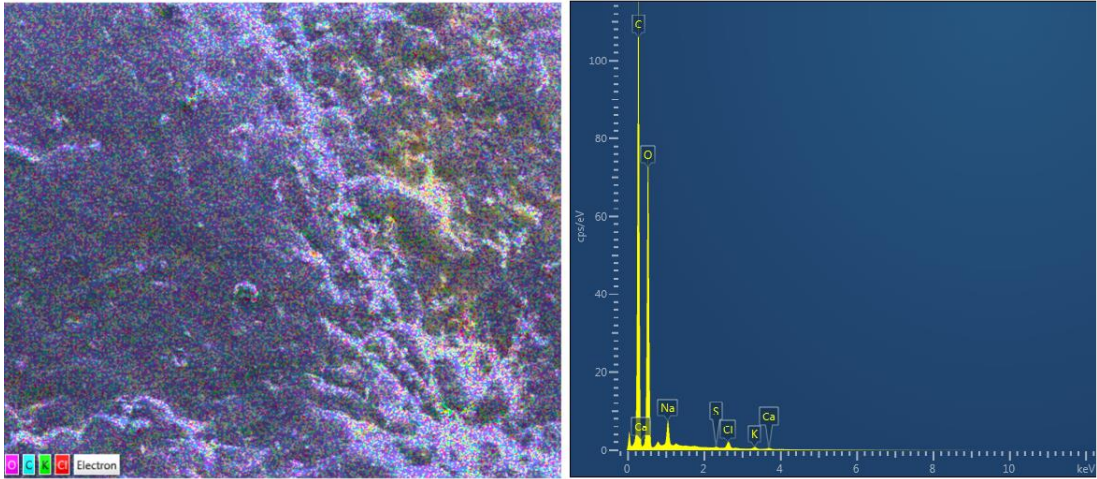
Sonuçlarımız literatürdeki biyokütlenin kavru lması üzerine yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında artan kavurma sıcaklığı ve süresinin O/C ve H/C oranı üzerine benzer etkiye sahip olduğu görülmüştür. Chiou ve arkadaşlarının, farklı sıcaklık ve sürelerde elma, üzüm, zeytin ve domates posası, badem ve ceviz kabuklarının kavru lması üzerine yaptıkları bir çalışmada artan kavurma sıcaklığı ve süresinin tüm örneklerin daha düşük H/C ve O/C oranına sahip olmasıyla sonuçlandığını bildirmişlerdir. Karbon içeriğindeki artışın hidrojen ve oksijen içeren uçucu maddelerin kavurma sırasında ayrılmasından kaynaklandığını ve kavurma sırasında H/C ve O/C oranındaki en büyük azalmayı düşük karbon içeriğinden dolayı elma posasında gerçekleştiğini bildirmişlerdir (Chiou vd, 2015). Toscano ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada domates kabuklarının O/C ve H/C oranının artan kavurma sıcaklığı ve süresi ile azalma eğilimi gösterdiğini ancak her iki parametrenin artırılmasına rağmen kavurma sıcaklığındaki artışın biyokütle dönüşümünü daha fazla etkilediğini bildirmişlerdir (Toscano vd, 2015). Liu ve Han, farklı sıcaklıklarda Hindistan cevizi lifinin ve çam ağacının kavru lması üzerine yaptıkları çalışmada, sadece 330°C'de kavru lan örneklerin linyit kömürüne benzer atomik bileşim gösterdiğini ve biyo-çarların yakıt oranlarının, özellikle 275 ° C'nin üzerindeki sıcaklıklarda artan sıcaklık ile arttığını bildirmişlerdir. Ayrıca artan yakıt oranlarının biyokömürün yanmasının ham biyokütlenin yakılmasına kıyasla yanma verimliliği artırdığını ve kirletici emisyonları düşürdüğünü belirtmişlerdir (Liu ve Han, 2015). Chen ve arkadaşları bambunun farklı sıcaklık ve sürelerde kavru lması üzerine yaptıkları bir çalışmada, kavurma sıcaklığının 250°C'den 300°C'ye yükseldiğinde kavru lan örneklerinin hem H/C hem de O/C oranlarının belirgin farklar olduğunu belirtmişlerdir. Sıcaklık 300°C'den 350°C'ye yükseldiğinde ise bu farkların hafiflediği ve H/C ve O/C oranının 30-90 dakika arasındaki kavurma sürelerine nispeten duyarsız olduğu bildirilmiştir (Chen vd, 2015b).

4.5. SEM-EDS Analizi Sonuçları

Ham biyokütlerdeki gözenekli veya lifli bir yapının varlığını belirlemek için SEM analizi kullanılmıştır. Farklı büyütmeler (x300, x500) ile elde edilen SEM görüntüleri Şekil. 4.9’da gösterilmiş ve mikroskobik görüntülerden Antep fıstığı kabuğunun lifli bir içyapıya sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.9. a) x300, b) x500 büyütme ile ham Antep fıstığı kabuğunun SEM görüntüleri. Biyokütlenin element içeriğini belirlemek için yapılan EDS analizi ise x1000 büyütme ile gerçekleştirilmiştir. Biyokütle yüzeyinde bulunan elementler Şekil 4.5b’deki piklerle tanımlanmıştır.

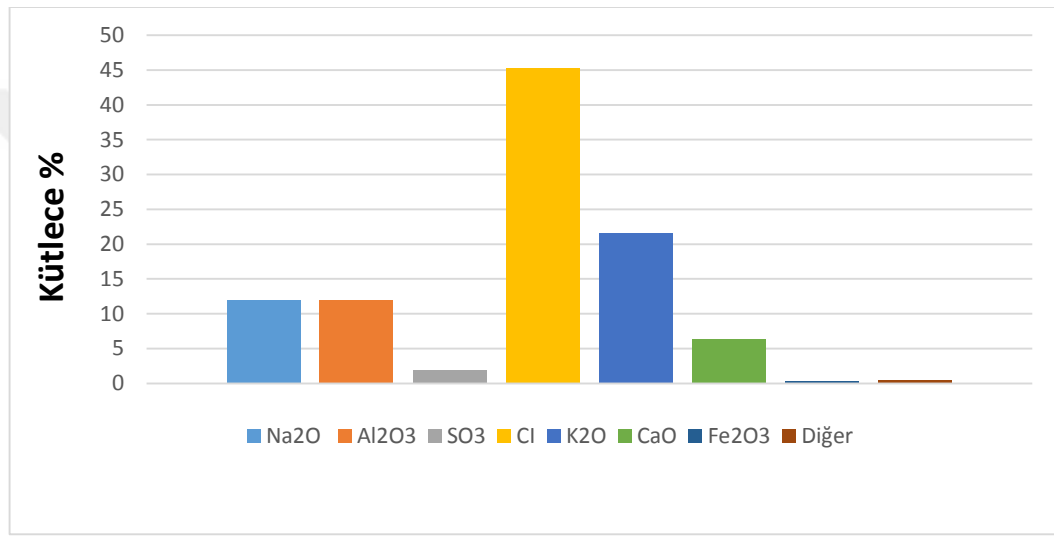


Şekil 4.10. a) EDS analizi için seçilen yüzey, b) EDS spektrumu

EDS analizinden elde edilen sonuçlara göre, O ve Na seçilen yüzeydeki en baskın elementlerdir ve sırasıyla kütlece yüzde oranları %84,54 ve %10,24’dir. Ayrıca yüzeyde kütlece % 0,61 Mg, % 0,29 S, %2,69 Cl, % 0,95 K, % 0,69 Ca elementleri bulunmaktadır.

4.6. ED-XRF Analizi Sonuçları

Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü esnasında kül içeriğine bağlı olarak meydana gelen toplanma/kümelene, cüruf oluşturma, tortu oluşumu ve korozyon gibi bazı problemlerin belirlenmesi için öncelikle külün elementel oksit bileşiminin belirlenmesi gerekmektedir. XRF analizi külün bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Ham Antep fıstığı kabuğu için XRF analizi Na-U element aralığında ve ppm seviyesinden %100 seviyesine kadar yarı kantitatif olarak yapılmış ve külün bileşenleri tanımlanmıştır. Şekil 4.11’de, XRF analizi ile belirlenen kül bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Ham Antep fıstığı kabuğu külünün kimyasal bileşimi

Biyokütle yakma sistemlerinde, ısı transfer yüzeylerinde tortu oluşumu tüm katı yakıtlı kazanlar için en büyük problemlerden biridir ve yalnızca işletme maliyetini değil aynı zamanda yanma sürecini ve emisyonları da etkilemektedir (Cuvilas, 2015). Kül oluşumu temelde biyokütlenin özelliklerine ve seçilen yakma teknolojisine bağlı olan oldukça karmaşık bir mekanizmadır ve külün varlığı yanma sürecini etkilemektedir. Yakıtların cüruf ve kirletici tortular oluşturma eğilimi kül bileşimine bağlıdır. Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg ve Fe elementlerini içerenler reaksiyonlara girerek kül kirliliğine ve cürufuna neden olur. Yakıt bileşiminde Cl, P veya Si ile birleşmiş alkali metallerin (Na, K) varlığı, külün erime noktasını oldukça düşürdüğü için büyük önem taşımaktadır (Benavente ve Fullana, 2015; Le vd, 2017). Çizelge 4.4 'de kirlilik indeksi (FI) ve cüruf oluşturma indeksi sırasıyla Eşitlik 1.1 ve Eşitlik 1.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4. Ham AFK için kül bileşimi, cüruf oluşturma ve kirlilik indeksi

Oksit	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SI	FI
Kütlece %	21,55	6,40	11,93	0,34	12,00	0,077	3,32	111,46

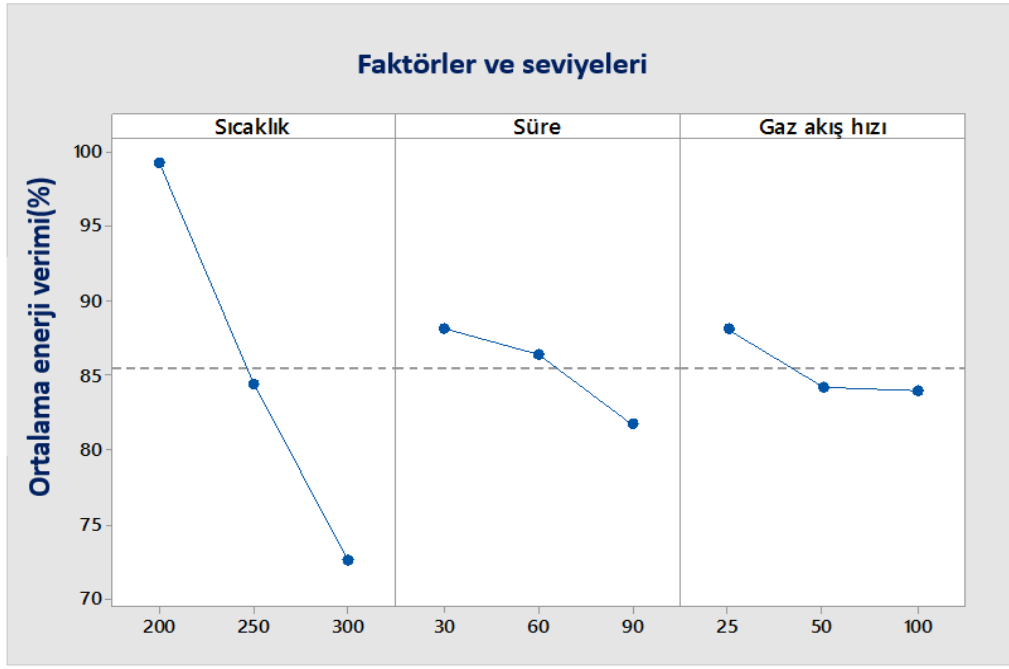
Ham Antep fıstığı kabuğunun kirlilik indeksi > 40 olduğu için şiddetlidir. Baz ve asit oranından hesaplanan cüruf oluşturma indeksi de $B/A \geq 1,75$ olduğundan şiddetlidir. Dolayısıyla ham Antep fıstığı kabuğunun yakma sistemlerinde kullanılmadan önce kavurma gibi termal ön işleme tabii tutulması gerekmektedir.

4.7. Deney Tasarımı

Taguchi deneysel tasarım metodunun uygulandığı bu çalışmada 3 seviye ve 3 faktör ile çalışılmıştır. İnert azot atmosferi altında Antep fıstığı kabuğunun kavrulması sürecinde enerji verimi üzerine etkili olduğunu düşünülen üç faktörün (sıcaklık, süre, gaz akış hızı) her birinin en etkili olduğu değeri belirlemek için seviyeler belirlenerek L₉ (3³) ortogonal dizini seçilmiş ve dizindeki deney kombinasyonlarına göre deneyler 3'er kez tekrar edilmiştir. Kavurma deneylerinde seçilen parametreler ve seviyeleri kavurma sıcaklığı için 200, 250 ve 300°C, kavurma süresi için 30,60 ve 90 dk ve gaz akış hızı için ise 25, 50 ve 100 mL/dk olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.5'de faktörler ve bunlara ait 3 farklı seviye değerleri verilmiştir. Deneysel verilerin analizi aşamasında Minitab 18 istatistiksel yazılımından yararlanılmıştır.

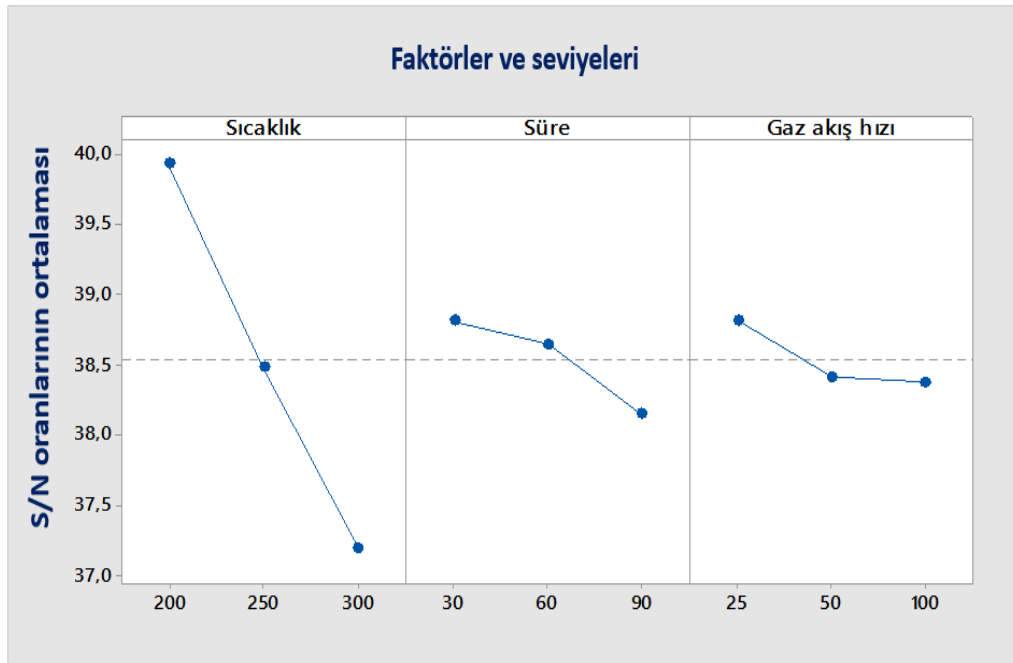
Çizelge 4.5. Deneylerde kullanılan faktörler ve seviyeleri

Faktör	Düşük seviye	Orta seviye	Yüksek seviye
Sıcaklık (°C)	200	250	300
Süre (dk)	30	60	90
N ₂ akış hızı (mL/dk)	25	50	100



Şekil 4.12. Ortalamalar için ana etkiler grafiği

Şekil 4.12’de faktörlerin ana etki grafikleri görülmektedir. Bir faktörün ana etkisi; faktör yüksek seviyede ve düşük seviyede iken hesaplanan ortalama enerji verimi arasındaki farktır. Fark ne kadar büyük ise seviyeleri birleştiren çizgi o kadar dik olacaktır. Bu açıklama ışığında kavurma sıcaklığı diğer faktörlere göre oransal olarak daha etkili bir faktör olduğu açıkça görülmektedir.

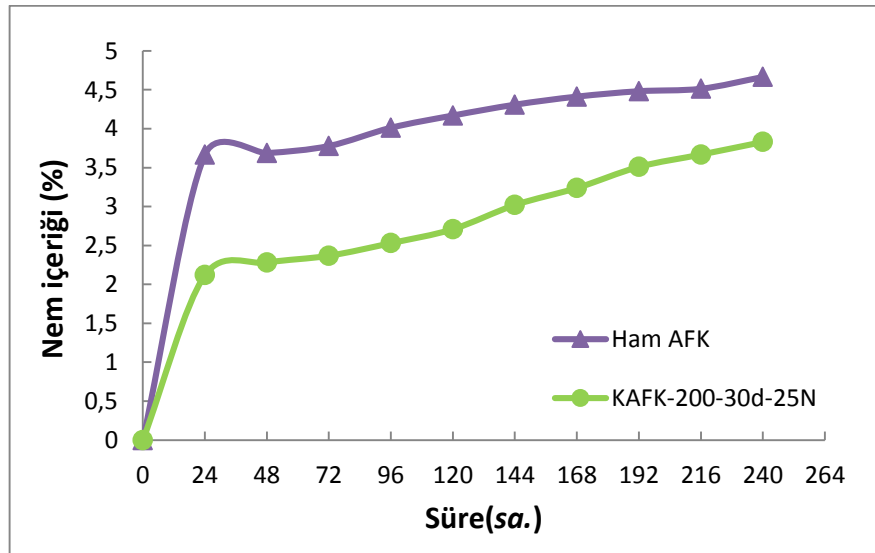


Şekil 4.13. S/N oranları için ana etkiler grafiği

Taguchi deney tasarımı yönteminde elde edilen deney sonuçları sinyal/gürültü (S/N) oranına çevrilerek değerlendirilmektedir. Şekil 4.13’de tüm faktörlerin S/N oranları için ana etkiler grafiği verilmiştir. Enerji verimi için S/N oranları büyük değer iyi olarak belirlenmiş ve her faktör için en yüksek S/N oranını veren seviye seçilmiştir. Hesaplamalar sonucunda tüm faktörlerin kavrulmuş ürünün enerji verimi üzerinde etkisi olduğu gözlenmiştir. Antep fıstığı kabuğunun kavrulması sürecinde optimum enerji verimi tüm faktörler düşük seviyelerde olduğunda yani 200°C’deki kavurma sıcaklığında, 30 dk kavurma süresinde ve 25 mL/dk gaz akış hızında elde edilmiştir.

4.8. Nem Çekme Davranışının İncelenmesi

Nem çekme analiziyle kavurma işleminin biyokütlenin nem çekme davranışı üzerine etkisi incelenmiştir. Biyokütle yapısındaki hidroksil grubunun varlığından dolayı nem çekmektedir. Kavurma işlemi ile hemiselülozdaki yapısındaki hidroksil grubu ayrılır ve yeni oluşan moleküller hidrofobik özellik sergiler. Kavurma esnasında biyokütle polimer yapısının bozulması, biyokütlenin hidroksil bağının tahrip edilmesine ve suyla hidrojen bağı oluşturma yeteneklerini kaybetmesine neden olmakta ve dolayısıyla biyokütle nem çekme kapasitesi de kavurma işlemi ile azalmaktadır (Sule, 2012).



Şekil 4.14. Ham AFK ve KAFK-200-30d-25N ürününün nem çekme davranışı

Şekil 4.14’de görüldüğü gibi kavurma işlemi biyokütlenin nem çekme özelliğini azaltmıştır. Kavrulmuş örneklere ait FTIR spektrumları incelendiğinde örneğin nem çekme davranışını etkileyen OH gruplarının kavurma işlemiyle ham örneğe göre

azaldığı görülmektedir ve bu da malzemenin hidrofobik davranışını artırmaktadır (Dhungana, 2011; Toscano vd, 2015). Ayrıca Çizelge 4.3'deki tam analiz sonuçları da kavurma işlemiyle yapıdaki oksijenin uzaklaştırıldığını göstermektedir. Şekil 4.14 incelendiğinde nem içeriğinin ilk 24 saat hızlı bir artış gösterdiği, daha sonra yavaş yavaş yükseldiği ve maksimum bir değere ulaştığı görülebilir. 200°C ve 30 dakikada kavrulmuş örnekte absorbe edilen nem içeriğinin maksimum değeri ham örneğe göre %17,21 azalmıştır. Nem çekiciliğin azalmasının muhtemel sebebi; kavurma işlemiyle biyokütlenin lif yapısının zarar görmesi ve nemin biyokütle gözeneklerinin yüzeyine yapışmasının çok daha zor olmasıdır (Chen vd, 2015a).

Nem çekme analizi sonuçları literatürde kavrulmuş biyokütlenin nem çekme davranışı ile ilgili çalışmalarla uyumludur. Toscano ve arkadaşları, farklı sıcaklık ve sürelerde kavrulmuş domates kabuğu endüstrisini atıklarının 25 gün boyunca nem çekme davranışını incelemiş ve küf oluşumuna bağlı olarak 336 saat sonra sadece kavrulmamış örneğin biyolojik bir bozunum sergilediği gözlemlemiştir. Ayrıca kavurma işleminin biyolojik kararlılık ve biyokütlenin depolanabilirliği bakımından olumlu ve belirgin etkileri olduğunu bildirmişlerdir (Toscano vd, 2015). Li ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, farklı sıcaklık ve sürelerde kavrulmuş bambu biyokütlesinin nem çekme davranışını 96 saat boyunca incelemiştir. Emilen nem içeriği ilk 48 saat hızlı bir artış gösterdiğini, sonra yavaş yavaş yükseldiğini ve maksimum bir değere ulaştığını ve kavurma şiddetinin artmasıyla emilen nemi miktarının azaldığını kaydetmişlerdir. Ayrıca 280°C'de 60 dk kavrulmuş bambu ile ilgili olarak, absorbe edilen nem içeriğinin maksimum değerinin, ham bambuya kıyasla % 53,89 azaldığını bildirmişlerdir (Li vd, 2015). Mei ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, farklı kavurma sıcaklığı ve atmosferinin ham ve kavrulmuş sedir ağacı örneklerinin nem çekme hızına etkisini incelemiştir. Her bir numunenin su emiliminin başlangıç aşamasında hızla arttığı ve sonraki aşamada daha yavaş bir eğilim sunduğu belirtilmiştir. Ayrıca kavurma sıcaklığının artmasıyla ham ve kavrulmuş biyokütlenin denge nem içeriklerinin azaldığı bildirilmiştir. Azot atmosferi ile karşılaştırıldığında yakıt gazı atmosferinde kavrulmuş biyokütle örneklerinde denge nem içeriği değeri %15-25 azalmıştır. Bunun sebebinin ise biyokütlenin gözenek yapısını bozan oksidasyon reaksiyonları olabileceği bildirilmiştir (Mei vd, 2015).

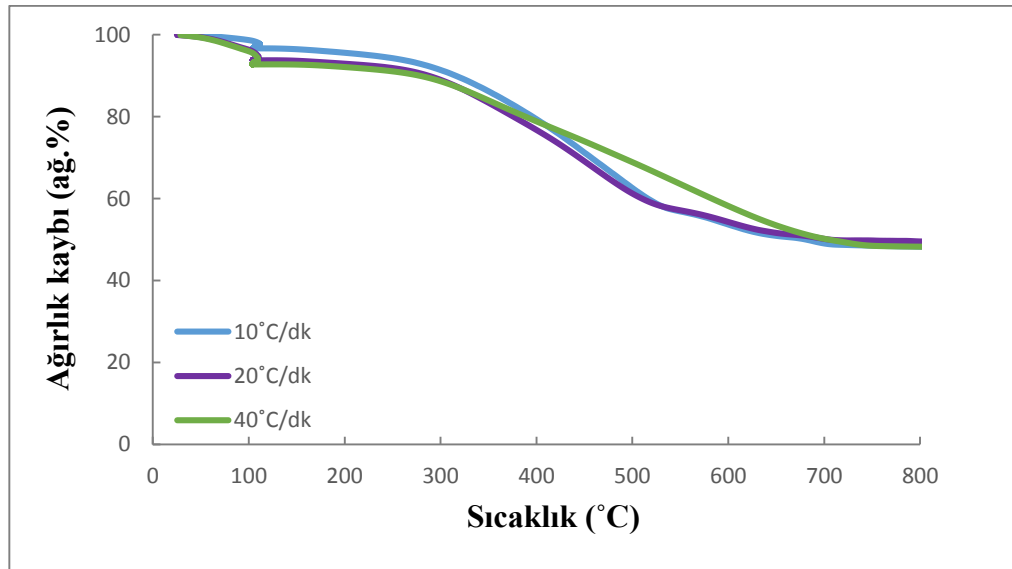
Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde hem daha yüksek kavurma sıcaklıklarında hem de daha uzun kavurma sürelerinde, örneğin nem çekme

davranışının azaldığı görülmüştür. Kavrurma işlemi ile ham biyokütleyle göre nem içeriği düşük ve ısıl değeri yüksek kömürmsü bir ürün elde edilmiştir. Kavrulmuş örneğin düşük nem içeriği, yanma sırasındaki enerji kaybını azaltarak enerji verimliliğini artırır. Ayrıca nem içeriğinin düşük olması enerji dönüştürme işlemleri sırasında emisyonların oluşmasını da azaltacaktır. Düşük nem içeriğinden dolayı, kavrulmuş biyokütle daha çabuk tutuşabildiğinden yakma işlemi için iyi bir besleme hammaddesidir. Ayrıca kavrulmuş biyokütlede herhangi bir organizma faaliyeti gerçekleşmemektedir ve dolayısıyla düşük nem içeriğine sahip kavrulmuş ürünün biyolojik bozunma riskini azalmakta, nakliye maliyeti düşmekte ve saklama ömrü de uzamaktadır (Li vd, 2015; Toscano vd, 2015).

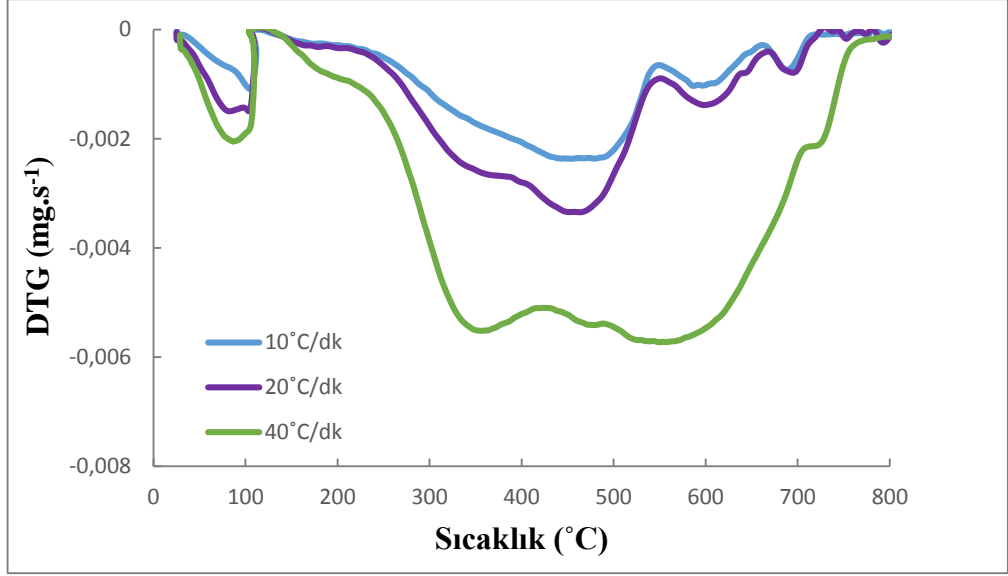
4.9. Termogravimetrik Analiz Sonuçları

4.9.1. Linyit kömürünün termal davranışı

Düşük kaliteli linyit kömürünün kuru hava ortamında yakılması sürecindeki termal davranışı termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. Sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilen ve üç farklı ısıtma hızında (10, 20, 40°C/dk) elde edilen TG ve DTG eğrileri sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’de verilmiştir.



Şekil 4.15. Linyit kömürünün farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri



Şekil 4.16. Linyit kömürünün farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri

Şekil 4.15’deki TG eğrilerinde, oda sıcaklığından yaklaşık 150°C’ye kadar görülen kütle azalması yapıdan nemin uzaklaşmasıyla ilgilidir. Daha sonra sıcaklık artmakta fakat kütlede önemli miktarda azalma olmamaktadır. Sıcaklık yaklaşık 200°C’ye geldiğinde ise linyit kömürü bozunmaya başlamaktadır. Linyit kömürünün termal bozunması 225-750°C sıcaklık aralığında ve tek basamakta gerçekleşmektedir.

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da görüldüğü gibi ısıtma hızının değişmesine rağmen linyit kömürünün bozunma eğilimi değişmemiştir. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG ve DTG eğrilerinin tümü benzer eğilim sergilemesi düşük kaliteli linyit kömürünün bozunma reaksiyonunun ısıtma hızından bağımsız olduğunu göstermektedir. ısıtma hızının artmasıyla termal bozunmanın başlangıç ($T_{başlangıç}$) ve bitiş ($T_{bitiş}$) sıcaklıkları yükselmiş ve maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık (T_{maks}) değeri de artmıştır.

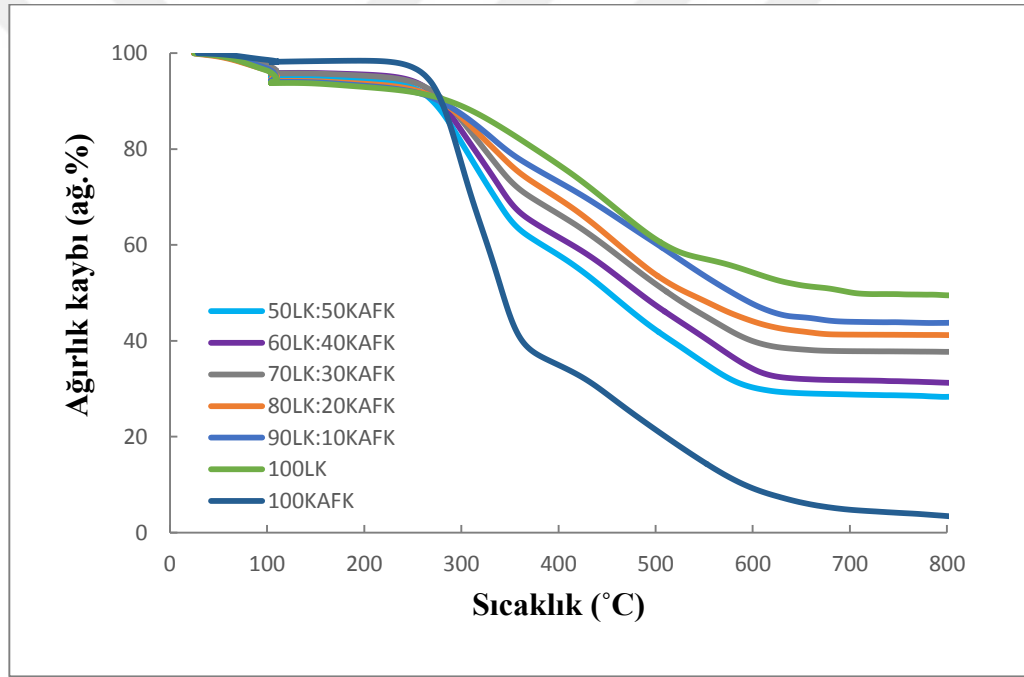
Çizelge 4.6. Farklı ısıtma hızlarında kömürün yanma karakteristikleri

β (°C/dk)	$T_{başlangıç}$ (°C)	T_{maks} (°C)	$T_{bitiş}$ (°C)	DTG_{maks}	Kütle kaybı (%)
10	230,86	465,36	724,54	0,0020	51,31
20	238,85	467,13	741,75	0,0033	50,25
40	240,36	550,04	760,75	0,0057	51,64

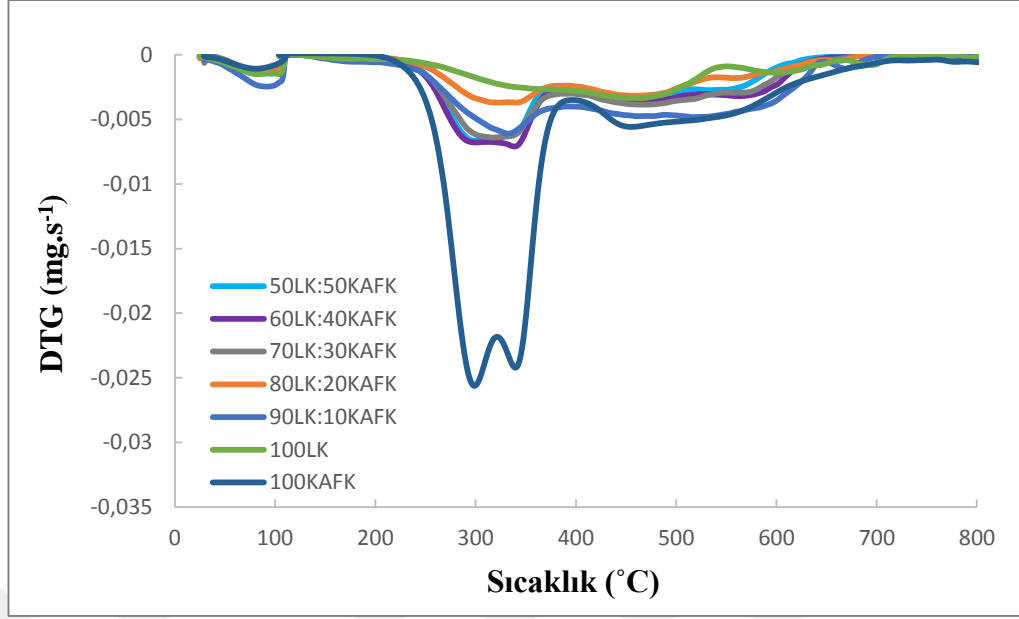
Çizelge 4.6’da linyit kömürünün farklı ısıtma hızlarındaki yanma reaksiyonuna ait özellikleri verilmiştir. Çizelge 4.6’daki verilerden ve Şekil 4.16’daki DTG eğrisinden görülebileceği gibi ısıtma hızının artmasıyla maksimum kütle kayıp hızı (DTG_{maks}) artmaktadır. Isıtma hızı $10^{\circ}C/dk$ iken $0,0020$ mg/s olan maksimum kütle kayıp hızı, ısıtma hızının $40^{\circ}C/dk$ ’ ya artırılması sonucu $0,0057$ mg/s olmuştur.

4.9.2. Birlikte yanma sırasında kömür/biyokütle karışımlarının termal davranışının incelenmesi

Farklı oranlarındaki kavrulmuş Antep fıstığı kabuğu ve linyit kömürü karışımlarının $20^{\circ}C/dk$ ısıtma hızında ve kuru hava atmosferinde birlikte yakılmasından elde edilen TG ve DTG eğrileri sırasıyla Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.17. $20^{\circ}C/dk$ ısıtma hızında kömür ve kavrulmuş Antep fıstığı kabuğu karışımlarının TG eğrileri



Şekil 4.18. 20°C/dk ısıtma hızında Kömür ve kavrulmuş Antep fıstığı kabuğu karışımlarının DTG eğrileri

LK, KAFK ve karışımlar için oda sıcaklığından yaklaşık 150-200°C'ye kadar gözlenen kütle kaybı yapıdan nemin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada oksidasyon ve yanma aşamaları üzerine odaklanıldığından dolayı, nemin giderildiği bu aşama kinetik analize dahil edilmeyecektir. Kavrulmuş Antep fıstığı kabuğunun bozunması 300°C'de, kömürün bozunması ise yaklaşık 465°C'de en yüksek hızdadır. Kavrulmuş Antep fıstığı kabuğunun ve kömürün yanma reaksiyonları tek basamakta fakat farklı sıcaklık aralıklarında meydana gelmiştir. Bu nedenle, farklı oranlarda karıştırılan kömür ve Antep fıstığı kabuğunun birlikte yakılması sırasında nemin giderilmesi dahil olmak üzere üç aşamalı bozunma gözlenmiştir. Karışımlar düşünüldüğünde ilk basamak nemin uzaklaşması, ikinci basamak biyokütlenin yanması, üçüncü basamak ise kömürün yanma reaksiyonu olarak düşünülebilir. Karışımlara ait DTG eğrileri incelendiğinde 210-375°C arasında gözlenen kütle kaybı biyokütlenin yanmasına aittir ve bu aşamada hemiselüloz ve selüloz bozunmaktadır. Yaklaşık 730°C'ye kadar gerçekleşen ikinci aşama ise kömürün yanma reaksiyonuna aittir.

TG eğrileri incelendiğinde kömüre eklenen biyokütle miktarı arttıkça salınan uçucu madde miktarının arttığı ve dolayısıyla kalan kütle miktarının azaldığı görülmektedir. Böylece karışımlardaki kavrulmuş Antep fıstığı kabuğu miktarının artmasının yanma sürecinde kütle ve ısı transferine karşı direnç ve atık gibi sorunlara

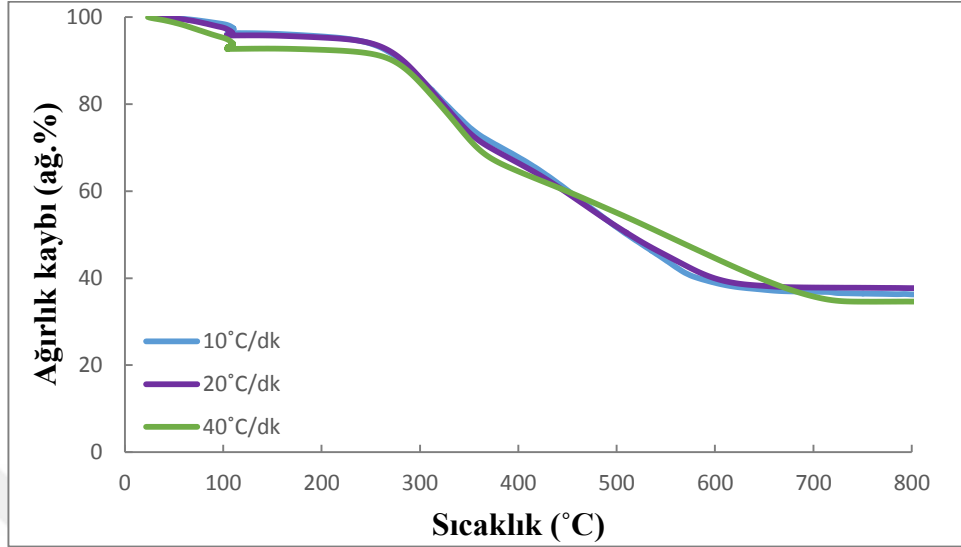
sebepe olan kül miktarını azalttığı sonucuna varılabilir. Ayrıca biyokütle miktarının artması yanma reaksiyon hızını artırmıştır. En yüksek yanma hızı 60:40 LK/KAFK için yaklaşık -0,0067 mg/s olarak gözlenirken, kömür miktarının karşısında artması ile reaksiyon hızı azalmıştır. KAFK için, maksimum kütle kayıp hızı yaklaşık -0,025 mg/s olarak belirlenmiştir

Çizelge 4.7. Farklı oranlardaki LK-KAFK karışımlarının yanma özellikleri

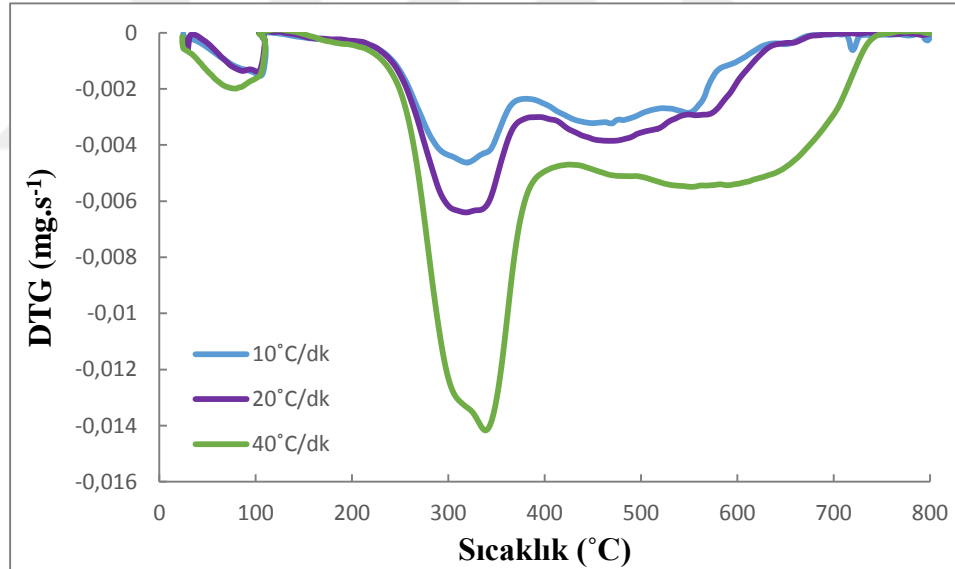
Karışım Oranı	T _{başlangıç} (°C)	T _{maks} (°C)	T _{bitiş} (°C)	DTG _{maks}	Kütle kaybı (%)
100 LK	238,85	467,13	741,75	0,0033	50,25
90LK:10KAFK	217,53	336,27	702,65	0,0060	56,03
80LK:20KAFK	217,24	348,95	684,34	0,0035	58,66
70LK:30KAFK	221,08	338,46	672,96	0,0062	62,06
60LK:40KAFK	219,89	344,08	655,04	0,0067	61,91
50LK:50KAFK	221,25	322,56	635,31	0,0064	67,99
100 KAFK	215,36	300,15	400,38	0,0250	71,22

Çizelge 4.7'de farklı oranlardaki LK-KAFK karışımlarının 20°C/dk ısıtma hızında ve kuru hava ortamında gerçekleştirilen birlikte yanma reaksiyonlarına ait özellikleri verilmiştir. Karışım oranı değişmesine rağmen reaksiyon başlangıç sıcaklıklarında belirgin bir fark gözlenmemiştir. Karışımlar için reaksiyon başlangıç sıcaklıkları 215-220°C arasındadır. Değişen karışım oranı ile birlikte yanma reaksiyonlarının bitiş sıcaklıkları, maksimum kütle kayıp hızı ve maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık değerleri değişmiştir. Kömürün tek başına bozunması 220-740°C gibi geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştiğinden dolayı karışımlardaki kömür oranı arttıkça reaksiyon bitiş sıcaklıkları artmıştır. Karışımlardaki kavrulmuş Antep fıstığı kabuğu oranının artması ise kütle kaybını ve kütle kayıp hızını artırmıştır. Kütle kaybındaki bu artış, biyokütle yapısı itibariyle yüksek hidrojen/karbon oranına sahip olmasından ve birlikte yanma sırasında hidrojen kaynağı olarak davranmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca birlikte yanma sırasında iki tür arasındaki etkileşim olduğunda, oluşan uçucu madde miktarı artmakta ve dolayısıyla daha verimli bir termal bozunma gerçekleşmektedir.

70LK:30KAFK karışımının üç farklı ısıtma hızında (10, 20, 40°C/dk) ve kuru hava atmosferinde birlikte yakılmasından elde edilen TG ve DTG eğrileri sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.19. Farklı ısıtma hızlarında 70LK:30KAFK karışımının TG eğrileri



Şekil 4.20. Farklı ısıtma hızlarında 70LK:30KAFK karışımının DTG eğrileri

Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de görüldüğü gibi, TG ve DTG eğrileri, tüm ısıtma hızları için benzer eğilimler göstermiştir. Bununla birlikte ısıtma oranındaki artışla hafif bir değişim gözlenmiştir. Isıtma hızının değişmesi maksimum bozunma hızı ve bozunma sıcaklığı gibi yanma özelliklerini etkilemiştir. Isıtma hızının artmasıyla termal bozunma süreci uzamıştır. Bu durum yüksek ısıtma hızlarındaki ısı transfer etkinliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Daha düşük ısıtma hızlarında biyokütle

parçacıklarının ısıtılması daha yavaş gerçekleştiği için biyokütlenin iç kısımlarına daha iyi ve daha etkili bir ısı transferi sağlanır. Bu nedenle, daha yüksek ısıtma hızlarında bozunma işlemi, yetersiz ısı aktarımı nedeniyle daha yavaş ilerlemekte ve bozunma sıcaklıkları daha yüksek sıcaklıklara kaymaktadır (Ceylan ve Topcu, 2014; Ceylan vd, 2014).

Çizelge 4.8. Farklı ısıtma hızlarında 70LK:30KAFK karışımının yanma özellikleri

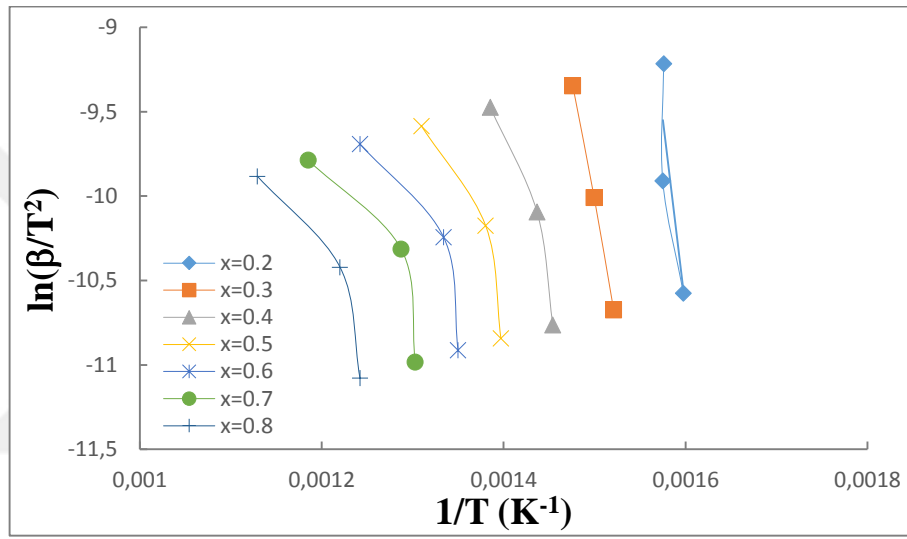
β (°C/dk)	$T_{\text{başlangıç}}$ (°C)	T_{max} (°C)	$T_{\text{bitiş}}$ (°C)	DTG_{max}	Kütle kaybı
10	210,03	319,48	625,01	0,004	62,12
20	215,65	321,5	635,64	0,006	61,55
40	230,99	340,78	745,20	0,014	65,39

Çizelge 4.8’de farklı ısıtma hızlarındaki 70LK:30KAFK karışımının yanma reaksiyonuna ait termal karakteristikleri verilmiştir. Çizelge 4.8 ve Şekil 4.20’de görülebileceği üzere, maksimum kütle kayıp hızı (DTG_{maks}) ısıtma hızındaki artış ile birlikte artmaktadır. Isıtma hızı 10°C/dk’dan 40°C/dk’ya artırıldığında, DTG_{maks} 0,004’den 0,014 mg/s değerine yükselmiştir. DTG_{maks} , ısıtma hızının bir fonksiyonudur, çevreni ve numunenin iç kısımları arasındaki ısı transferini arttıran yüksek miktardaki termal enerjiden dolayı ısıtma hızının artmasıyla DTG_{maks} artmaktadır. Isıtma hızının artışıyla birlikte maksimum bozunma hızının gerçekleştiği sıcaklık değerleri de hafifçe daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bu örnek içindeki sıcaklık gradyanından dolayı olabilir. Düşük ısıtma hızlarında, örneğin iç çekirdeği ısıtılan örnek için yeterli bir süre boyunca aynı sıcaklığı koruyabilir. Fakat yüksek ısıtma hızlarında, kısa alıkonma sürelerinden dolayı örnek içindeki sıcaklık profillerinde önemli değişiklikler meydana gelebilir (Ceylan ve Kazan, 2015). Sonuç olarak, ısıtma hızının artması maksimum bozunma hızı ve maksimum bozunma hızının gerçekleştiği sıcaklık gibi yanma özelliklerini etkilemiş fakat bozunma eğilimi ve toplam uçucu madde oranını önemli derecede etkilememiştir.

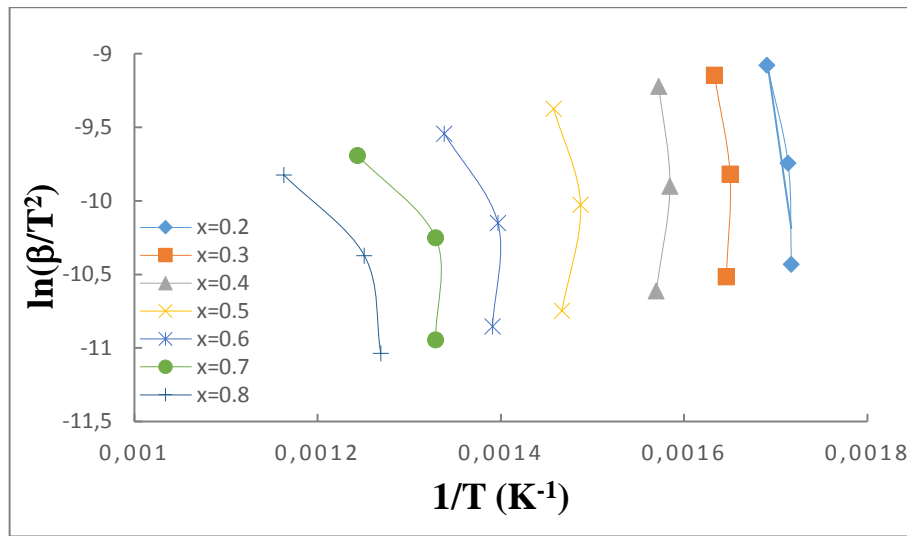
4.10. Kinetik Analiz Sonuçları

LK ve LK-KAFK karışımlarının yanma sürecine ait kinetik parametrelerin belirlenmesi için termogravimetik analiz sonucunda elde edilen sıcaklığa karşı kütle kaybı verilerine DAEM uygulanmış ve yakıt karışımlarının birlikte yanma kinetiği

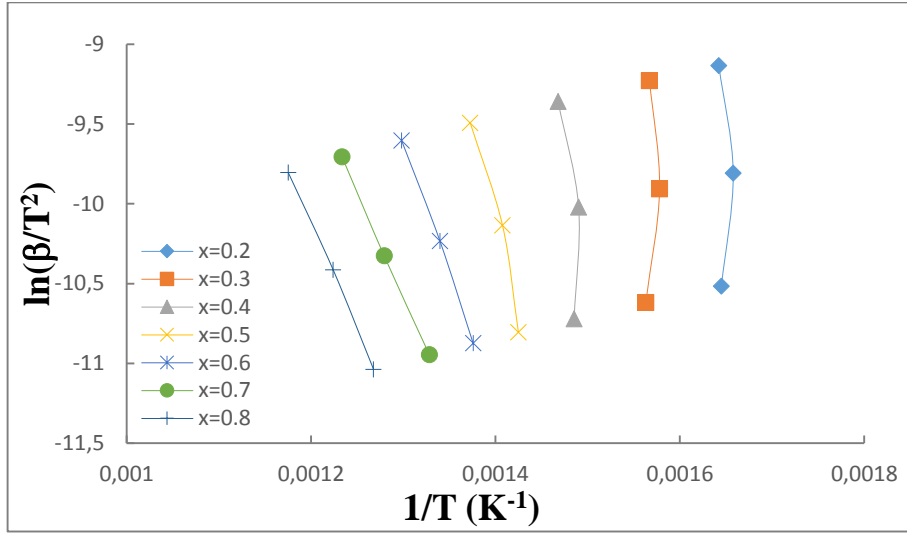
incelenmiştir. DAEM yöntemi LK:KAFK karışımlarının birlikte yanma sürecindeki aktivasyon enerjisi değişiminin belirlenmesi için 0,2-0,8 aralığındaki dönüşüm oranları için uygulanmıştır. Eşitlik 3.17 kullanılarak, her dönüşüm oranı için $\ln(\beta/T^2)$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve dönüşüm oranlarına ait doğrular elde edilmiştir. Çizilen bu grafikler kullanılarak LK ve LK:KAFK karışımlarının 0,2-0,8 aralığındaki dönüşüm oranlarına ait aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri belirlenmiştir. %20'nin altındaki ve %80'in üstündeki dönüşümler için paralel olmayan eğilimden dolayı tutarsız sonuçlar gözlenmiş ve bundan dolayı bu veriler kinetik analize dahil edilmemiştir.



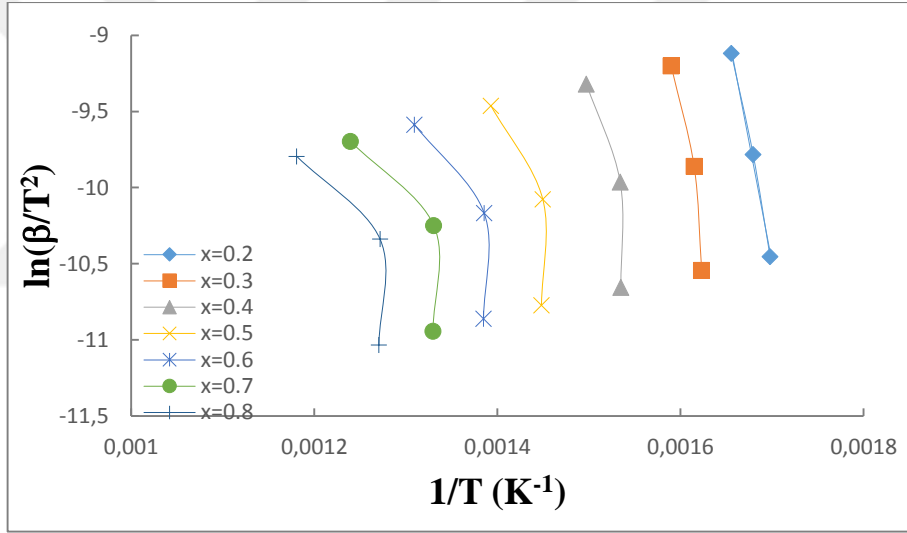
Şekil 4.21. Kuru hava atmosferinde linyit kömürünün yanmasına ait DAEM grafiği



Şekil 4.22. 70LK:30KAFK karışımının birlikte yanmasına ait DAEM grafiği



Şekil 4.23. 80LK:20KAFK karışımının birlikte yanmasına ait DAEM grafiği



Şekil 4.24. 90LK:10KAFK karışımının birlikte yanmasına ait DAEM grafiği

Çizelge 4.9'da LK ve LK:KAFK karışımlarının 0,2-0,8 aralığındaki dönüşümleri için eş dönüşümsel grafikler kullanılarak elde edilen, aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri verilmiştir.

Çizelge 4.9. LK ve LK-KAFK karışımlarının yanma sürecindeki farklı dönüşüm oranları için hesaplanan kinetik parametreler

100LK			90LK:10KAFK	
Dönüşüm (x)	E _a (kJ/mol)	k ₀ (dk ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	k ₀ (dk ⁻¹)
0.2	367,83	3,78x10 ³²	104,87	4,8x10 ¹⁰
0.3	245,25	1,38x10 ²¹	206,74	2,9x10 ²⁷
0.4	143,22	2,12x10 ¹²	353,75	2,9x10 ²⁹
0.5	105,13	9,34x10 ⁸	200,52	3,0x10 ¹⁶
0.6	78,95	5,31x10 ⁶	135,92	1,2x10 ¹¹
0.7	69,43	6,35x10 ⁵	108,81	5,3x10 ⁸
0.8	76,86	1,11x10 ⁶	110,68	3,0x10 ¹⁸
Ortalama	155,24	5,40x10 ³¹	174,47	4,18x10 ²⁸

80LK:20KAFK			70LK:30KAFK	
Dönüşüm (x)	E _a (kJ/mol)	k ₀ (dk ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	k ₀ (dk ⁻¹)
0.2	260,40	7,62x10 ²⁴	359,69	1,95x10 ³⁴
0.3	307,45	8,78x10 ²⁷	458,46	4,34x10 ⁴¹
0.4	223,11	4,48x10 ¹⁹	136,09	3,42x10 ²¹
0.5	141,02	1,56x10 ¹²	102,99	2,86x10 ⁹
0.6	101,35	4,68x10 ⁸	134,12	1,73x10 ¹¹
0.7	82,23	8,39x10 ⁶	88,47	2,41x10 ⁷
0.8	81,28	3,67x10 ⁶	71,93	1,47x10 ⁶
Ortalama	170,98	1,26x10 ²⁷	193,11	6,20x10 ⁴⁰

Çizelge 4.9’da görüldüğü gibi tüm karışımlar için aktivasyon enerjisi dönüşümün artmasıyla birlikte farklılık göstermektedir. Saf kömür için ortalama aktivasyon enerjisi 155,24 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Kömüre eklenen biyokütle oranının artmasıyla aktivasyon enerjisinin arttığı gözlenmiştir. 90LK:10KAFK, 80LK:20KAFK ve 70LK:30KAFK karışımları için hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla 174,47 kJ/mol, 170,98 kJ/mol, 193,11 kJ/mol’dür. Biyokütle oranının artmasıyla aktivasyon enerjisinde görülen artış ilk bakışta ters bir sonuç olarak görünmektedir. Fakat reaksiyon hız sabitini etkileyen bir diğer önemli parametre olan frekans faktörü biyokütlenin artan miktarı ile artmıştır. Saf kömür için hesaplanan ortalama frekans faktörü 5,40x10³⁰ dk⁻¹ iken 70LK:30KAFK karışımı ortalama frekans faktörü 6,20x10⁴⁰ dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla, birlikte yanma esnasında biyokütle oranının artmasıyla reaksiyon hızının arttığı söylenebilir. Bu sonuçlar Şekil 4.18’deki DTG grafikleri ile de uyumludur. DTG_{max} değerleri kömüre eklenen biyokütle miktarının artmasıyla ile artmıştır.

Aktivasyon enerjisi bir reaksiyonu başlatmak için gerekli minimum enerjidir ve yakıtın reaktivitesinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Daha düşük aktivasyon enerjisine sahip bir reaksiyon, atomlar arasındaki kimyasal bağların parçalanması için daha az enerji gerektirir ve dolayısıyla reaksiyon daha hızlıdır. Bu nedenle daha yüksek E_a değerleri daha yavaş reaksiyonları ifade etmektedir. Karışımlar için hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri kıyaslandığında 80:20 oranında linyit kömürü-kavrulmuş Antep fıstığı kabuğu karışımı 170,98 kJ/mol ile en düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Kinetik analiz sonucunda birlikte yanma için uygun karışım oranı 80LK:20KAFK olarak belirlenmiştir.

Aktivasyon enerjisi, reaksiyon derecesi ve frekans faktörünü içeren kinetik parametrelerin belirlenmesi bir reaktör sisteminin tasarlanması, optimizasyonu ve işletilmesi için önemlidir. Bu bağlamda, elde edilen kinetik veriler LK-KAFK karışımları için termokimyasal sistem modelleme, tasarlamak ve geliştirmek için yararlı olacaktır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ülkemizde her yıl oldukça fazla miktarda tarımsal atık açığa çıkmaktadır. Önemli bir biyokütle kaynağı olan bu atıklar verimli şekilde değerlendirilememekte ve genellikle tarlalarda bırakılmakta veya hasat ertesi yakılmaktadır. Ülkemiz için Antep fıstığı kabuğunun tarımsal biyokütle olarak büyük bir potansiyeli vardır.

Bu çalışmada, kavrulmuş Antep fıstığı kabuğunun enerjide dışa bağımlı ülkemiz için alternatif ve yerli bir enerji kaynağı olma potansiyeli incelenmiştir. İlk aşamada, farklı kavurma koşulları altında kavrulmuş Antep fıstığı örnekleri üretilmiş ve bu örnekler karakterize edilerek Antep fıstığı kabuğunun kavrulmasına sıcaklık, süre ve gaz akış hızı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise en uygun kavurma koşulları belirlenerek en uygun şartlarda üretilen kavrulmuş ürün ile düşük enerji içerikli linyit kömürünün birlikte yanma sırasındaki termal davranışı ve kinetiği incelenmiştir. Kinetik çalışmalar için TGA verilerine DAEM kinetik metodu uygulanmış ve kinetik veriler kullanılarak birlikte yakma uygulamaları için uygun karışım oranı belirlenmiştir.

Biyokütle olarak kullanılan Antep fıstığı kabuğunun içyapısı ve element içeriği SEM-EDS analizi ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Antep fıstığı kabuğunun lifli bir içyapıya sahip olduğu ve EDS analizi için seçilen yüzeyde sırasıyla kütlece yüzde oranları %84,54 ve %10,24 olan O ve Na elementlerinin en baskın elementler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yüzeyde kütlece % 0,61 Mg, % 0,29 S, %2.69 Cl, % 0,95 K, % 0,69 Ca elementleri bulunmaktadır.

Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü esnasında kül içeriğine bağlı olarak meydana gelen toplanma/kümelenme, cüruf oluşturma, tortu oluşumu ve korozyon gibi bazı problemlerin tahmin edilmesi için külün elementel oksit bileşiminin belirlenmesi gerekmektedir. Külün oksit bileşimi XRF analizi ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Ham Antep fıstığı kabuğunun külü kütlece yüzde olarak % 21,55 K₂O, % 12,00 Al₂O₃ % 11,93 Na₂O, % 6.40 CaO içermektedir. Ayrıca yakıtların cüruf ve kirletici tortular oluşturma eğiliminde kül bileşimine bağlıdır.

Ham Antep fıstığı kabuğunun kirlilik indeksi > 40 olduğu için şiddetlidir. Baz ve asit oranından hesaplanan cüruf oluşturma indeksi de $B/A \geq 1,75$ olduğundan şiddetlidir.

Dolayısıyla ham Antep fıstığı kabuğunun yakma sistemlerinde kullanılmadan önce kavurma gibi termal ön işleme tabii tutulması gerekmektedir.

Kavurma işleminin fiziksel görünümü üzerine etkisi vardır ve bu tarımsal atıklar için lignoselülozik yapının bozulması ile alakalıdır. Ayrıca kavurmanın şiddeti ve homojenliği de kabaca biyokütlenin renk değişimi ile belirlenebilmektedir. Açık kahverengi ham Antep fıstığı kabuğu ile 200°C’de kavruan örnekler arasında organik bileşenlerin düşük sıcaklıklarda bozunmamasından dolayı hafif bir renk değişimi gözlenmiştir. 250°C’de kavruan örnekler ise hafif karbonizasyondan dolayı koyu kahverengini almıştır. 300°C’de yani belirlediğimiz en yüksek sıcaklıkta kavruan örneklerde renk değişimi oldukça belirgin hale gelmiş ve örnekler siyaha yakın bir renk almıştır. Bu bağlamda, kavurma sıcaklığı ve süresinin örneklerin fiziksel görünümü üzerine etkisi olduğu, artan kavurma sıcaklığı ve süresi ile örneklerin daha koyu bir renk aldığı belirlenmiştir. Sıcaklık ve sürenin yanı sıra etkisi incelenen bir diğer faktör olan gaz akış hızının kavruan örneklerin fiziksel görünümü üzerine herhangi bir etkisi gözlenmemiştir.

Kavrulmuş ürünlerin kütle ve enerji verimi, enerji yoğunluğu ve üst ısıl değerleri, kavurma şartların bağlı olarak değişmiştir. Kavurma şiddetinin artmasıyla üst ısıl değer genellikle artarken kütle ve enerji verimi azalmıştır. Kavruan örneklerin enerji yoğunlukları ise genel olarak %90’ın üzerindedir. % 58,87’lik en düşük kütle verimi ise beklendiği gibi 300°C ve 90 dakikalık en şiddetli kavurma koşulları altında elde edilmiştir. Ayrıca gaz akış hızının kütle ve enerji verimi üzerine etkisi incelendiğinde 25 ve 50 mL/dk gaz akış hızında kavruan örneklerin genellikle daha yüksek kütle ve enerji verimine sahip olduğu belirlenmiştir.

Farklı kavurma koşullarının örneğin elementel bileşimi üzerine etkisi tam analiz ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar artan kavurma sıcaklığı ve artan kavurma süresi ile örneklerin hidrojen ve oksijen içeriği azaldığını fakat karbon içeriğinin arttığını göstermiştir. Oksijen ve hidrojen içeriğindeki bu azalma, aslında kavurma işlemi ile CO₂ ve H₂O, CH₃COOH, CH₃OH gibi oksijen ve hidrojen açısından zengin uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Kavurma sıcaklığı ve süresi arttıkça biyokütlenin elementel bileşimi kömür gibi yüksek karbon içerikli bir yakıtta daha da benzer hale gelmiş ve dolayısıyla kavruan biyokütle ham haline göre kömüre daha benzer özellikler ve termal davranış sergileme eğiliminde olmuştur. Karbon içeriğinin artmasındaki en önemli etki ise, aynı sıcaklıkta kavruan örnekler

için 1,5 saatlik kavurma süresi olmuştur. Fakat enerji tüketimi dikkate alındığında 30-60 kavurma süresi kaliteli bir biyoyakıt elde etmek için yeterli olmuştur.

Tam analiz sonuçlarından yararlanılarak linyit kömürü, ham ve farklı koşullarda kavru lan Antep fıstığı kabukları için H/C ve O/C oranları hesaplanmıştır. Yakıtın O/C veya H/C oranı ne kadar düşükse ısıtma değeri o kadar yüksektir ve dolayısıyla elde edilen ürün kalite olarak da daha üstün bir yakıttır. Ham örneğin H/C ve O/C oranı sırasıyla 0,12 ve 1,04 'dür. 200°C'de kavru lan örneklerde H/C ve O/C oranları kavurma süresinin artmasıyla ham örneğe göre genellikle azalmıştır. 250-300°C'de kavru lan örneklerde ise artan kavurma süresi ile H/C ve O/C oranlarında belirgin bir şekilde azalma gözlenmiştir. 200°C'de kavru lan örneklerin O/C ve H/C oranındaki azalma 250 ve 300°C' de kavru lan örneklerden daha azdır ve bu durum 250-300°C den sonra açığa çıkan gaz emisyonlarından kaynaklanmaktadır.

Farklı koşullarda kavru lan örneklerin sabit karbon, kül ve uçucu madde içeriği ise yaklaşık analiz ile belirlenmiştir. Elde edilen verilerden artan kavurma sıcaklığı ve süresinin örneklerin sabit karbon ve kül içeriğini artması fakat uçucu madde içeriğinin azalması yönünde etkisinin olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca tam ve yaklaşık analiz sonuçlarına göre sıcaklık ve sürenin yanı sıra etkisi incelenen bir diğer faktör olan gaz akış hızının kavru lan örneklerin bileşimi üzerine herhangi bir etkisi gözlenmemiştir.

Kavurma işleminin Antep fıstığı kabuğunun yapısı üzerindeki etkisi FTIR analizi ile incelenmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre, organik bileşenlerin düşük sıcaklıklarda ($\leq 200^{\circ}\text{C}$) tamamen bozunmamasından dolayı kavru lmuş örneklerin absorpsiyon pikleri ham örneğin absorpsiyon piklerine çok benzer olduğu gözlenmiştir. Yüksek kavurma sıcaklıklarında ($\geq 250^{\circ}\text{C}$) ise organik bileşenlerin termal bozunmasından dolayı bazı oksijen içeren fonksiyonel grupların absorpsiyon piklerinde azalma gözlenmiştir. Kavurma sıcaklığının ve süresinin artmasıyla karboksil gruplarının ayrılması, glukosidik bağların ve C=O bağının kırılmasıyla daha az oksijen içeren bileşiklerin (asitler, alkoller, aldehitler ve eterler) oluşumu ve CO₂, CO gibi yoğunlaşmayan gazların açığa çıkmasından dolayı C=O absorpsiyon pikinde bir azalma gözlenmiştir. Kavurma sıcaklığının ve süresinin artmasıyla oksijen içeren organik gruplar parçalanmış ve örneğin oksijen içeriğini azaltmıştır. Oksijen içeriğinin azalmasına bağlı olarak C-O titreşimine ait absorpsiyon pikinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Artan kavurma şiddeti ile örneklerin oksijen içeriğinin azalması Çizelge 4.3'deki tam analiz sonuçlarıyla da tutarlıdır. Kavurma sıcaklığı ve süresinin

artmasıyla alifatik C-H absorpsiyon piklerinin şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bu artış yapıdaki hidrojen içeriğinin azalması ile alakalıdır ve Çizelge 4.3'deki tam analiz sonuçlarıyla tutarlıdır. Kavurma şiddetinin artmasıyla yapıdaki karbon içeriği artmış ve buna bağlı olarak C=C titreşimine ait absorpsiyon piki daha belirgin bir hal almıştır.

Değişen kavurma parametreleri ve bu parametreler ile sonuçlar arasındaki ilişkiyi tespit edebilmek ve en uygun kavurma şartlarının belirlenmesinde Taguchi metodu kullanılmıştır. Taguchi deney tasarımı yönteminde elde edilen deney sonuçları sinyal/gürültü (S/N) oranına çevrilerek değerlendirilmiştir. Enerji verimi için S/N oranları büyük değer iyi olarak belirlenmiş ve her faktör için en yüksek S/N oranını veren seviye seçilmiştir. Hesaplamalar sonucunda tüm faktörlerin kavrulmuş ürünün enerji verimi üzerinde etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca kavurma sıcaklığının diğer faktörlere göre oransal olarak daha etkili bir faktör olduğu da belirlenmiştir. Antep fıstığı kabuğunun kavrulması sürecinde optimum enerji verimi tüm faktörler düşük seviyelerde olduğunda yani 200°C'deki kavurma sıcaklığında, 30 dk kavurma süresinde ve 25 mL/dk gaz akış hızında elde edilmiştir.

Nem çekme analiziyle kavurma işleminin biyokütlenin nem çekme davranışı üzerine etkisi incelenmiştir. Biyokütle yapısındaki hidroksil grubunun varlığından dolayı nem çekmektedir. Kavurma işlemi ile hemiselülozdaki yapısındaki hidroksil grubu ayrılır ve yeni oluşan moleküller hidrofobik bir özellik sergiler. Kavrulmuş örnekler için FTIR spektrumları incelendiğinde örneğin nem çekme davranışını etkileyen OH gruplarının kavurma işlemiyle ham örneğe göre azaldığı görülmektedir ve bu da malzemenin hidrofobik davranışını artırmaktadır tam analiz sonuçları da kavurma işlemiyle yapıdaki oksijenin uzaklaştırıldığını göstermektedir. En uygun kavurma şartlarında (200°C ve 30 dakika, 25 mL/dk gaz akış hızı) üretilen örnekte absorbe edilen nem içeriğinin maksimum değeri ham örneğe göre %17,21 azalmıştır. Artan hidrofobikliğin muhtemel sebebi ise kavurma işlemiyle biyokütlenin lif yapısının zarar görmesi ve nemin biyokütle gözeneklerinin yüzeyine yapışmasının çok daha zor olmasıdır.

Düşük kaliteli linyit kömürünün kuru hava ortamında farklı ısıtma hızlarında (10, 20, 40°C/dk) yakılması sürecindeki termal davranışı termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG ve DTG eğrilerinin tümü benzer eğilim göstermiştir. Bu durum düşük kaliteli linyit kömürünün bozunma

reaksiyonunun ısıtma hızından bağımsız olduğunu göstermektedir. Fakat ısıtma hızının artmasıyla termal bozunmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıkları yükselmiş ve maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık değeri de artmıştır. Ayrıca ısıtma hızının artmasıyla maksimum kütle kayıp hızı (DTG_{max}) artmaktadır. Isıtma hızı $10^{\circ}C/dk$ iken $0,0020$ mg/s olan maksimum kütle kayıp hızı, ısıtma hızının $40^{\circ}C/dk$ ya arttırılması sonucu $0,0057$ mg/s olmuştur.

Birlikte yanma sırasında kömür/biyokütle karışımlarının termal davranışı kuru hava ortamında ve $20^{\circ}C/dk$ ısıtma hızında gerçekleştirilen termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. Kavrulmuş Antep fıstığı kabuğunun ve kömürün yanma reaksiyonları tek basamakta fakat farklı sıcaklık aralıklarında meydana gelmiştir. Karışımlara ait DTG eğrileri incelendiğinde $210-375^{\circ}C$ arasında gözlenen kütle kaybı biyokütlenin yanmasına aittir ve bu aşamada hemiselüloz ve selüloz bozunmaktadır. Yaklaşık $740^{\circ}C$ 'ye kadar gerçekleşen ikinci aşama ise kömürün yanma reaksiyonuna aittir.

Karışım oranı değişmesine rağmen reaksiyon başlangıç sıcaklıklarında belirgin bir fark gözlenmemiştir. Karışımlar için reaksiyon başlangıç sıcaklıkları $215-220^{\circ}C$ arasındadır. Değişen karışım oranı ile birlikte yanma reaksiyonlarının bitiş sıcaklıkları, maksimum kütle kayıp hızı ve maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık değerleri değişmiştir. Kömürün tek başına bozunması $220-740^{\circ}C$ gibi geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştiğinden dolayı karışımlardaki kömür oranı arttıkça reaksiyon bitiş sıcaklıkları artmıştır. Karışımlardaki kavrulmuş Antep fıstığı kabuğu oranının artması ise kütle kaybını ve kütle kayıp hızını artırmıştır. Ayrıca birlikte yanma sırasında iki tür arasındaki etkileşim olduğunda, oluşan uçucu madde miktarı artmakta ve dolayısıyla daha verimli bir termal bozunma gerçekleşmektedir.

Karışımlara ait TG eğrileri incelendiğinde kömüre eklenen biyokütle miktarı arttıkça salınan uçucu madde miktarının arttığı ve dolayısıyla kalan kütle miktarının azaldığı görülmektedir. Böylece, karışımlardaki kavrulmuş Antep fıstığı kabuğu miktarının artmasının yanma sürecinde kütle ve ısı transferine karşı direnç ve atık gibi sorunlara sebep olan kül miktarını azalttığı sonucuna varılabilir. Ayrıca biyokütle miktarının artması yanma reaksiyon hızını artırmıştır. En yüksek yanma hızı 60:40 LK/KAFK için yaklaşık $-0,0067$ mg/s olarak gözlenirken, kömür miktarının karşımda artması ile reaksiyon hızı azalmıştır. 90:10 LK/KAFK için, maksimum kütle kayıp hızı yaklaşık $-0,0060$ mg/s olarak belirlenmiştir

Farklı ısıtma hızlarında (10, 20, 40°C/dk) %70LK:%30KAFK karışımının TG ve DTG eğrileri tüm ısıtma hızları için benzer eğilimler göstermiştir. Bununla birlikte ısıtma oranındaki artışla hafif bir değişim gözlenmiştir. Isıtma hızının değişmesi maksimum bozunma hızı ve bozunma sıcaklığı gibi yanma özelliklerini etkilemiş ve termal bozunma süreci uzamıştır. Maksimum kütle kayıp hızı (DTG_{max}) ısıtma hızındaki artış ile birlikte artmaktadır. Isıtma hızı 10°C/dk'dan 40°C/dk'ya artırıldığında, DTG_{max} 0,004'den 0,014 mg/s değerine yükselmiştir. Sonuç olarak, ısıtma hızının artması maksimum bozunma hızı ve maksimum bozunma hızının gerçekleştiği sıcaklık gibi yanma özelliklerini etkilemiş fakat bozunma eğilimi ve toplam uçucu madde oranını önemli derecede etkilememiştir.

LK ve LK-KAFK karışımlarının yanma sürecine ait kinetik parametrelerin belirlenmesi için TGA verilerine DAEM uygulanmış ve yakıt karışımlarının birlikte yanma kinetiği incelenmiştir. Saf kömür için ortalama aktivasyon enerjisi 155,24 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Kömüre eklenen biyokütle oranının artmasıyla aktivasyon enerjisinin arttığı gözlenmiştir. 90LK:10KAFK, 80LK:20KAFK ve 70LK:30KAFK karışımları için hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla 174,47 kJ/mol, 170,98 kJ/mol, 193,11 kJ/mol'dür. Biyokütle oranının artmasıyla aktivasyon enerjisinde görülen artış ilk bakışta ters bir sonuç olarak görünmektedir. Fakat reaksiyon hız sabitini etkileyen bir diğer önemli parametre olan frekans faktörü biyokütlenin artan miktarı ile artmıştır. Saf kömür için hesaplanan ortalama frekans faktörü 5,40E+30 dk⁻¹ iken 70LK:30KAFK karışımı ortalama frekans faktörü 6.20E+40 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla, birlikte yanma esnasında biyokütle oranının artmasıyla reaksiyon hızının arttığı söylenebilir. Bu sonuçlar karışımların DTG grafikleri ile de uyumludur. DTG_{max} değerleri kömüre eklenen biyokütle miktarının artmasıyla artmıştır. Karışımlar için hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri kıyaslandığında 80:20 oranında linyit kömürü-kavrulmuş Antep fıstığı kabuğu karışımı 170,98 kJ/mol ile en düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Kinetik analiz sonucunda birlikte yanma için uygun karışım oranı 80LK:20KAFK olarak belirlenmiştir.

Bu tez çalışması, Antep fıstığının kavrulmasına kavurma parametrelerinin etkisinin ve kavrulmuş Antep fıstığı kabukları ile linyit kömürünün birlikte yanma davranışının incelenmesine yönelik ilk detaylı çalışmadır. Ayrıca farklı oranlarda

kariştirilan kavrulmuş Antep fıstığı kabukları ile linyit kömürünün birlikte yanma kinetiği ve en uygun karişım oranının belirlenmesi üzerine de ilk çalışmadır. Amaçlandığı gibi atıl durumda bulunan, enerji içeriği düşük ve nem içeriği yüksek Antep fıstığı kabuğu atıkları farklı kavurma parametreleri kullanılarak verimli yakıt haline getirilmiştir.

Kavurma işlemi ile ham biyokütleye göre nem içeriği düşük ve ısıl değeri yüksek kömürümsü bir ürün elde edilmiştir. Elde edilen kavrulmuş ürünlerin enerjide dışa bağımlı olan ülkemiz için alternatif ve yerli bir enerji kaynağı olma potansiyeli sahiptir. Ayrıca düşük nem içeriği kavrulmuş ürünün saklama ömrünün de uzun olması beklenmektedir. Gelecek çalışmalarda ise biyokütle farklı reaktörler türlerinde kavrularak reaktör türünün kavurma verimine etkisi incelenebilir. Ayrıca kavurma atmosferi değiştirilerek yani CO₂ veya farklı gaz karişımlarının birlikte kullanıldığı bir atmosferde biyokütle kavrulabilir. rn kalitesi ve verimi üzerine atmosferin etkileri de incelenebilir.

Kavrulmuş biyokütlenin, ülkemizde büyük miktarda rezervleri olan fakat düşük enerji içeriği ve yüksek nem oranından dolayı yakma verimi düşük linyit kömürleri ile kariştirilerek yakma veriminin arttırılması için kullanılabilir ürün olduğu belirlenmiştir. Kömür ve kavrulmuş biyokütlenin fosil yakıtlar ile birlikte kullanımı fosil yakıt kullanımı azaltacak ve dolayısıyla fosil yakıtların kullanımına bağlı olan çevresel sorunların indirgenmesi açısından yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Aboyade, A.O., Görgens, J.F., Carrier, M., Meyer, E.L. and Knoetze, J.H. 2013. Thermogravimetric study of the pyrolysis characteristics and kinetics of coal blends with corn and sugarcane residues. *Fuel Processing Technology*, 106, 310-320. doi:10.1016/j.fuproc.2012.08.014.
- Acharya, B., Dutta, A. and Minaret, J. 2015. Review on comparative study of dry and wet torrefaction. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 12, 26-37. doi:10.1016/j.seta.2015.08.003
- Açıkalkın, K., Karaca, F. ve Bolat, E. 2012. Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products. *Fuel*, 95, 169-177. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.037
- Anca-Couce, A. 2016. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 53, 41-79. doi:10.1016/j.peccs.2015.10.002
- Anonim (2005). Grid-connected electricity generation using biomass from newly developed dedicated plantations, approved baseline and monitoring methodology AM0042. (Erişim tarihi:17.12.2017). http://cdm.unfccc.int/EB/027/eb27_repan03.pdf
- Anonim (2013). World Energy Resources, 2013 Survey. (Erişim tarihi: 18.12.2017). https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2013/09/Complete_WER_2013_Survey.pdf
- Anonim (2017a). International Energy Outlook 2017 (Erişim tarihi:18.12.2017). [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf)
- Anonim (2017b). TC Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. (Erişim tarihi:18.12.2017). <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Elektrik>
- Anonim (2017c). Türkiye İstatistik Kurumu Enerji İstatistikleri. (Erişim tarihi:18.12.2017). http://www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab_id=1578
- Apaydin-Varol, E., Pütün, E. and Pütün, A. E. 2007. Slow pyrolysis of pistachio shell. *Fuel*, 86:12-13,892-1899. doi:10.1016/j.fuel.2006.11.041
- Arias, B., Pevida, C., Feroso, J., Plaza, M. G., Rubiera, F. and Pis, J. J. 2008. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Processing Technology*, 89:2, 169-175. doi:10.1016/j.fuproc.2007.09.002
- Bartzas, G. and Komnitsas, K. 2017. Life cycle analysis of pistachio production in Greece. *Science of The Total Environment*, 595, 13-24. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.03.251
- Benavente, V. and Fullana, A. 2015. Torrefaction of olive mill waste. *Biomass and Bioenergy*, 73,186-194. doi:10.1016/j.biombioe.2014.12.020
- Bergman, P.C.A. 2005. Combined torrefaction and pelletisation: The TOP process. *ECN Publications* (ECN-C--05-073). Petten, Netherlands

- Bergman, P.C.A., Boersma, A. R., Kiel, J. H. A, Prins, M. J., Ptasinski, K. J. and Janssen, F. J. J. G. 2005a. Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass. *ECN Publications (ECN-C-05-026.)*. Petten, Netherlands
- Bergman, P. C. A., Boersma, A. R., Zwart, R. W. R. and Kiel, J. H. A. 2005b. Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations “Biocoal” *ECN Publications (ECN-C-05-013.)*. Petten, Netherlands
- Bergman, P. C. A. and Kiel, J. H. A. 2005. Torrefaction for biomass upgrading. 4th European Biomass Conference & Exhibition, Paris, France.
- Bhavanam, A. and Sastry, R. C. 2015. Kinetic study of solid waste pyrolysis using distributed activation energy model. *Bioresource Technology*, 178, 126-131. doi:10.1016/j.biortech.2014.10.028
- Bilgen, S., Keleş, S., Sarıkaya, İ. and Kaygusuz, K. 2015. A perspective for potential and technology of bioenergy in Turkey: Present case and future view. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 228-239. doi:10.1016/j.rser.2015.03.096
- Bilgiç, E., Yaman, S., Haykırı-Açma, H. and Küçükbayrak, S. 2016. Is torrefaction of polysaccharides-rich biomass equivalent to carbonization of lignin-rich biomass? *Bioresource Technology*, 200, 201-207. doi:10.1016/j.biortech.2015.10.032
- Bilgiç, E. (2014). The comparison of effects of torrefaction and carbonization treatments on biomass. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim dalı, 103, İstanbul.
- Bridgeman, T. G., Jones, J. M., Shield, I. and Williams, P. T. 2008. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel*, 87:6, 844-856. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.041
- Bridgeman, T. G., Jones, J. M., Williams, A. and Waldron, D. J. 2010. An investigation of the grindability of two torrefied energy crops. *Fuel*, 89:12, 3911-3918. doi:10.1016/j.fuel.2010.06.043
- Bundhoo, Z. M. A. 2018. Microwave-assisted conversion of biomass and waste materials to biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1149-1177. doi:10.1016/j.rser.2017.09.066
- Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S. W., Yang, Y., Zhang, X., Yu, Y., Liu, R., Bridgwater, A. V. 2017. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 309-322. doi:10.1016/j.rser.2017.03.072
- Ceylan, S. and Kazan, D. 2015. Pyrolysis kinetics and thermal characteristics of microalgae *Nannochloropsis oculata* and *Tetraselmis* sp. *Bioresource Technology*, 187, 1-5. doi:10.1016/j.biortech.2015.03.081
- Ceylan, S. and Goldfarb, J. L. 2015. Green tide to green fuels: TG–FTIR analysis and kinetic study of *Ulva prolifera* pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 101, 263-270. doi:10.1016/j.enconman.2015.05.029

- Ceylan, S. and Topcu, Y. 2014. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 156: 182-188. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.040
- Ceylan, S., Topcu, Y. and Ceylan, Z. 2014. Thermal behaviour and kinetics of alga *Polysiphonia elongata* biomass during pyrolysis. *Bioresource Technology*, 171, 193-198. doi:10.1016/j.biortech.2014.08.064
- Chen, D., Zheng, Z., Fu, K., Zeng, Z., Wang, J. and Lu, M 2015a. Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products. *Fuel*, 159, 27-32. doi:10.1016/j.fuel.2015.06.078
- Chen, W-H., Liu, S-H., Juang, T-T., Tsai, C-M. and Zhuang, Y-Q. 2015b. Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction. *Applied Energy*, 160, 829-835. doi:10.1016/j.apenergy.2015.03.022,
- Chiou, B. S., Valenzuela-Medina, D., Bilbao-Sainz, C., Klamczynski, A. K., Avena-Bustillos, R. J., Milczarek, R.R. and Orts, W.J. (2015). Torrefaction of pomaces and nut shells. *Bioresource Technology*, 177, 58-65. doi:10.1016/j.biortech.2014.11.071
- Cuvilas, C. A. (2015). Mild Wet Torrefaction and Characterization of Woody Biomass from Mozambique for Thermal Applications. Doctoral Dissertation, KTH Royal Institute of Technology Material Science and Engineering 71, Stockholm, Sweden.
- Çapik, M., Yılmaz, A. O. and Çavuşoğlu, İ. 2012. Present situation and potential role of renewable energy in Turkey. *Renewable Energy*, 46, 1-13. doi:10.1016/j.renene.2012.02.031
- Demchenok, T. (2015). Integration of biofuel production. How pyrolysis and torrefaction can be integrated. Master's Thesis, Lappeenranta University of Technology, Department of Bioenergy Technology, 76, Lappeenranta, Finland.
- Dhungana, A. (2011). Torrefaction of Biomass. Master Thesis, Dalhousie University Department of Mechanical Engineering, 173, Nova Scotia, Canada.
- Dhyani, V. and Bhaskar, T. 2017 (in press). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, xxx, 1-22. doi: 10.1016/j.renene.2017.04.035
- Ellabban, O., Abu-Rub, H. and Blaabjerg, F. 2014. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 748-764. doi:10.1016/j.rser.2014.07.113
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G. and Bueno, J. L. 2017. Biomass sources for thermal conversion. Techno-economical overview. *Fuel*, 195, 182-189. doi:10.1016/j.fuel.2017.01.063
- Gil, M. V., Casal, D., Pevida, C., Pis, J. J. and Rubiera, F. 2010. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. *Bioresource Technology*, 101:14, 5601-5608. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.008

- Gokcol, C., Dursun, B., Alboyaci, B. and Sunan, E. 2009. Importance of biomass energy as alternative to other sources in Turkey. *Energy Policy*, 37:2, 424-431. doi:10.1016/j.enpol.2008.09.057
- Goldfarb, J. L. and Liu, C. 2013. Impact of blend ratio on the co-firing of a commercial torrefied biomass and coal via analysis of oxidation kinetics. *Bioresource Technology*, 149, 208-215. doi:10.1016/j.biortech.2013.09.053
- Ibrahim, R. H. H. (2013). Fundamentals of torrefaction of biomass and its environmental impacts. PhD thesis, The University of Leeds Environmental and Materials Engineering, 296, England. ProQuest Dissertations and Theses database database, (U618834).
- Incekara, C. O. and Ogulata, S. N. 2017 . Turkey's energy planning considering global environmental concerns. *Ecological Engineering*, 102, 589-595. doi:10.1016/j.ecoleng.2017.02.033
- Kabir, G. and Hameed, B. H. 2017. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 945-967. doi:10.1016/j.rser.2016.12.001
- Kotcioğlu, İ. 2011. Clean and sustainable energy policies in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:9, 5111-5119. doi:10.1016/j.rser.2011.07.045
- Le, D. M., Sørensen, H. R. and Meyer, A. S. 2017. Elemental analysis of various biomass solid fractions in biorefineries by X-ray fluorescence spectrometry. *Biomass and Bioenergy*, 97, 70-76. doi:10.1016/j.biombioe.2016.12.018
- Li M-F, Chen C-Z, Li X, Shen Y, Bian J & Sun R-C (2015). Torrefaction of bamboo under nitrogen atmosphere: Influence of temperature and time on the structure and properties of the solid product. *Fuel*, 161: 193-196. doi:10.1016/j.fuel.2015.08.052
- Li, Y., Zhou, L. W. and Wang, R. Z. 2017. Urban biomass and methods of estimating municipal biomass resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 1017-1030. doi:10.1016/j.rser.2017.05.214
- Liu, Z. and Han G (2015). Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis. *Fuel*, 158: 159-165. doi:10.1016/j.fuel.2015.05.032
- Long, H., Li, X., Wang, H. and Jia, J. 2013. Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 344-352. doi:10.1016/j.rser.2013.05.035
- Lu, K-M., Lee, W-J., Chen, W-H. and Lin, T-C. 2013. Thermogravimetric analysis and kinetics of co-pyrolysis of raw/torrefied wood and coal blends. *Applied Energy*, 105, 57-65. doi:10.1016/j.apenergy.2012.12.050
- Mao, G., Zou, H., Chen, G., Du, H. and Zuo, J. 2015. Past, current and future of biomass energy research: A bibliometric analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1823-1833. doi:10.1016/j.rser.2015.07.141

- McKendry, P. 2002a. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83:1, 37-46. doi: [10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- McKendry, P. 2002b. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83:1, 47-54. doi: [10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5)
- Mei, Y., Liu, R., Yang, Q., Yang, H., Shao, J., Draper, C. and Chen, H. 2015. Torrefaction of cedarwood in a pilot scale rotary kiln and the influence of industrial flue gas. *Bioresource Technology*, 177, 355-360. doi:10.1016/j.biortech.2014.10.113
- Miura, K. and Maki, T. 1998. A Simple Method for Estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the Distributed Activation Energy Model. *Energy & Fuels*, 12:5, 864-869. doi:10.1021/ef970212q
- Nunes, L. J. R., Matias, J. C. O. and Catalão, J. P. S. 2014. A review on torrefied biomass pellets as a sustainable alternative to coal in power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 153-160. doi:10.1016/j.rser.2014.07.181
- Poudel, J., Ohm, T.-I. and Oh, S. C. 2015a. A study on torrefaction of food waste. *Fuel*, 140, 275-281. doi:10.1016/j.fuel.2014.09.120
- Poudel, J., Ohm, T. I., Lee, S. H. and Oh, S. C. 2015b. A study on torrefaction of sewage sludge to enhance solid fuel qualities. *Waste Management*, 40, 112-118. doi:10.1016/j.wasman.2015.03.012
- Prins, M. J., Ptasinski, K. J. and Janssen, F. J. J.G. 2006. More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy*, 31:15, 3458-3470. doi:10.1016/j.energy.2006.03.008
- Sule, I. O. (2012). Torrefaction Behaviour of Agricultural Biomass. Master's Thesis, University of Guelph School of Engineering, 104, Canada.
- Syed-Hassan, S. S. A., Wang, Y., Hu, S., Su, S. and Xiang, J. 2017. Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 888-913.
- Thanapal, S. S., Chen, W., Annamalai, K., Carlin, N., Ansley, R. J. and Ranjan, D. 2014. Carbon Dioxide Torrefaction of Woody Biomass. *Energy & Fuels*, 28:2, 1147-1157. doi:10.1021/ef4022625doi:10.1016/j.rser.2017.05.262
- Toklu, E. 2013. Overview of potential and utilization of renewable energy sources in Turkey. *Renewable Energy*, 50, 456-463. doi:10.1016/j.renene.2012.06.035
- Toklu, E. 2017. Biomass energy potential and utilization in Turkey. *Renewable Energy*, 107, 235-244. doi:10.1016/j.renene.2017.02.008
- Toscano, G., Pizzi, A., Foppa Pedretti, E., Rossini, G., Ciceri, G., Martignon, G. and Duca, D. 2015. Torrefaction of tomato industry residues. *Fuel*, 143, 89-97. doi:10.1016/j.fuel.2014.11.039

- Uemura, Y., Matsumoto, R., Saadon, S. and Matsumura, Y. 2015. A study on torrefaction of *Laminaria japonica*. *Fuel Processing Technology*, 138, 133-138. doi:10.1016/j.fuproc.2015.05.016
- van der Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. A. and Ptasinski, K. J. 2011. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy*. 35, 3748-3762. doi:10.1016/j.biombioe.2011.06.023
- Vassilev, S. V., Vassileva, C. G. and Vassilev, V. S. 2015. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *Fuel*, 158, 330-350. doi:10.1016/j.fuel.2015.05.050
- Wilk, M., Magdziarz, A. and Kalembe, I. 2015. Characterisation of renewable fuels' torrefaction process with different instrumental techniques. *Energy*, 87, 259-269. doi:10.1016/j.energy.2015.04.073
- Xu, C., Hu, S., Xiang, J., Zhang, L., Sun, L., Shuai, C., Chen, Q., He, L., M.A. Edreis, E. 2014. Interaction and kinetic analysis for coal and biomass co-gasification by TG-FTIR. *Bioresour. Technol.*, 154, 313-321. doi:10.1016/j.biortech.2013.11.101
- Yaman, S., Şahan, M., Haykırı-Açma, H., Şeşen, K. and Küçükbayrak, S. 2001. Fuel briquettes from biomass–lignite blends. *Fuel Processing Technology*, 72:1, 1-8. doi:https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00170-9

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı: Dilan Irmak ASLAN

Doğum Yeri: Düzce/Merkez

Doğum Tarihi: 12.08.1992

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise: Cumhuriyet Anadolu Lisesi (2010)

Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü (2015)

Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül, 2015- Ocak, 2018)

Yayınlar

Dergi makalesi

D.I. Aslan, P. Parthasarathy, J. L. Goldfarb, S. Ceylan, "Pyrolysis reaction models of waste tires: Application of MasterPlots method for energy conversion via devolatilization", *Waste Management*, 68:405-411, 3 / 2017.

Konferans bildirileri

D.I. Aslan, L. Aslan, S. Ceylan, "Thermogravimetric analysis and kinetic study of corn cob pyrolysis", 11/2016, 2nd International Conference on Energy Systems (ICES-2016), İstanbul, Türkiye.

D.I. Aslan, L. Aslan, S. Ceylan, "Thermokinetic investigation of waste tire pyrolysis by TGA", 11/2016, 2nd International Conference on Energy Systems (ICES-2016), İstanbul, Türkiye.

D.I. Aslan, S. Ceylan, "Investigation of combustion kinetics of U.lettuca biomass by TGA and Master-Plots method", 10/2016, 3rd International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN 2016), Antalya, Türkiye.

L. Aslan, D.I. Aslan, S. Ceylan, "Yer fıstığı kabuğunun termal davranışı ve piroliz kinetiği", 8/2016, 12.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-12), İzmir, Türkiye.

D.I. Aslan, S. Ceylan, "Integral master-plots metodu ve termogravimetrik analiz ile spartium junceumun izotermal olmayan bozunması üzerine kinetik analiz", 8/2016, 12.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-12), İzmir, Türkiye.

D.I. Aslan, S. Ceylan, "Combustion characteristics of tea factory waste biomass - lignite coal blends via termogravimetric analysis", 5/2016, EurAsia Waste Management Symposium 2016 (EWMS 2016), İstanbul, Türkiye.

D.I. Aslan, R. Özer, S. Ceylan, "Biberiye bitkisinden sıcaklığa bağlı fenolik madde ekstraksiyon kinetiği", 9/2014, 11.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-11), Eskişehir, Türkiye.

B. İlyas, D.I. Aslan, S. Ceylan, "Birlikte yanma sırasında kömür/biyokütle karışımlarının termal davranışı ve kinetiği", 9/2014, 11.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-11), Eskişehir, Türkiye.

D.I. Aslan, F. Geyikçi, R. Özer, "İndigo boyar maddelerinin montmorillonit ile adsorpsiyonunda deney tasarımı uygulaması", 5/2013, Boğaziçi Üniversitesi Kimya Sempozyumu 2 ([BUkimya]⁺²), İstanbul, Türkiye.

R. Özer, F. Geyikçi, D.I. Aslan, "Krom (VI) iyonlarının fıstık kabuğu ile adsorpsiyonunda deney tasarımı yöntemlerinin uygulanması", 5/2013, Boğaziçi Üniversitesi Kimya Sempozyumu 2 ([BUkimya]⁺²), İstanbul, Türkiye.