TÜRKİYE'DE BULUNAN BİYOKÜTLELERİN PİROLİZ ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Işıl ERKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KASIM 2013
ANKARA

Işıl ERKAN tarafından hazırlanan ‘‘TÜRKİYE’DE BULUNAN BİYOKÜTLELERİN PİROLİZ ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ’’ adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Hüseyin TOPAL .....…….…….
Tez Danışmanı, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Makina Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ .....……..
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Hüseyin TOPAL .....…….…….
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Beycan İBRAHİMOĞLU .....……..
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, A.G.Ü.

Tez Savunma Tarihi: 29.11.2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU .....……..……
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Işıl ERKAN

TÜRKİYE'DE BULUNAN BİYOKÜTLELERİN PİROLİZ ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Işıl ERKAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2013

ÖZET

Enerji temininde yaşanan temel sıkıntılar, enerjisinin büyük bir kısmını ithal eden Türkiye'yi farklı enerji kaynaklarını araştırma arayışına itmekte ve enerji politikalarının bu paralelde oluşturulmasını mecbur kılmaktadır. Ülkemiz temel politika olarak Avrupa Birliği enerji ve çevre politikalarını baz almış ve 2009 yılında Kyoto Protokolü'nü imzalamıştır.

Bu çalışma ile, nesli tükenmekte olan fosil yakıtlara alternatif enerji kaynağı oluşturmak amaçlanmıştır. Bu kapsamda ülkemiz tabiat koşullarında bol miktarda bulunan çeşitli biyokütle örneklerinin oksijensiz ortamda termogravimetrik değişimleri saptanarak piroliz özellikleri belirlenmiştir.

Çay çöpü, şeftali çekirdeği, talaş, ayçekirdeği kabuğu, ayçekirdeği posası, ceviz kabuğu, fındık kabuğu, fıstık kabuğu, mısır koçanı, pamuk çiğiti, pellet (odun pelleti) ve prina olmak üzere toplam on iki adet biyokütle tez çalışması kapsamında incelenmiştir. Numuneler oksijensiz ortamda, 40-50 ml/dk'lık debi ile azot gazı beslenerek 25 °C oda sıcaklığından yaklaşık 900 °C'a kadar 5 °C/dk'lık ısıtma hızlarında ısıtılmıştır. Termogravimetrik analiz cihazı yardımı ile numunelere ait sıcaklığa bağlı kütlesel değişimler incelenmiştir. Söz konusu değişimlerin sebebinin bozunma reaksiyonları ile biyokütle bileşenlerinin

buharlaşması olduğu göz önünde bulundurularak biyokütlelerin piroliz özellikleri saptanmıştır.

İnert koşullar altında, mısır koçanı ve ayçekirdeği kabuğunun en düşük tepe sıcaklıklarına (295 °C, 298 °C) sahip olmaları nedeniyle en reaktif sayılabilecek yakıtlar olduğu belirlenmiştir. Şeftali çekirdeği ve talaş ise geriye kalan biyokütleler ile kıyaslandığında en yüksek tepe sıcaklıklarına (349 °C, 348 °C) sahip olmuştur. Her bir deney sonucunda kalıntı kütle (kül içerikli inert malzeme) miktarının (%62,11'lik kalıntı kütleye sahip mısır koçanı hariç) aşağı yukarı %10 ile %40 arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : **914.1.038**
Anahtar Kelimeler : **Biyokütle, enerji ormancılığı, piroliz, tarımsal atıklar, orman atıkları, TGA, ekolojik denge, enerji dönüşüm mekanizmaları**
Sayfa adedi : **123**
Tez Yöneticisi : **Doç. Dr. Hüseyin TOPAL**

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF PYROLYSIS CHARACTERISTICS OF THE EXISTENSIAL BIOMASS IN TURKEY

(M. Sc. Thesis)

Işıl ERKAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2013

ABSTRACT

The basic problems of energy supply, dependence on foreign sources prompted Turkey that largely imports energy to examine different Technologies and form the energy policies in paralel with the above mentioned issues. In conjunction with these conditions, in 2009 Kyoto Protocol was signed by Turkey and the European Union energy-environment policies were taken into consideration as the main policy.

The main target of this study is to create alternative energy sources to the fosil fuels. Within this scope, pyrolysis characteristics of biomass samples that are rife and already doomed in natural conditions of Turkey are determined by detecting thermogravimetric changes at oxygen free environment.

In this study, totally 12 types of biomasses such as hazelnut shell, corn cob, cotton seed, olive cake, peach stone, wood pellet, pistachio shell, sawdust, sunflower seed husks, sunflower seed paste, tea waste and walnut shell are examined. Biomass samples are heated up to 900 °C from room temperature (~25 °C) with heating rates of 5 °C/min (for both dynamic and isothermal conditions) and nitrogen flow of 40-50 ml/min at oxygen free environment. The mass losses of the biomass samples based on temperature variation are obtained by using thermogravimetric analyzer (TGA). The pyrolysis characteristics of the biomass

samples are determined by taking into consideration of thermal decompositions and vaporization of the volatile matter contents of the biomasses.

Corn cub and sunflower seed husks are accepted as the most reactive fuels having the minimum peak temperature (295 °C, 298 °C). In comparison to the remaining 10 biomass samples, peach stone and sawdust are found to have the maximum peak temperature (349 °C, 348 °C). As a result of all the experiments, the mass of the residues are varied approximately between 10%-40% (except for the corn cub with a residual mass of 62,11%).

ScienceCode : **914.1.038**
Keywords : **Biomass, pyrolysis, energy forest, agricultural waste, forestry waste, TGA, energy conversion system, ecological balance**
PageNumber : **123**
Supervisor : **Assoc. Prof. Dr. Hüseyin TOPAL**

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam süresince, değerli yardım ve katkıları ile beni yönlendiren, bilgi birikimini paylaşan ve çalışmamda büyük emeği geçen sayın hocam Doç. Dr. Hüseyin TOPAL'a, çalışmalarım boyunca benden desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Ehsan AMIRABEDIN, Deniz ÖZTÖRÜN, Funda YILDIRIM, Civan ÖZCİVANOĞLU'na ve deney çalışmalarımı gerçekleştirdiğim laboratuvarda görev yapan tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca öğrenim hayatım boyunca, benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili annem, babam ve kardeşime en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT vi

TEŞEKKÜR viii

İÇİNDEKİLER ix

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiv

RESİMLERİN LİSTESİ xviii

SİMGELER VE KISALTMALAR xix

1. GİRİŞ 1

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 3

3. BİYOKÜTLEDEN ENERJİ ÜRETİMİ 19

3.1. Biyokütle 19

3.2. Biyokütle Enerjisi 21

3.3. Türkiye'de Biyokütle Enerjisi 22

3.4. Enerji Ormancılığına Genel Bakış ve Türkiye'de Enerji Ormancılığı 23

3.5. Biyokütleden Enerji Eldesi 24

3.5.1. Doğrudan yakma 26

3.5.2. Havasız Çürütme 28

3.5.3. Fermantasyon 29

3.5.4. Biyofotoliz 30

3.5.5. Karbonlaştırma 30

3.5.6. Gazlaştırma 31

Sayfa

3.5.7. Piroliz 34

3.6. Termal Bertaraf Teknolojilerinin Anahtar Parametreler Açısından kıyaslanması 36

3.6.1. Etkinlik 36

3.6.2. Maliyet 37

3.6.3. Çevresel Performans 38

4. DENEYSEL ÇALIŞMA 39

4.1. Deneysel Altyapı 39

4.1.1. Bomba kalorimetre cihazı 39

4.1.2. Ölçüm aparatları 40

4.1.3. Hassas terazi 42

4.1.4. Gaz kromatografi cihazı 42

4.1.5. TGA/STA cihazı 43

4.2. Deney Programı 45

4.3. Deneylerde Kullanılan Biyokütlelerin Elementel Analiz Sonuçları 46

4.4. Deneylerde Kullanılan Biyokütlelerin TGA Analizleri 47

4.4.1. Ayçekirdeği kabuğunun dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi 51

4.4.2. Ayçekirdeği posasının dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi 55

4.4.3. Çay çöpünün dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi 59

4.4.4. Ceviz kabuğunun dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi 62

Sayfa

4.4.5. Fındık kabuğunun dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi 66

4.4.6. Fıstık kabuğunun dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi 69

4.4.7. Mısır koçanının dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi ... 72

4.4.8. Pamuk çiğitinin dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi .. 76

4.4.9. Pelletin (odun pelleti) dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi 79

4.4.10. Prinanın dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi 82

4.4.11. Şeftali çekirdeğinin dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi 86

4.4.12. Talaşın dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi 89

4.5. Deney Sonuçları ve Değerlendirmeleri 92

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 103

KAYNAKLAR 105

EKLER 109

EK-1. Ayçekirdeği kabuğunun % bileşen (elementel) analizi 110
EK-2. Ayçekirdeği posasının % bileşen (elementel) analizi 111
EK-3. Çay çöpünün % bileşen (elementel) analizi 112
EK-4. Ceviz kabuğunun % bileşen (elementel) analizi 113
EK-5. Fındık kabuğunun % bileşen (elementel) analizi 114
EK-6. Fıstık kabuğunun % bileşen (elementel) analizi 115
EK-7. Mısır koçanının % bileşen (elementel) analizi 116
EK-8. Pamuk çiğitinin % bileşen (elementel) analizi 117
EK-9. Pelletin (odun pelleti) % bileşen (elementel) analizi 118
EK-10. Prinanın % bileşen (elementel) analizi 119
EK-11. Şeftali çekirdeğinin % bileşen (elementel) analizi 120
EK-12. Talaşın % bileşen (elementel) analizi 121
EK-13. Biyokütlelere ait üst ısıl değerler 122

ÖZGEÇMİŞ 123

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.1. Biyokütle kaynaklarında kullanılan çevrim teknikleri, elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları [36]. 26

Çizelge 4.1. Biyokütlelere ait % bileşen miktarları 46

Çizelge 4.2. Ayçekirdeği kabuğunun dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 92

Çizelge 4.3. Ayçekirdeği posasının dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 93

Çizelge 4.4. Çay çöpünün dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 93

Çizelge 4.5. Ceviz kabuğunun dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 93

Çizelge 4.6. Fındık kabuğunun dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 94

Çizelge 4.7. Fıstık kabuğunun dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 94

Çizelge 4.8. Mısır koçanının dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybıdeğişimi 94

Çizelge 4.9. Pamuk çiğitinin dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybıdeğişimi 95

Çizelge 4.10. Pelletin (odun pelleti) dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 95

Çizelge 4.11. Prinanın dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 95

Çizelge 4.12. Şeftali çekirdeğinin dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 96

Çizelge 4.13. Talaşın dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 96

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.14. Ayçekirdeği kabuğunun izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 96

Çizelge 4.15. Ayçekirdeği posasının izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 97

Çizelge 4.16. Çay çöpünün izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybıdeğişimi 97

Çizelge 4.17. Ceviz kabuğunun izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütlekaybı değişimi 97

Çizelge 4.18. Fındık kabuğunun izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 98

Çizelge 4.19. Fıstık kabuğunun izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 98

Çizelge 4.20. Mısır koçanının izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 98

Çizelge 4.21. Pamuk çiğitinin izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 99

Çizelge 4.22. Pelletin (odun pelleti) izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 99

Çizelge 4.23. Prinanın izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 99

Çizelge 4.24. Şeftali çekirdeğinin izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 100

Çizelge 4.25. Talaşın izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi 100

Çizelge 4.26. Biyokütlelerin piroliz karakteristikleri (ısıtma oranı: 5 °C/dk) 101

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.1. Biyokütle dönüşüm yöntemleri 25

Şekil 4.1. TGA/STA cihazı kısımları 45

Şekil 4.2. Ayçekirdeği kabuğunun dinamik koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 53

Şekil 4.3. Ayçekirdeği kabuğunun dinamik koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 53

Şekil 4.4. Ayçekirdeği kabuğunun izotermal koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 55

Şekil4.5. Ayçekirdeği kabuğunun izotermal koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 55

Şekil 4.6. Ayçekirdeği posasının dinamik koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 56

Şekil 4.7. Ayçekirdeği posasının dinamik koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 57

Şekil 4.8. Ayçekirdeği posasının izotermal koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 58

Şekil 4.9. Ayçekirdeği posasının izotermal koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 58

Şekil 4.10. Çay çöpünün dinamik koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık -zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 60

Şekil 4.11. Çay çöpünün dinamik koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık- kütle bağıntısı) 60

Şekil 4.12. Çay çöpünün izotermal koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık -zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 61

Şekil 4.13. Çay çöpünün izotermal koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 62

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.14. Ceviz kabuğunun dinamik koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 63

Şekil 4.15. Ceviz kabuğunun dinamik koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 64

Şekil 4.16. Ceviz kabuğunun izotermal koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 65

Şekil 4.17. Ceviz kabuğunun izotermal koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 65

Şekil 4.18. Fındık kabuğunun dinamik koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 67

Şekil 4.19. Fındık kabuğunun dinamik koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 67

Şekil 4.20. Fındık kabuğunun izotermal koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 68

Şekil 4.21. Fındık kabuğunun izotermal koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 69

Şekil 4.22. Fıstık kabuğunun dinamik koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 70

Şekil 4.23. Fıstık kabuğunun dinamik koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 70

Şekil 4.24. Fıstık kabuğunun izotermal koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 72

Şekil 4.25. Fıstık kabuğunun izotermal koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 72

Şekil 4.26. Mısır koçanının dinamik koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 73

Şekil 4.27. Mısır koçanının dianmik koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 74

Şekil 4.28. Mısır koçanının izotermal koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 75

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.29. Mısır koçanının izotermal koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 75

Şekil 4.30. Pamuk çiğitinin dinamik koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 77

Şekil 4.31. Pamuk çiğitinin dinamik koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 77

Şekil 4.32. Pamuk çiğitinin izotermal koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık- zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 78

Şekil 4.33. Pamuk çiğitinin izotermal koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 79

Şekil 4.34. Pelletin (odun pelleti) dinamik koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 80

Şekil 4.35. Pelletin (odun pelleti) dinamik koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 80

Şekil 4.36. Pelletin (odun pelleti) izotermal koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 81

Şekil 4.37. Pelletin (odun pelleti) izotermal koşullar altında piroliz davranışı (1.türev- sıcaklık-kütle bağıntısı) 82

Şekil 4.38. Prinanın dinamik koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 83

Şekil 4.39. Prinanın dinamik koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 84

Şekil 4.40. Prinanın izotermal koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık-.zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 85

Şekil 4.41. Prinanın izotermal koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-.sıcaklık-kütle bağıntısı) 85

Şekil 4.42. Şeftali çekirdeğinin dinamik koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık- zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 87

Şekil 4.43. Şeftali çekirdeğinin dinamik koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 87

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.44. Şeftali çekirdeğinin izotermal koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık- zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 88

Şekil 4.45. Şeftali çekirdeğinin izotermal koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık-kütle bağıntısı) 89

Şekil 4.46. Talaşın dinamik koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık- zaman - kütle- ısı akısı bağıntısı)..... 90

Şekil 4.47. Talaşın dinamik koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık -kütle bağıntısı) 90

Şekil 4.48. Talaşın izotermal koşullar altında piroliz davranışı (sıcaklık- zaman- kütle- ısı akısı bağıntısı) 91

Şekil 4.49. Talaşın izotermal koşullar altında piroliz davranışı (1.türev-sıcaklık -kütle bağıntısı) 92

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. Bomba kalorimetre cihazı 40

Resim 4.2. Bomba ve parçaları 40

Resim 4.3. Alüminyum kroze 41

Resim 4.4. Seramik kroze 41

Resim 4.5. Fırın 41

Resim 4.6. Hassas terazi 42

Resim 4.7. Gaz kromotografi cihazı 43

Resim 4.8. Laboratuvarımızda bulunan TGA/STA cihazı 44

Resim 4.9. TGA/STA Cihazı 44

Resim 4.10. Tez çalışması kapsamında deneylerde kullanılan biyokütleler 47

Resim 4.11. Ceviz kabuğu, fındık kabuğu, şeftali çekirdeği, çay çöpü, pellet (odun pelleti).....48

Resim 4.12. Pellet (odun pelleti), mısır koçanı, mısır sapı, fındık kabuğu 48

Resim 4.13. Fıstık kabuğu, pamuk çiğiti, ayçekirdeği kabuğu 49

Resim 4.14. Ay çekirdeği kabuğu, prina, talaş 49

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklama**
A	Üstelöncesi değişmezi
BTEP	Bin ton petrol eşdeğeri
C_v	Kalorifik değer (kJ/kg)
DSC	Isı farkı analizi
DTG	Isılağırlık türevi
E	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
I, k, ʎ	Hava fazlalık katsayısı
$M_{residue}$	Yüzde kalıntı (tortu) kütlesi (%)
MTEP	Milyon ton eşdeğer petrol
pH	Potansiyel hidrojen değeri
$R_{DSC, peak}$	Maksimum ısı akısı (W/dk)
$R_{DTG, max}$	Maksimum kütle kaybı oranı (%/dk)
STA	Kütle ölçüm analizi
TGA	Isılağırlık analizi
TG	Termogravimetri
$T_{peak, DTG}$	Tepe (pik) sıcaklığı (°C)
ΔT	Sıcaklık farkı (°C)

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji kaynakları ekonomik kalkınmanın yapı taşlarını oluşturmakta ve dünya enerji ihtiyacının hatrı sayılır büyüklükteki kısmı petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar ile karşılanmaktadır. Bu açıdan temel sıkıntı, bahsedilen kaynakların rezervlerinin tükenebilir olması ve yakılmaları sonucu çevreye zararlı gazların (CO_x, SO_x, NO_x gibi) salınarak insan sağlığı ve ekolojik dengeyi tehdit edecek etkilere neden olmasıdır. Bu sorunlar ancak fosil yakıtlara alternatif olabilecek, devamlılığı sağlanabilir ve doğa dostu enerji kaynakları ile bertaraf edilebilir.

Öte yandan enerjinin temini, sürekliliğinin sağlanması ve gerek ekonomik gerek ise politik manada dışa bağımlılığın azaltılması isteği, ülkelerin enerji politikalarında köklü değişimlere sebep olmaktadır. Fosil yakıt rezervlerinin dünyanın artan enerji ihtiyacını karşılarken giderek azalması, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeleri dünya var oldukça tükenmeyecek olan yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneltmekte ve bu alanda rekabeti arttırmaktadır.

Türkiye gibi enerjisinin büyük bir kısmını ithal eden bir ülke için şüphesiz yenilenebilir enerji kaynaklarından etkin bir şekilde yararlanmak enerji politikalarının en önemli gündemini oluşturmaktadır.

Globalleşen dünyada gün geçtikçe artmakta olan enerji ihtiyacı, temiz ve doğa dostu enerji kaynaklarının etkin kullanılmasına yönelik bilinç ve küresel ısınma beraberinde dünya çapında iklim değişikliğinin tehlikeli boyutlara ulaşması, diğer ülkeler ile birlikte Türkiye'nin de bu konuda önemli bir adım atarak 2009 yılında Kyoto Protokolü'nü imzalayan ülkeler arasında yerini almasına zemin hazırlamış ve bu protokolle birlikte CO_2, N_2O, CH_4, CFC (kloroflorokarbon) gibi sera etkisi yaratan gazların atmosfere salınımına sınırlamalar getirilmiştir.

Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları açısından şanslı sayılan bir coğrafi konumda bulunması, söz konusu dost enerji kaynaklarının maksimum düzeyde fayda sağlanacak şekilde kullanılmasını gerekli kılmaktadır.

Çevre dostu enerji denildiğinde akla ilk olarak güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji ve biyokütle enerjisi gelmektedir. Ülkemiz anılan yenilenebilir enerji kaynaklarının hepsine sahip olmasının yanısıra biyokütle enerjisinin üretimi açısından da güneşlenme, alan, su ve iklim koşulları yönüyle en uygun ülkelerden birisidir ve bu kaynakları değerlendirebilecek potansiyele sahiptir.

Güneş ve rüzgar enerjisinin iklimle olan sıkı bağlantısı düşünüldüğünde ve bu iki kaynak diğer enerji kaynaklarıyla kıyaslandığında, biyokütleden sağlanacak enerjinin daha ön planda olmayı hak ettiği yorumunu getirmek yanlış olmaz.

Tüm bu hususlar ışığında bu tez çalışması ile hedeflenen, enerjide dışa bağımlılığı gün geçtikçe artan, enerji politikalarına diğer yenilenebilir enerji kaynaklarıyla birlikte biyokütleyi de dahil etmesi gereken ülkemizin sahip olduğu potansiyeli, belirlediğimiz biyokütleler üzerinden ortaya çıkarmak, biyokütle türlerinin ısıl değerlerini ve piroliz özelliklerini deneysel olarak belirlemek ve gelecekte bu alanda çalışacak veya mevcut çalışmaları ileriye taşıyacak kişilere önemli veriler sunacak bir çalışma ve veri tabanı oluşturmaktır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Çalışmamızı aydınlatması açısından yapılan literatür araştırmalarında, biyokütlelerin pirolizi hususunda yapılan çalışmaların incelenmesinin yanısıra biyokütlelerin çeşitli yakma sistemlerinde kömürle karıştırılarak birlikte yakılması (akışkan yatak sistemleri) ve gazlaştırılması yönünde gerçekleştirilen çalışmalardan da yararlanılmış olup bu yönde incelenen çalışmalar ve elde edilen veriler aşağıdaki gibidir:

Atımtay, ve ark. 2004 yılında yaptıkları bir çalışmada, zeytin küspesi (prina) ve kömürü 125 mm çapında ve 1800 mm yüksekliğindeki bir dolaşımlı akışkan yatakta birlikte yakma durumunda yanma performansı ve emisyon davranışını deneysel olarak çalışmışlardır. Zeytin küspesi zeytinyağı üretiminde ortaya çıkan bir atıktır. Türkiye'de yaygın olarak kullanılan linyit kömürü (Tunçbilek linyiti) ile zeytin küspesi birlikte kullanılarak zeytin küspesinin yanma karakteristikleri ve kömür karışımı araştırılmıştır. Yakma deneyleri çeşitli hava fazlalık oranlarıyla gerçekleştirilmiştir. Hava fazlalık katsayısı I; 1,1 ve 2,16 arasında değişmiştir. Yatak boyunca sıcaklık değişimi termokupllarla ölçülmüştür. Baca gazında O_2, SO_2, CO_2, CO, NOx ve toplam hidrokarbonların sınır değerleri ölçümleri yapılmıştır. Çeşitli tekrarlar zeytin küspesi ve linyitin her karışımı ile (ağırlıkça %25, %50 ve %75 lik linyit ve zeytin küspesi karışımı) ilişkilendirilmiştir. Bu karışımlar değişik hava fazlalık oranlarıyla yakılmıştır. Zeytin küspesi ve linyit karışımının yanma verimliliği hesaplanmış ve işletme parametreleri için optimum koşullar tartışılmıştır. Hava fazlalık oranının artmasıyla hidrokarbonlara ve CO ya bağlı yanma kayıplarında keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. Minimum emisyonlar λ=1,5 da gözlemlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan değişik hava fazlalık oranlarıyla linyit kömürünün yanma veriminin %82 ile %98 arasında değiştiği saptanmıştır. Sonuçlar, zeytin küspesinin, dolaşımlı akışkan yataklı küçük ölçekli işletmelerin temiz enerji üretiminde, linyitle karıştırarak kullanabilecekleri iyi bir yakıt olduğunu göstermiştir. Yatak karışımı içinde ağırlıkça %50 den az zeytin küspesi konsantrasyonunun AB emisyon sınırları içerisinde olması tavsiye edilmiştir [1].

Doğal kaynaklarına rağmen Türkiye'nin enerji üretimi açısından diğer ülkelere bağımlı olduğundan bahseden Dumanlı ve ark. 2007 yılında yaptıkları bir çalışma ile geleneksel fosil yakıtlardan sürdürülebilir enerji kaynaklarına hızlı bir geçişin şiddetle gerekli olduğundan bahsetmişlerdir. Sürdürülebilir enerji kaynakları arasında biyokütle bu çalışmanın esas konusunu oluşturmuştur. Bu çalışmayla, çevresel, ekonomik, hukuki ve teknik açılardan araştırmalar yapılarak mümkün olan biyokütlenin birlikte yakılması proseslerinin sürdürülebilir ekonomik yapının kurulması ve çevre dostu enerji sistemlerinin yaygınlaştırılması açısından gerekliliği ortaya konmuştur [2].

Gökçöl ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları çalışmaya göre enerji; sosyo-ekonomik gelişmenin sağlanması ve insanların hayat standartlarının arttırılmasında hayati bir öneme sahiptir. Türkiye sürekli olarak büyüyen bir ülkedir, her sene nüfusu artmakta ve büyüyen ekonomisi ile birlikte enerji ihtiyacı her geçen gün arttığı için bu artan enerji gereksinimi insanların refah seviyelerinin yükselmesi adına doğru ve sürdürülebilir ekonomik gelişmelerle desteklenmelidir. Türkiye bu anlamda dışa bağımlılığını azaltmak ve kendi enerjisini üretmek için birçok potansiyele sahiptir. Buna ek olarak, Türkiye bütün enerji ihtiyacını sahip olduğu bol ve doğal yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlayabilir durumdadır. Biyokütle var olan konvansiyonel sistemlere alternatif olabilecek ve ümit vaat eden enerji kaynakları arasındadır. Bu çalışma Türkiye'deki biyokütle enerjisinin önemini ortaya koymuştur. Çalışmada bütün bunlara ilave olarak Türkiye'deki biyokütle potansiyeli ve kullanımı detaylı bir şekilde yer almıştır. Türkiye her zaman dünyadaki önemli tarım ülkeleri arasında bulunmuştur. Türkiye'nin belli başlı enerji kaynaklarından olan biyokütleye bağlı olarak tarımın önemi artmıştır. Gelişmekte olan diğer birçok ülke gibi Türkiye enerji gereksiniminin çoğunu karşılamak için biyokütleye güven duymaktadır [3].

Çoğu Türk linyitlerinin istenmeyen yakıt özelliklerine sahip olduğu ve söz konusu linyitlerin son derece kirletici olduğunun vurgulandığı Çubuk ve arkadaşlarının 2004 yılında gerçekleştirdiği bir çalışmada tatlı sorgum enerji kaynağı olarak seçilmiştir. Linyit ve tatlı sorgum karışımlarının yanma deneyleri akışkan yataklı bir sistemde

yürütülmüştür. Yakıt besleme oranı sistemin termal çıkışının sabit tutulmasına göre ayarlanmıştır. Linyite tatlı sorgum ilavesi kirletici konsantrasyonunu azaltmıştır. Sonuçlar deneysel sonuçlarla da desteklenmiştir [4].

Energy Conversion And Management adlı dergide 2009 yılında yayınlanan Balat ve arkadaşlarının bir çalışmasında gazlaştırma termo-kimyasal bir süreç olarak tanımlanır ve yanma ve pirolizle sınırlıdır. Biyokütlenin gazlaştırılması, yüksek miktarda gaz ürünleri ve az miktarda kül ve karbon ortaya çıkaran termal bir uygulamadır. Katı faz genellikle %76 daha yüksek ve endüstriyel amaçlar için doğrudan kullanılmasının mümkün olduğu karbon içeriğini simgeler. Gaz ürünleri, ısı ve elektrik elde etmek amacıyla yakılabilir veya yakıtların, hidrojen veya kimyasalların sıvı ulaşım sentezlerinde potansiyel olarak kullanılabilir. Öte yandan sıvı gaz, kazanlarda, gaz türbinlerinde, dizel motorlarında, hem ısı hem elektrik enerjisi üretiminde yakıt olarak kullanılabilir. Fakat biyokütlenin gazlaştırılmasının asıl amacı, orta veya düşük ısıl değerli, içten yanmalı motorların enerji üretiminde gaz yakıt olarak kullanılabilecek gazı üretmektir. Sınırlı uygulamalara ve birleşik çevresel problemlere ek olarak, bu teknolojiler kullanılabilir enerjinin verimsiz kaynaklarıdır [5].

Demirbaş'ın 2004 yılında gerçekleştirdiği bir çalışmada yapılan vurguya göre biyokütle enerjisi, özellikle kırsal kesimde ulaşılabilen ve ekonomik olarak karşılanılabilen tek enerji kaynağı olması açısından insanlığın en eski enerji kaynaklarından biridir. Dünya çapında biyokütle, enerji kaynağı olarak dördüncü sırada olup dünya enerji ihtiyacının aşağı yukarı %14 ünü karşılayabilmekle beraber insanların ve endüstrilerin özel proseslerinin normalde istenmeyen atıklarından beslenmektedir. Katı atıkların üretimi ve geri kazanımı konusu ülkeden ülkeye büyük ölçüde farklılık gösterir ve özel bir şekilde dile getirilmeyi hak eder. Öğütülmüş biyokütle yakıtların yanma hızı bu özellikteki kömürlerden bir hayli yüksektir. Çevre söz konusu olduğunda, biyokütle yakıtların kullanımı çevreye önemli ölçüde yarar sağlar. Biyokütleler büyümeleri esnasında karbondioksiti emerler ve yanmaları sırasında yayarlar. Enerji üretimi için yakıt olarak biyokütle kullanımı yenilenebilir ve karbondioksiti nötrleyici yakıt özellikleri sunar. Biyokütlenin yapısal, yaklaşık ve

nihai analiz sonuçlarına ve atıkların bir hayli farklılık göstermesine rağmen, hidrojen, kükürt içeriği ve tutuşma sıcaklığı gibi biyokütle numune özellikleri dar bir aralıkta değişir [6].

Varol ve arkadaşlarının 2010 yılında Thermochimica Acta adlı dergide yayınlanan bir çalışmasında, termogravimetrik analizör kullanılarak üç biyokütle yakıtının ve üç Türk linyitinin yanma ve birlikte yakılma karakteristikleri araştırılmıştır. Kömür ve biyokütlenin birlikte yakılmasının ve çeşitli kombinasyonlarının pik sıcaklıkları ve tükenme zamanları üzerine sinerjik etkilerinin araştırıldığı sadece birkaç çalışma mevcuttur. Bu çalışma sonuçları, düşük kaliteli kömürlerin biyokütleyle verimli şekilde yakılabildiğini göstermiştir. Kömür içeriğindeki uçucu madde (Volatile Matter) oranı arttıkça tutuşma sıcaklığı düşmekte ve maksimum yanma oranına düşük sıcaklıklarda ulaşılmaktadır. Yaklaşık %80-90 arasında yakıt içeriğindeki uçucu madde yanmıştır. Yakıt karışımının biyokütle içeriği arttıkça karışımın tutuşma sıcaklığı biyokütleninkine yaklaşmıştır. Bu nedenle, ilk olarak karışımdaki biyokütlenin yandığı ardından kömürün yandığı ifade edilebilir [7].

Birçok ülkede fosil yakıt yanmasının yerini alacak başlıca enerji kaynağı olan yenilenebilir enerji kaynaklarının uygulama potansiyellerini ve kazan güç sistemlerinde biyokütle yakılmasına bağlı problemlerin tahlilinin incelendiği Demirbaş'ın 2005 yılında yaptığı bir çalışmada, biyokütle yakıtların yakılmasıyla ilgili ana noktaların kısaca özeti sunulmuştur. Burada biyokütle kavramı, fotosentez sonucunda üretilen organik maddelerin yanı sıra hayvansal ve endüstriyel atıkları da içermektedir.Toplam dünya enerji ihtiyacının %14 ünü yenilenebilir enerji kaynakları sağlamaktadır. Bu yenilenebilir kaynaklar arasında biyokütle, hidroelektrik, jeotermal, güneş ve rüzgar enerjileri yer alır. Bu kaynaklar birincil, yerel ve temiz tükenmez enerji kaynaklarıdır. 1995 yılında toplam yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütlenin %62,1 lik bir paya sahip olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada çok çeşitli biyokütle yakıtlar ve koşullar için deneysel sonuçlar belirtilmiştir. Ayrıca numerik çalışmalara da yer verilmiştir. Biyokütle kazanlarda kullanım için oldukça çekici bir yenilenebilir kaynaktır. Yakıt çeşitleri arasında biyokütle kompozisyonu oldukça çeşitlidir. Özünde biyokütlenin kül

kompozisyonu, kömürün kül kompozisyonundan farklıdır. Özellikle inorganik bileşenler, toksik emisyonlar, tortulanma ve cüruf açısından kritik problemlere neden olmaktadır. Metaldeki kül, silikon ve kükürt gibi diğer elementlerle birleştiğinde ve klorun varlığına olanak sağladığında, yanma fırınında ve güç kazanlarında istenmeyen birçok reaksiyondan sorumludur. K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg, Fe, Si içeren elementlerin katıldığı reaksiyonlar, biyokütle yakıcılarında kül birikmesi ve cüruf oluşumuna sebep olurlar. Biyokütlede bulunan klor, prosesi korozyon açısından etkileyebilir. Kül birikmesi ısı transferini düşürür ve ayrıca yüksek sıcaklıklarda korozyona sebebiyet verebilir. Biyokütle kompozisyonundaki diğer etkiler yanma ve kirletici emisyon oranlarında gözlemlenmiştir. Biyokütle yakma sistemleri kirletici olmayan ve çevreyi koruma önerileri sunan sistemlerdir. Sera gazlarının kirleticiliğinin azaltılması biyokütle enerji kullanımının ana avantajlarından sayılmıştır [8].

Literatürden alınan deneysel verilerin kullanıldığı, özellikle badem kabuğu, ceviz budağı, pirinç samanı, bütün ağaç talaşı, sulu çamur, geri dönüşümsüz kağıt atık gibi altı farklı biyokütlenin hava üflemeli gazlaştırma karakteristikleri ve hidrojen üretimi için entegre gazlaştırıcı-kızdırıcı güç sistemlerinin termodinamik performansının araştırıldığı Kalıncı ve arkadaşlarının 2010 yılında yapmış oldukları bir çalışmada sistemin hem ekserji hem de enerji verimi incelenmiştir. Farklı biyokütle yakıtların ekserji içeriği 15,89-22.07 MJ/kg arasında değişim göstermiştir. Dönüşümsüz kağıt atık ve badem kabuğunun siklon çıkışında baca gazlarına dayalı hidrojen konsantrasyonları 7-18 (%v/v) arasında belirlenmiştir. Ayrıca yanıcı yüzdeleri %30 ile %46 arasında değişmiştir. Baca gazı fiziksel ve kimyasal enerjiye sahiptir. Toplam özel ekserji oranları hesaplanmış ve gösterilmiştir. Bu değerler 3,54 ve 6,41 MJ/kg arasında değişmiştir. Daha sonra iki çeşit ekserji verimi hesaplanmıştır.Ekserji 1 tüm sistem gücü yoluyla; ekserji 2 ise biyokütle yakıtların ve gaz ürünlerin özel ekserji oranlarına göre hesaplanmıştır. Ekserji verimi 1 %4,33 ile %11,89 arasında değişirken, ekserji verimi 2 %18,33 ile %39,64 arasında değişmiştir. Ayrıca tersinmezlik aralığı 9,76-18,02 MJ/kg hesaplanmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada biyokütle yakıtların nitrojen içeriğinin enerji ve ekserji verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sulu çamurun %5,64 lük nitrojen içeriğiyle en yüksek miktara

sahipken geri dönüşümsüz atık kağıdın %0,14 lük içerikle en düşük miktara sahip olduğu tespit edilmiştir. Minimum ve maksimum ekserji verimlerinin aynı yakıtlara ait olduğu belirtilmiştir. Ekserji verimi ve nitrojen içeriği arasında ters bir orantının bulunduğu açıkça görülmüştür [9].

150 KWt gücündeki dolaşımlı akışkan yatak test ünitesinin tasarım değerlendirmelerinin incelendiği Batu ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada, kömürlerden temiz ve yüksek verimli enerji elde etmek için günümüzde en uygun teknolojinin akışkan yatakta yakma teknolojisi olduğunu belirtilmiştir. Ayrıca son on yıl içinde hem kapasitesi hem de sayısı bakımından dolaşımlı akışkan yatakta yakma uygulamalarının gittikçe arttığı vurgulanmıştır. Yakma deneylerine bağlı ünite tasarımları, dolaşımlı akışkan yatak koşullarında kömür ve kireçtaşının yanma ve desülfürizasyon karakteristiklerini belirlemek amacıyla pilot ölçekli bir tesiste yürütülmüştür. Benzer olarak dolaşımlı akışkan yataklı kazanlarda Türk linyitlerinin kullanımına dolaşımlı akışkan yatak sisteminin adaptasyonu gerekmiştir. Ancak bu test ünitelerinin tasarımı Türk linyitlerinde olduğu gibi, yüksek küllü yakma kömürlerine, uçucu madde ve kükürt içeriğine dayalı oluşturulmamıştır. Bu yüzden mevcut 0,3 MW lık kabarcıklı atmosferik akışkan yatak deneylerindeki tecrübeye dayanarak ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü tarafından 150 KW lık dolaşımlı akışkan yataklı yakma testi ünitesi tasarlanmış ve inşa edilmiştir. İşletmeye alma testlerini takiben dolaşımlı akışkan yatak koşullarında Çan linyitinin yanma karakteristiğinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi amacıyla bir test ünitesi tasarımı ortaya konmuştur. Deneysel sonuçlar ile tasarım çıktılarının karşılaştırılması sonucunda önceden yürütülen tahmin ve varsayımların işletme koşullarıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak 150 KW lık dolaşımlı akışkan yataklı test ünitesinin, yerli linyit rezervlerinin yanma ve kükürt giderme özelliklerini üzerine performansının uzun süre kullanılmaya elverişli olduğu saptanmıştır [10].

Gerçel'in 2002 yılında gerçekleştirdiği bir çalışma ile ayçiçeği yağı küspesinin sabit yataklı borulu bir reaktörde pirolizi gerçekleştirilmiş, piroliz ürünü ve kimyasal kompozisyonları üzerindeki nihai piroliz sıcaklığının ve nitrojen (azot) debisinin etkileri araştırılmıştır. Ağırlıkça %48,69 olan maksimum biyoyağ verimi, 100 cm^3

min^{-1} lik nitrojen debisinde, 550ºC lik piroliz sıcaklığında ve 5 °C s^{-1} lik ısıtma oranında elde edilmiştir. Pirolitik yağdaki kromatografik (renksemeli) ve spektroskopik (izgeölçümsel) çalışmalar, ayçiçeği yağı küspesinin yenilenebilir yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabileceğini göstermiştir [11].

Zeytin küspesinin sabit yataklı reaktörde pirolizinin gerçekleştirildiği Şensöz ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada, ürünlerin randımanı üzerine piroliz sıcaklığının, ısıtma oranının, partikül boyutunun ve süpürme gazı debisinin etkileri araştırılmıştır. Piroliz tekrarları 350-550 ºC arasındaki piroliz sıcaklıkları ve 10 ºC min^{-1} ile 50 ºC min^{-1} deki ısıtma oranlarıyla yürütülmüştür. Partikül boyutu ve süpürme gazı debisi 0,224-1,8 mm arasında ve 50-200 cm^3min^{-1} aralıklarında değişmiştir. 500 ºC de elde edilen biyoyağ analiz edilmiş ve bu sıcaklıkta likit ürün yararının maksimum olduğu belirtilmiştir.Bu koşullarda analiz edilen biyoyağın çeşitli karakteristikleri standart test metotlarına dayandırılarak belirlenmiştir. 31,8 MJ kg^{-1} lik ısıtma değeriyle biyoyağın ampirik formülü $CH_{1.65}O_{0.25}N_{0.03}$ olarak yayınlanmıştır. Zeytin küspesinden elde edilen biyoyağın karakterizasyonu, yakıt ve kimyasal hammadde olarak biyoyağın çok değerli olduğunu göstermiştir [12].

Kiraz tohumu ve kiraz çekirdeği kabuklarının yavaş ve hızlı pirolizlerinin sabit yataklı ve akışkan yataklı reaktörlerde farklı piroliz sıcaklıklarında çalışıldığı Duman ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları ve Biosource Technology adlı dergide yayınlanan bir çalışmalarında, reaktör tipinin ve sıcaklıkların ürün kompozisyonuna ve verimine olan etkileri araştırılmıştır. Hızlı piroliz durumunda, 500 ºC lik piroliz sıcaklığında her iki ürünün maksimum faydalarının %44 civarında olduğu, yavaş pirolizlerinde ise ürünlerin maksimum verimlerinin %15 ile %21 arasında olduğu tespit edilmiştir. Hem sıcaklık hem de reaktör tipinin biyoyağ kompozisyonunda etkileri olmuştur. Sonuç olarak ürünlerin yavaş pirolizlerinden elde edilen biyoyağın endüstride yakma sistemlerinde kullanılabileceği belirtilirken, hızlı pirolizlerinden elde edilen biyoyağın ise kimyasal hammadde olarak değerlendirilebileceği belirtilmiştir [13].

Çin'in dünyadaki en bol saman kaynaklarından birine sahip olduğu, 2002'de 620 milyon tondan fazla saman ürettiği, kırsal kesimdeki enerji tüketiminin %33-45 lik payını temsil eden dev bir tarım ülkesi olduğunun vurgulandığı Zeng ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada, Çin'de yüksek verim ve istikrarlılıkla enerji kaynağı olarak saman kullanımının, büyüyen ekonominin ihtiyaçlarını karşılamakla kalmadığı, bunun yanında çevresel koruma ve toplum gelişimine yarar sağladığı belirtilmiştir. Bu çalışma ile, samanın biyokütle enerjisinde kullanımı, geliştirilmiş fırın, biyogaz, saman gazlaştırma ve saman çöpü biriketleme gibi Çin'de popüler olmuş ve ticarileştirilmiş faaliyetleri de incelenmiştir. Sıvılaştırma, saman çöpünü karbonlaştırma ve biyokömür gibi diğer teknolojiler de çalışmada sunulmuştur. Ayrıca teknolojik duruma ve potansiyele bağlı olarak Çin'in biyokütle enerji portfolyosundaki gelecek araştırma ve geliştirmeleri de saman için tasarlanmıştır [14].

Mante ve arkadaşlarının 2010 yılında gerçekleştirdiği bir çalışmada, piliç ve hindi gibi kümes hayvanları atıklarının; gübre ,tüy, yem ve talaş tozu karışımından oluştuğu ve bu yüzden bu materyallerden üretilen piroliz yağlarının, birbirinden bağımsız bu bileşenlerden etkilenmiş olacağı savunulmuştur. Yatak malzemesi olarak kullanılan talaş tozunun etkilerini incelemek için çam odun talaşı ve tavuk gübresinin pirolizi incelenmiştir. Çünkü yumurtlayan tavukların gübresi her zaman talaş tozuyla kirlenmediğinden, Mante ve Agblevor gübre ve talaş tozundan gübre-talaş tozu oranı 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 ve 0:100 w/w olan karışımları hazırlamış ve 450 ºC lik akışkan yataklı reaktörde pirolizi gerçekleştirmiştir. Toplam sıvı veriminin %43,3 ile %62,7 arasında olduğu belirtilmiştir. Talaş tozunun gübreye eklenmesi ile yağın fiziksel özelliklerini etkilediği ph ındaki düşüşle açıklanmıştır. Elde edilen yağların %1,36 ve %5,88 aralığında yüksek oranda azot içerdiği saptanmıştır. Kül ve kükürt oranının oldukça düşük olduğu belirtilmiştir. Spektrometrik analizler ile yağların hidrokarbon ve azot bileşiklerince zengin olduğu ve yağ özelliklerinin karışımdaki odun talaşı miktarından oldukça etkilendiği saptanmıştır [15].

Meyve suyu endüstrisi atığı olan şeftali ve kayısı çekirdeğinin kömürle birlikte yakılarak biyokütlenin yanma karakteristiğinin belirlenmesinin amaçlandığı 102 mm çapında ve 900 mm yüksekliğindeki bir kabarcıklı akışkan yatakta, Atımtay ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada kömür olarak linyit kullanılmış, yanma deneyleri esnasında O_2, CO, CO_2, SO_2, NO_x ve toplam hidrokarbonların (C_mH_n) baca gazındaki sınır konsantrasyonları ölçülmüştür. Hava fazlalık katsayısı, akışkanlaşma hızı, yakıt besleme oranı gibi işletme parametreleri değiştirilerek kirleticilerin çeşitli emisyonları üzerinde çalışılmıştır. Yatak boyunca sıcaklığın değişimi termokupllarla ölçülmüştür. Şeftali ve kayısı çekirdeğinin linyit kömürüyle beraber yakılmasında, yüzde olarak çeşitli ağırlıklarda değişen biyokütle ve kömür karışımı test edilmiştir. Şeftali çekirdeğinin yanma testlerinde verim yaklaşık %98 olarak belirlenirken, kayısı çekirdeğinin yanma testlerinde bu oran ağırlıkça yatak karışımının %25, %50 ve %75 kayısı çekirdeğinden oluşması durumunda %94,7 ile %96,9 arasında değişiklik göstermiştir. Bu çalışma, yatak karışımındaki biyokütle oranının artmasıyla, yanmanın yatak kolonunun üst bölgelerinde gerçekleştiğini göstermiştir. Bu durum, yatağa nazaran serbest bölgede daha yüksek sıcaklıklara işaret etmektedir. Ayrıca yatak karışımında biyokütle oranının artması, CO ve hidrokarbon (C_mH_n) emisyonunda artışa sebep olmuştur. Bu da yatak verimini düşürmüştür. Elde edilen sonuçlar, küçük ölçekli meyve suyu endüstrisinde kabarcıklı akışkan yatak kullanılarak şeftali ve kayısı çekirdeklerinin temiz enerji temininde potansiyel yakıt olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Avrupa Birliği emisyon limitlerine uyulması için yatak karışımındaki şeftali ve kayısı oranının ağırlıkça %50 den az olması tavsiye edilmiştir. Kabarcıklı akışkan yatak tasarımında biyokütlenin sahip olduğu uçucu madde içeriğine dikkat edilmesi vurgulanmıştır. Uçucu maddenin tamamının yanmaya katılması için, daha uzun serbest bölgelere veya ikincil hava beslemesine ihtiyaç duyulmaktadır [16].

Göğebakan ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada, yüksek kül ve kükürt içeriğine sahip linyitin üç farklı biyokütle (ağırlıkça %49 zeytin kalıntısı, %42 fındık kabuğu ve %41 pamuk kalıntısı) ile Orta Doğu Teknik Üniveristesi bünyesindeki 0,3 MWt gücündeki Atmosferik Kabarcıklı Akışkan Yatak test ünitesinde birlikte yakılarak kül birikim karakteristiklerinin araştırılması ve elde

edilen sonuçlar yer almaktadır. Birikim örnekleri 500 °C sıcaklığındaki hava soğutmalı probta toplanmıştır. Numuneler SEM/EDX ve XRD metoduyla analiz edilmiştir. Sonuçlar, linyitin zeytin kalıntısı, fındık kabuğu ve pamuk kalıntısıyla birlikte yakıldığında düşük birikim oranlarına sahip olduğunu göstermiştir. Birikim örneklerinde yüksek oranda silikon, kalsiyum, kükürt, demir ve alüminyum bulunmuştur ancak klora rastlanmamıştır. Tortu (birikim) içerisinde sırasıyla ana bileşen olarak kalsiyum sülfat ve ikincil bileşen olarak potasyum sülfat tespit edilmiştir. Linyitin yüksek sülfür ve aluminyum silikat içeriği alkali klorürler yerine alkali sülfatların oluşumuna sebebiyet vermiştir. Bu durum söz konusu yakıt karışımlarının düşük kirlenme eğilimine sahip olduğuna işaret ediyor olabilir [17].

Kabarcıklı akışkan yatakta, zeytin küspesi ve kömürün yanma ve birlikte yakılma sırasında baca gazındaki emisyonları ve yanma verimliliklerinin araştırıldığı Akpulat ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada, yanma deneyleri esnasında O_2, CO, SO_2 ve NO_x baca gazı konsantrasyonları ve yanma sütunu boyunca sıcaklık dağılımı ölçülmüştür. Yakıt bileşiminin, hava fazlalık oranının ve serbest bölge genleşmesinin, baca gazı emisyonları ve yanma verimliliğine olan etkilerinin araştırılması için deneyler iki kez yapılmıştır. Deney sonuçları, zeytin küspesinin yanmasının serbest bölgede daha fazla alanda gerçekleştiğini gösterirken kömürün yanmasının yanma bölgesinin alt kısımlarında gerçekleştiğini göstermiştir. Yakıt karışımındaki zeytin küspesi yüzdesi artarken CO emisyonu artmış, SO_2 ve NO_x emisyonları azalmıştır. Ek olarak, biyokütlenin yanması veya biyokütle/kömür karışımının yanması sırasında baca gazı emisyonları serbest bölge genleşmesiyle düşürülebilir denmiştir. 900 mm yerine 1900 mm lik sütun yüksekliğinde CO emisyonunda dikkate değer bir azalma ve yanma veriminde ihmal edilebilir bir artış gözlenmiştir [18].

Varol ve arkadaşlarının 2007 yılında gerçekleştirdikleri bu çalışma ile kabarcıklı akışkan yatakta zeytin küspesi ve kömürün yanma performansları ve emisyon karakteristikleri araştırılmıştır. Yanma deneyleri esnasında O_2, CO, SO_2 NO_x ve toplam hidrokarbonların (C_mH_n) baca gazı konsantrasyonları ölçülmüştür. Hava fazlalık katsayısı (k), ikincil hava enjeksiyonu gibi işletme parametreleri

değiştirilerek bu parametrelerle kirletici konsantrasyonların ve yanma verimliliğinin çeşitliliği çalışılmıştır. Yanma sütunu boyunca sıcaklık profilleri ölçülmüş, serbest bölgede daha çok hidrokarbonların yanmasına bağlı olarak kömüre nazaran zeytin küspesi için sıcaklık değerleri yüksek bulunmuştur. Zeytin küspesi için hava fazlalık katsayısının (k) 1,12-2,30 olması halinde yanma veriminin %83,6-90,1 aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan düzen ile, zeytin küspesinin yanması için NO_x ve SO_2 emisyonları açısından optimum çalışma koşullarının, hava fazlalık katsayısının 1,2 ve ikincil hava debisinin 50 L/dk olması halinde tespit edildiği belirtilmiştir [19].

Amerika Birleşik Devletleri'nde çevresel baskılar ve sağlık kaygıları nedeniyle kümes hayvanları endüstrisinin büyük bir sorunu haline gelen tavuk ve hindi gibi kümes hayvanlarının atıklarının hızlı piroliz yöntemiyle bertaraf edilmesinin ele alındığı Kim ve arkadaşlarının 2009 yılında gerçekleştirdikleri bu çalışma ile kümes atıkları odun yongasını oluştururken 450-550 °C arasında değişen sıcaklıklarda akışkan yataklı bir reaktörde tavuk ve hindi atıkları biyoyağ, biyogaz ve çara dönüştürülmesi incelenmiştir. Kümes atıklarından elde edilen biyoyağın (ağırlıkça %34-42) veriminin odundan elde edilen biyoyağa nispeten oldukça düşük (ağırlıkça %15-30) olduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça, gaz verimi ağırlıkça %32 den %61 e çıkmıştır ve çar veriminin reaksiyon koşullarına ve yaşa bağlı olarak ağırlıkça %22 ile %45 arasında olduğu tespit edilmiştir. Yatak materyali olan odun yongasının üst ısıl değerinin 24 Mj/kg iken kümes atığından elde edilen biyoyağın yüksek ısıtma değerinin 26-29 Mj/kg aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Biyoyağın dinamik viskositesi 60 °C de 0,01 ile 27,9 aralığında değişim göstermiş ve bu değerler kesme hızının artmasıyla düşüş göstermiştir [20].

Yaman ve arkadaşları 2009 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışma ile düşük kaliteli Türk linyiti ile ayçiçeği kabuğunun izotermal olmayan termogravimetrik analiz metoduyla birlikte yanmasını araştırmıştır. Bu amaçla, Yozgat-Sorgun, Erzurum-Askale, Tunçbilek, Gediz ve Afşin-Elbistan linyitleri seçilmiş ve bu linyitlerin yanması karışımın yanmasıyla karşılaştırılmıştır. Biyokütle ağırlıkça %10-20 si kadar linyitle karıştırılarak 40 Ml/dk kuru hava debisi altında 40 °C/dk lık ısıtma hızıyla

900 °C ye kadar ısıtılmıştır. Bu çalışma, aynı biyokütle türlerinin linyitlerin yanma verimi üzerinde farklı etkileri olabileceğini ortaya koymuştur. Erzurum-Askale linyitinin sönme sıcaklığı herhangi bir sıcaklıkta diğer linyitlerin yanma verimi bir miktar düşerken yatak karışımındaki biyokütle oranı arttıkça artmıştır. Bununla birlikte, Türk linyitiyle ayçiçeği kabuğu karışımı çok da farklı bir davranış göstermemiş ve bir yakma sisteminde birlikte yanma koşulları içerisinde uyumlu olabileceğine işaret etmiştir. Her ne kadar linyit karışımında biyokütlenin varlığı son yanmalarda azalmaya sebep olsa da atıkların enerji yönetimi için birlikte yakmanın tercih edilmesi vurgulanmıştır [21].

Biyokütlenin kazanlarda kömürün yanmasını tamamlayan çekici bir yenilenebilir enerji kaynağı olduğunun vurgulandığı Demirbaş'ın 2003 yılında yaptığı bir çalışmada %20 ye varan biyokütle karışımıyla kömürün birlikte yanması başarıyla sonuçlanmıştır. Kapsamlı uygulamalar, biyokütlenin kömürle birlikte yakılmasının kazan verimini arttırdığını, yakıt maliyetini düşürdüğünü ve NO_x ile fosil CO_2 emisyonlarını azalttığını başarıyla göstermiştir. Kömür ile birlikte yakılan her bir ton biyokütle, bir tonun üzerinde fosil CO_2 emisyonunu azaltmaktadır. Odunsu biyokütle gerçekte sülfür içermemektedir, bu sebeple SO_2 emisyonları doğru orantılı olarak azalır. Biyokütle yenilenebilir bir biyoyakıttır. Fosil yakıt yerine biyokütle kullanıldığı zaman, CO_2 emisyonunda net bir azalma görülür. Biyokütle hatrı sayılır ölçüde alkali, toprak elementleri ve klor içerebilir, sülfür bileşikleri gibi kömürden kaynaklanan diğer gaz bileşenlerle karıştırıldığında kömür yakıtlı kazanlarda farklı dizi buhar ve ince partikül birikimini teşvik edebilir [22].

Günümüzde fosil yakıtların yerine geçecek bitki kökenli materyallerin kullanımına, enerji ihtiyacına karşılık vermek, atmosferi kirletecek emisyonları azaltmak ve küresel ısınma tehditine karşı koymak için önem verildiğinin bir gerçek kabul edildiği ve asıl vurgunun kömür ile biyokütlenin birlikte yakılması üzerine yapıldığı Yılgın ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada, demineralize edilmiş linyit ve odun talaşından oluşan pelletin uçucular ve çar bakımından yanma davranışı, önceden ısıtılmış bir tüp fırın içine yerleştirilen silindirik bir potada araştırılmıştır. Sonuçlar pelletin tutuşma sıcaklığının, yanma sıcaklığıyla düştüğünü

ve linyitin demineralizasyonuna bağlı olarak azaldığını göstermiştir. Numunelerin uçucu yanma oranlarının, yanma zamanlarıyla arasında iyi bir ilişki olmadığı görülmüştür. Ancak bu ilişki kendi uçucu madde içeriği ile bağlantılı olabilir. Yanma oranının artmasıyla çar tükenme zamanları düşüş göstermiş ve numunelerin sabit karbon içerikleriyle iyi bir bağlantı kurulmuştur. Oran verilerinde sapma daha dikkate değer bulunmuştur [23].

Kirkels ve ark. 2011 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışma ile biyokütle gazlaştırmasının ümit vaat edip etmediği hususuna 30 yıllık bir genel bakış açısıyla yaklaşmıştır. Son yıllardaki biyokütle gazlaştırması, gelişmiş uygulamalarının çokluğu ve büyük potansiyeli nedeniyle umut verici bir teknoloji olarak kabul edilmiştir. Bu çalışmada, biyokütle gazlaştırmasının dünya çapındaki gelişimi, edebiyat, bilim ve teknolojiye dayanarak 30 yıllık bir bakış açısıyla ele alınmıştır. 1980 li yılların ortalarındaki ilk gelişme dönemi, kömür gazlaştırmaya duyulan ilgi ve Amerika Birleşik Devletleri'nin hakimiyeti ile temsil edilmektedir. İkinci dönem ise daha çok biyokütle gazlaştırmasıyla ilişkilidir, 1990 lı yılların ortalarında başlamış ve her ne kadar Japonya ve Çin bu alanda hızlı gelişme göstermişse de Avrupa liderliğinde gerçekleşmiştir. Bu teknoloji birkaç pazarda etkili olmuş ama büyük ölçüde Ar-Ge pazarıyla devam etmiştir. Ancak biyokütle gazlaştırması henüz pazarda yaygınca uygulanacak olgunlukta kabul edilmemektedir. Hala varyasyon aşamasındadır ve henüz baskın bir tasarıma sahip değildir. Birçok pazarda diğer teknolojilerle rekabet edememektedir. Kısa vadede bir atılımdan ziyade, kademeli bir gelişim sergilemesi daha olası görülmektedir [24].

Kolza tohumunun piroliz deneylerinin statik atmosfer altında, 500 °C lik piroliz sıcaklığında ve 40 °C/dk lık ısıtma hızında Heinze reaktöründe gerçekleştirildiği Şensöz ve arkadaşlarının 2000 yılında yaptıkları bir çalışmada, partikül boyutunun ürün verimliliğine etkisi araştırılmıştır. Kolza tohumu partikül büyüklüğü 0,224 mm ile 1,8 mm arasında değişmiştir. Kolza tohumunun piroliz yağı ve çar veriminin, büyük ölçüde deney koşullarındaki partükül boyutuna bağlı olduğu görülmüştür. Bu koşullar altında piroliz yağının karakteristiğinin standart test metodlarına dayandığı

açıklığa kavuşturulmuştur. Piroliz sonuçları kolza tohumunun potansiyel olarak sıvı hidrokarbon yakıtlar arasında önemli bir kaynak olduğunu göstermiştir [25].

Akdeniz Bölgesi'ndeki tarım ve sanayi faaliyetleri ile orman yan ürünlerinden ileri gelen biyokütle kalıntılarının incelendiği Vamvuka ve ark. yaptıkları bir çalışma, Yunan linyiti ile karıştırılarak veya tek başına kullanılan üç biyokütle örneğinin kinetik parametreleri ve başlıca buharlaşma karakteristiklerinin sonuçlarını ortaya koymuştur. Çalışma ile, zeytin çekirdeği, orman ve pamuk artıklarının termogravimetrik analiz cihazında dinamik koşullar altında pirolizi çalışılmıştır. 25-850 °C sıcaklık aralığı üzerinde numune partikül büyüklüğü ve ısıtma oranının, piroliz davranışı ve reaksiyon kinetiğine olan etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, linyit ve biyokütle karışımları ile yapılan deneyler, aynı şartlar altında daha düşük ısıtma oranıyla yapılan deneylerle ilikşkilendirilmiştir. Biyokütle örneklerinin linyite nazaran yüksek termokimyasal reaktivite gösterdiği gözlemlenmiştir. Biyokütle örneklerinin ayrışması; hemiselüloz, selüloz ve linyinin bozulmasını açıklayan üç birinci dereceden birbirinden bağımsız paralel reaksiyonla başarıyla modellenmiştir. Parçacık boyutunun, buharlaşma karakteristiği ve kinetiği üzerinde kayda değer bir etkisine rastlanmamıştır. Biyokütleler için ısıtma oranının piroliz davranışı üzerine etkisi linyite oranla daha fazla telaffuz edilmiştir. Yavaş ve hızlı ısıtma oranı testleri arasında yapılan karşılaştırma, yüksek sıcaklıklarda DTG profillerinde küçük bir yer değiştirmeye işaret etmiştir. Sonuç olarak bu çalışma ile, bu tür katı biyoyakıtların uçucu bileşiklerinin hızlı ve yüksek miktarda salınımı sebebiyle düşük ısıl değerli kömürlerin yanmasını desteklediği ortaya konulmuştur [26].

Skodras ve ark. yaptıkları bir çalışma ile, sera gazlarını azaltmak ihtiyacından yola çıkarak atıklardan malzeme ve enerji kazanımı trendinin, biyokütle ve/veya atıkların termal istifadesine yönelik artan bir ilgiye yol açtığını vurgulamıştır. Bu çalışma ile 150-250 μm partikül boyutundaki 10 adet biyokütle ve atığın, ortam basıncı altında, izotermal olmayan bir termogravimetrik analiz cihazında (TA Q600) piroliz ve yanma davranışı araştırılmıştır. Değişen ısıtma oranlarının (5, 20, 50 ve 100 °C/min) etkisi de ayrıca göz önünde bulundurulmuştur. Bağımsız paralel birinci derece reaksiyon modeli piroliz sonuçlarının kinetik analizi için detaylandırılmıştır.

Biyokütle/atık örneklerinin termal bozunması, üç ya da dört paralel reaksiyon varsayılarak biçimlendirilmiştir. Artan ısıtma hızlarında, gelişmiş piroliz oranları elde edilmiştir. Sonuç olarak toplam kütle kaybında, piroliz başlangıç sıcaklığında sistematik bir artış ile birlikte %5 ile %90/dk ya kadar maksimum piroliz oranında neredeyse doğrusal bir artışın eşlik ettiği hafif bir azalma gözlenmiştir. Öncelikle zeytin çekirdeği ve söğüt, ardından ise orman artıkları için artan yanma reaktivitesi tespit edilmiştir. Çar oksidasyonu üzerine mineral maddenin katalitik etkisinin, reaksiyon oranında azalmaya ve DTG eğrisinin 300-400 °C lik düşük sıcaklıklar arasında değişimine öncülük ettiği telaffuz edilmiştir [27].

Skreiberg ve ark. yaptıkları bir çalışma ile ahşap, kahve atığı ve kuşe kağıt gibi seçilen biyokütle yakıtları ve karışımlarının termal davranışını, termogravimetrik analiz (TGA) ve makro termobalans (makro TGA) cihazları yardımıyla incelemiştir. Birinci dereceden bağımsız paralel reaksiyonlar içeren bir kinetik model, piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlara uygulanmıştır. Piroliz oranı, ana biyokütle bileşenlerinin toplamı yani selüloz, yarı selüloz ve linyin olarak kabul edilmiştir. Ayrıca aynı yakıtların termal davranışı, TGA'da yanma koşullarında tutuşma davranışını da içerecek şekilde araştırılmıştır. Termogravimetrik analiz, her bir yakıtın piroliz ve yanma karakteristiklerinin yapılarında bulunan ana bileşenlere (selüloz, yarı selüloz ve linyin) bağlı olduğunu göstermiştir. Seçilen yakıt karışımlarının piroliz ve yanma davranışları ile makro-TGA deneyleriyle elde edilen gaz bileşimi analizleri, tek yakıtlara dayalı sırasıyla nicel ve nitel özetleyici davranışı simgelemiştir [40].

Bireysel atık bileşenlerinin ve atık karışımlarının piroliz özelliklerinin araştırılması amacıyla termogravimetrik analizin (TGA) uygulandığı bu çalışmada Heikkinen ve ark., ölçülen kütle kaybı karakteristiklerine gore tek atık bileşenlerini organik, selülozik ve plastik materyaller olmak üzere üçe ayırmıştır. Bilinmeyen atık karışım miktarının hesaplanabilmesi amacıyla, karışımın termal bozunma eğrisi tek bileşenlerin katkılarının toplamı olarak kabul edilmiştir. Söz konusu varsayımın, selülozik, polimer ve gerçek atık karışımları için geçerli olup olmadığı araştırılmıştır.

Bu çalışma ile toplam tartım metodunun, karışım bileşeni için bir gösterge sayılabileceği ispatlanmıştır [41].

Grønli ve ark. yaptıkları bu çalışma ile, beş farklı termogravimetrik analiz cihazı erişimi olan sekiz Avrupa laboratuvarında Avicel PH-105 selülozun 5 ve 40 °C/dk lık pirolizi incelenmiştir. Laboratuvarlar arasında tepe sıcaklığı üzerinde anlaşmaya varılarak 5 °C/dk da kütle kaybının maksimum oranı olumlu değerlendirilmiştir. Kalan çar miktarı üzerinde daha az anlaşma sağlanmıştır. 40 °C/dk lık ısıtma oranında tepe sıcaklığı ölçümü ve çar verimi ile ilgili dağılımın arttığı görülmüştür. Her kütle kaybı eğrisi, geri dönüşü olmayan ve birinci dereceden yüksek (244 kJ/mol) görünür aktivasyon enerjisi (E) temeline dayanan bir kinetik model ile saptanmıştır. Aktivasyon enerjisindeki değerlerin çeşitliliğin (E) ve üstelöncesi değişmezin (A), farklı ısıtma oranları ve çeşitli enstrümanlar arasındaki termal gecikmeden kaynaklanacağına atıf yapılmıştır. 5 °C/dk'da dairesel denetim verilerinde iyi bir sonuç sağlayan kinetik parametreler ve verileri içeren bir rapor oluşturulmuştur. Bu çalışma ile biyokütle pirolizinde termogravimetri yöntemiyle gelecekte yapılacak çalışmalarda 5 °C/dk'lık ısıtma oranında Avicel PH-105 selülozun analizinin çalışılması ve kütle kayıp eğrilerinden elde edilecek sonuçların bu çalışmada sunulan eğrilerle karşılaştırmalarının yapılması tavsiye edilmiştir [42].

Yüksek kükürt içerikli kömür ve farklı biyokütle atıkları karışımlarının piroliz davranışlarının araştırıldığı Cordero ve ark. bu çalışmasında, geliştirilmiş katı yakıt eldesinde bu yolun iyi bir yöntem olabileceği üzerinde durulmuştur. Deneyler, 600 °C de termogravimetrik laboratuar sistemi ve pilot ölçekli mobil yatak yüzeiynde gerçekleştirilmiştir. Kömür-biyokütle karışımlarından kaynaklanan kül içerikli yanma deneylerinden elde edilen sonuçlar kükürt giderme aşamalarını dikkate değer ölçüde geliştirmiştir. Bu nedenle, biyokütle atıklar ile yüksek kükürtlü kömür karışımlarının, pirolizi çevresel açıdan kabul edilebilir S içeriği ile yüksek ısıl değerler yaratarak geliştirilmiş katı yakıt elde etmek için potansiyel bir yol sağlayacağı vurgulanmıştır [43].

3. BİYOKÜTLEDEN ENERJİ ÜRETİMİ

Biyokütle, dünyada dördüncü en büyük enerji kaynağını oluşturması yönüyle önemli bir enerji kaynağıdır. Sahip olduğu büyük potansiyeli, farklı sosyal ve ekonomik faydaları nedeniyle gelecekte en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından birisinin biyokütle olduğu düşünülmektedir. Biyokütle doğrudan ısınma ve elektrik amacıyla kullanılabilmekte, katı, gaz ve likit yakıta çevrilebilmektedir. Endüstri, tarım ve orman atıkları biyokütle olarak kullanılabilmekte, buna ek olarak ağaç ve şeker kamışı gibi enerji üreten bitkiler yalnızca enerjiye dönüştürülerek kullanılmak amacıyla üretilmektedir [28].

Biyokütleden enerji üretim yollarının incelenmesi öncesinde çalışmamızın kapsamını oluşturan biyokütle kavramının derinlemesine irdelenmesi faydalı değerlendirilmiştir.

3.1. Biyokütle

Biyokütle tanımı değişik şekillerde karşımıza çıkmaktadır. Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olan biyokütle, yeşil bitkilerin fotosentez vasıtasıyla güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucunda ortaya çıkan biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynaklarıdır. Bir türe veya çeşitli türlerden oluşan bir topluma ait yaşayan organizmaların belli bir zamanda sahip olduğu toplam kütle olarak da tanımlanabilir.

Biyokütle, 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal atıklar, gıda endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren, biyolojik kökenli fosil olmayan tüm organik madde kitlesini ifade etmektedir [29].

Biyokütleyi aynı zamanda organik karbon olarak kabul etmek de mümkündür.

Dünya genelinde son yıllarda yaşanan hızlı sanayileşme, nüfus artışı, kentleşme ve yaşam düzeyinin yükselmesi gibi etkenler, özellikle fosil kaynaklı enerji tüketimini artırmış ve önemli oranda çevre kirliliğine yol açmıştır. Nitekim dünyada enerji tüketimi 1900'lü yılların başlarında 2×1018 J iken 1998 yılında 17 kat artarak 3,4×1020 J değerine ulaşmıştır. Bütün bunların sonucu olarak, gerek bu enerji açığını karşılamak gerekse çevre kirliliğini azaltmak için yenilenebilir enerji kaynaklarına (jeotermal, güneş, rüzgar, tarımsal, dalga, hidrolik, biyokütle) yönelim artmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemli türlerinden biri olarak görülen biyokütle enerji kaynakları; kaynağa yönelik üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi, her ölçekte enerji verimi için uygun olması, çevre ile dost olması, sürdürülebilir enerji üretimini ve çevre yönetimini sağlaması ve kalkınmayı hedefleyen özellikleri ile tüm dünyada geniş bir uygulama alanı bulmuştur [30].

Bitkilerin fotosentezi sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli şekillerde kullanılabilen enerjinin kaynağı güneştir. Güneş enerjisinin biyokütle biçimindeki depolanmış enerjiye dönüşümü, insan yaşamı için esastır. Fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan organik maddeler sentezlenirken tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijen de atmosfere verilir. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha once bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, karbondioksit salınımı açısından korunmuş olacaktır [31].

Yenilenebilir ve yerli imkanlarla elde edilen enerji kaynaklarından olan biyokütle, biyolojik kaynaklardan gelen tüm enerji kaynaklarını içerir. Biyokütleye örnek olarak ağaçları, mısır, buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkileri, otları, yosunları, özel olarak yetiştirilen nişastalı-şekerli-yağlı bitkileri, denizlerdeki algleri, evlerden ve sanayiden atılan meyve sebze artıkları (posa, kabuk, çekirdek) gibi tüm organik çöpleri, hayvan dışkılarını, gübre ve gıda sanayi atıkları ve çeşitli tarımsal proseslerden birçok yan ürünleri saymak mümkündür [31].

Biyokütle, tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeni ile uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir [31].

3.2. Biyokütle Enerjisi

Dünyanın çoğalan nüfusu ve sanayileşmesiyle giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek kaynaklardan belki de en önemlisi biyokütle enerjisidir. Bitki yetiştirilmesi, güneş var olduğu süre süreceği için, biyokütle tükenmez bir enerji kaynağıdır [31].

Biyokütle enerji kaynakları, kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil kökeni alışılagelmiş enerji kaynaklarından farklı bazı özellikler taşımaktadır. Biyokütle kaynakları genellikle homojen olmayan bir yapıda, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunluklu, düşük ısıl değerlidir, bu özellikler yakıt kalitesine olumsuz etki etmektedir. Biyokütlenin olumsuz özellikleri fiziksel süreçler ve dönüşüm süreçleri ile ortadan kaldırılabilmektedir. Biyokütleden fiziksel süreçler (boyut küçültme-kırma ve öğütme, kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve biriketleme) ve dönüşüm süreçleri (biyokimyasal ve termokimyasal) süreçler ile yakıt elde dilmektedir [29].

Biyokütle enerjisinin hemen hemen her yerde yetiştirilebilme, üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi, her ölçekte enerji üretimi için uygunluk, düşük ışık şiddetlerinin yeterliği, depolanabilirliği, 5-35 °C arasındaki sıcaklıkların yeterliliği, sosyoekonomik gelişmelerde önemli olması, çevre kirliliği oluşturmaması (NO_x ve SO_2 salınımlarının çok düşük olması), diğer enerji kaynaklarına göre sera etkisi oluşumuna daha az sebep olması, atmosferde CO_2 dengesinin sağlanması ve asit yağmurlarına yol açmaması gibi ve özellikleriyle de diğer enerji türlerine göre ön plana çıkmaktadır [29].

3.3. Türkiye'de Biyokütle Enerjisi

Günümüzde biyokütle enerjisini klasik ve modern olarak iki sınıfa ayırmak olanaklıdır. Ağaç kesiminden elde edilen odun ve hayvan atıklarından oluşan tezeğin basit şekilde yakılması klasik biyokütle enerjisi olarak tanımlanırken, enerji bitkileri, enerji ormanları ve ağaç endüstrisi atıklarından elde edilen bio-dizel, etanol gibi çeşitli yakıtlar, modern biyokütle enerjisinin kaynağı olarak tanımlanır [31].

Biyokütle enerjisi Türkiye'de klasik yönteme dayanılarak, daha çok ticari olmayan yakıt biçiminde kullanılmakta ve yerli enerji üretiminin dörtte birini karşılamaktadır [31].

Enerji ve Tabi Kaynaklar Bakanlığı, odun ile hayvan ve bitki atıklarını kullanan klasik biyokütle enerji üretiminin 2020 yılında 7 530 Btep olmasını planlamıştır. 2000 yılında 17 Btep ile başlayan modern biyokütle üretimi ise hiç öngörülmemiştir. Oysa ticari olmayan klasik biyokütle enerji üretiminin giderek azaltılması ve modern biyokütle enerji üretimine başlanarak bu üretimin arttırılması gerekir [31].

Türkiye ormanlarında her yıl odun üretimi sonrası ortaya çıkan yaklaşık 7 milyon m^3 kadar ağaç atıklarının ve tarım arazilerinde üretim sonrası oluşan 50-60 milyon ton bitki sapı ve atıklarının kurulacak biyokütle santrallerinde yakılarak elektrik ve ısı enerjisi üretiminde değerlendirilmesi ile ülkemizde biyokütle ve atıklarından enerji üreten ülkeler gibi biyoenerjiden yararlanmayı gerçekleştirecektir. Bu nedenle en kısa zamanda ülke çapında modern enerji ormanları ve biyokütle santrallerinin kurulması ile ülkemiz enerji açığının azaltılmasında büyük katkı sağlanacaktır [32].

Türkiye'de enerji yatırımlarını teşvik etmeyi amaçlayan ''Yenilenebilir Enerji Kaynakları (YEK) Yasa Tasarısı'' kabul edilerek 2011 yılında yürürlüğe girmiştir. Bu yasa ile yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde en büyük fiyat garantisi biyokütleye verilmiştir. Biyokütleden üretilecek elektrik için kWh başına ilk 10 yıl 13,3 cent-dolar lık bir devlet alım garantisinin sağlanması ile özel sektör tarafından

kurulacak birleşik biyokütle ısı ve güç santralleri sayısında yurt genelinde özlenen patlama gerçekleşebilecektir [33].

3.4. Enerji Ormancılığına Genel Bakış ve Türkiye'de Enerji Ormancılığı

Biyokütle kaynaklarından sağlanan enerji biyokütle enerjisi olarak tanımlanmakta ve biyokütle enerji kaynaklarının esasını enerji ormancılığı oluşturmaktadır [28].

Petrol krizini takip eden 1970'li yıllardan itibaren kavak ve söğüt gibi hızla büyüyen yapraklı türlerin sık bir şekilde (<20 000 ağaç/ha) enerji üretimi amacıyla, ormancılıktan daha çok tarım uygulamasına benzer bir şekilde yoğun kültür metotları ile biyokütle üretimi amacıyla enerji ormancılığına bir yönelme olmuştur. Böylece petrol, kömür ve doğalgaz gibi yenilenemeyen enerji kaynakları yerine, yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Avrupa'da enerji ormancılığı daha çok tarım alanlarında, tarım dışı üretim yapmak amacıyla uygulanmaktadır. Özellikle vejetatif olarak üretilebilen türlerin enerji kaynağı sağlamak amacıyla biyokütle üretimi için kullanılması son yıllarda dünyada daha da yaygınlaşmıştır [28].

Enerji ormanları ile ilgili çalışmalar ülkemizde IV. Beş Yıllık Kalkınma Planı'nda yer alan bir ilke ile başlatılmış ve geliştirilerek bugüne ulaşılmıştır. Yapılan envanter çalışmalarında ülkemizde enerji ormanı tesis edilmeye uygun yaklaşık 5 milyon hektar orman alanının olduğu saptanmıştır. Bunun 2,6 milyon hektarı kesim düzenine bağlanmış verimli orman, kalan 2,4 milyon hektarı ise bozuk orman durumundadır. Orman Genel Müdürlüğü (OGM), 1978 yılında ilk kez 5 030 hektar alanda enerji ormanı kurulmasından 2008 yılına kadar toplam 562,513 hektar enerji ormanı tesis etmiştir [33].

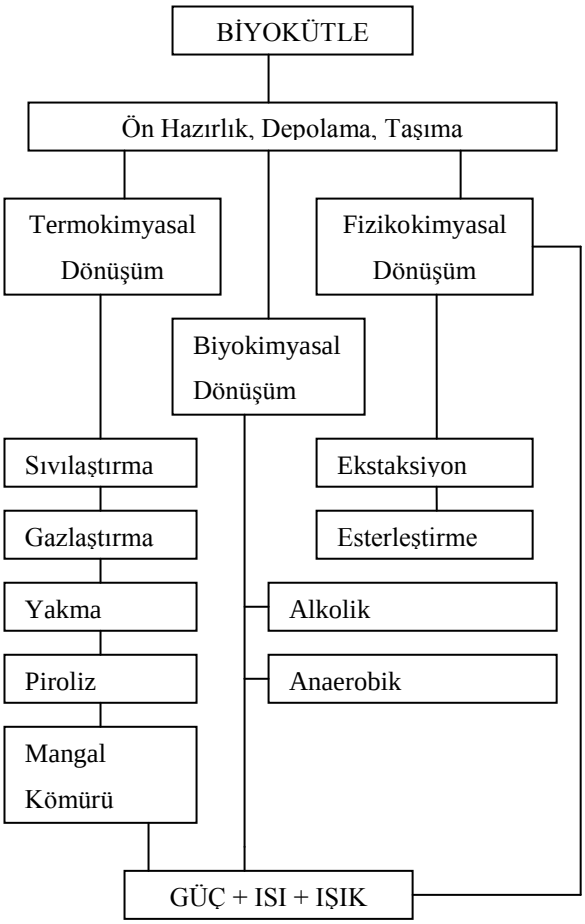
Türkiye'de enerji ormancılığı yönünden ekonomik değeri yüksek ve hızlı büyüyen yerli ağaç türleri arasında akkavak, titrek kavak, kızılağaç, kızılçam, meşe, dişbudak, fıstık çamı, karaçam, sedir ve servi ağaçlarını saymak olanaklıdır. Türkiye ortamında yetişecek yabancı kökenli ağaçlar arasında okaliptüs, papulus euramericana, pinus

pinaster, acacia cynophilla gibi türleri saymak olanaklıdır. Burada kavak, söğüt gibi oldukça fazla su isteyen ağaçların yanı sıra, oldukça kurak alanlarda yetişebilecek ağaçlara da önem verilmesi gerekmektedir [31].

3.5. Biyokütleden Enerji Eldesi

Biyokütle materyalinin ağırlık yüzdesi olarak yaklaşık %40 C; 6,7 H; 53,3 O; 0,3-3,8 N ve 0,1-0,9 S içerdiği, yanma ürünlerinin bileşiminin kompozisyon farkı yanında yanma şekline göre farklı olduğunu gözlemlenmiştir. Sıcak ve kuru yanmada O2 tüketimi ve CO_2 çıkışı yüksek, CO, CH_4 ve HC çıkışı az olmaktadır. Alevlenmede tam yakmaya yaklaşılmakta, alevsiz yanmada ise CO_2 oranı azalmasıyla diğerlerinin artışı gözlenmektedir. Öte yandan biyokütlenin tam yanması halinde yalnız CO_2 ve su buharı çıkışı olmaktadır ve bu ideal duruma yaklaşan sistem tasarımı mümkündür [34].

Biyokütle ve diğer organik atıkların enerji amaçlı kullanılması için çeşitli dönüşüm yöntemleri kullanılmaktadır. Ön işlemden geçirilmiş atıkların elektrik, ısı ve ışık ihtiyacı olarak kullanılması durumunda uygulanan teknolojiler başlıca üç grupta toplanır. Bunlar, termokimyasal dönüşüm, fizikokimyasal dönüşüm ve biyokimyasal dönüşümdür. Günümüzde enerji amaçlı kullanılan atıkların büyük bir kısmı termokimyasal yöntemle ısı ve elektriğe dönüştürülmektedir. Şekil-3.1‘de çeşitli dönüşüm yöntemleri verilmiştir [35].



Şekil 3.1. Biyokütle dönüşüm yöntemleri [35]

Organik madde ve sudan meydana gelen bir biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde kullanılan teknoloji, basit ve çabuk uygulanabilir olması, enerjinin az masrafla dönüştürülmesi, ekonomik olması, yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, doğadaki mevcut olan dengeyi bozmaması, su, hava ve çevre kirliliğine yol açmaması gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir [35].

Biyokütle kaynaklarından enerji üretme amacıyla kullanılan çevrim teknikleri ve bu teknikler sonucu elde edilen yakıtlar ile uygulama alanları Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Biyokütle kaynaklarında kullanılan çevrim teknikleri, elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları [36].

BİYOKÜTLE	ÇEVRİM YÖNTEMLERİ	YAKITLAR	UYGULAMA ALANLARI
Orman Atıkları	Havasız Çürütme	Biyogaz	Elektrik Üretimi
Tarım Atıkları	Piroliz	Etanol	Isınma
Enerji Bitkileri	Doğrudan Yakma	Hidrojen	Su Isıtma
Hayvansal Atıklar	Fermantasyon	Metan	Otomobiller
Organik Çöpler	Gazlaştırma	Metanol	Uçaklar
Algler	Hidroliz	Sentetik Yağ	Roketler
Enerji Ormanları	Biyofotoliz	Dizel	Ürün Kurutma

Teknolojide biyokütlenin en uygun şekilde kullanılabilmesi için onun bazı özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bunlar; nem oranı (% olarak su miktarı), karbon/nitrojen oranı (C/N), kimyasal ve fiziksel özellikleridir. Enerji dönüşümünde kullanılacak biyokütleler için bu değerlerin bilinmesi son derece önemli olmaktadır. İçinde %35'ten daha fazla su ihtiva eden biyokütle termokimyasal dönüşüm sonucu elektrik üretmek için uygun değildir. Biyokütle içerisinde yüksek oranda şeker bulunuyorsa bu ürün alkol fermantasyonu ve anaerobik fermantasyon için uygundur. Nem oranının yanında parça boyutu da uygun dönüşüm sisteminin seçiminde önemli bir parametredir [35].

Biyokütlenin çevrim teknolojileri aşağıdaki gibidir.

3.5.1. Doğrudan yakma

Biyokütlenin doğrudan yakılarak enerji üretilmesi, bilinen en eski yöntem olmasına karşın, son yıllarda verimi yükseltmek için yeni yakma sistemleri geliştirilmektedir. Özellikle biyokütle ile çalışan termik santral yapımında akışkan yataklı sistemler alışılagelmiş yakma sistemlerinin yerlerini almaktadır. Hemen her türlü biyokütle

kaynağını doğrudan yakmak olanaklıdır. Ancak, nem oranı yükseldikçe elde edilen ısıl değer azdır [37].

Yakma, biyokütle içindeki yanabilir maddelerin oksijenle hızlı kimyasal tepkimesi olarak tanımlanır. Örneğin mısır, ayçiçeği sapları gibi tarım atıkları içindeki yanabilir maddeler, karbon, hidrojen ve potasyum gibi bazı metalik elementlerdir. Kimyasal tepkime sonucu çevredeki havanın oksijeni tüketilmekte ve ısı ile birlikte ortaya karbondioksit, su buharı, ve bazı metal oksitler çıkmaktadır [35].

Atığı yakma ile parçalama uzun yıllardan beri yapılmaktadır. Günümüzde yakma ile atık bertarafı birçok ülkede yaygın olarak kullanılmaktadır. Daha modern bir uygulamad oksijenli yakma/insinerasyon atıktan enerji denilen (W_tE) enerji geri kazanımının bir kombinasyonudur. Aslında, birçok insineratör bir çeşit enerji geri kazanımını bünyesinde barındırır ve sadece elektrik üretimi durumunda, genelde %20'yi geçen verim (yakıtın alçak kalorifik değerine gore) ve bazı özel durumlarda %25'ten fazla verim elde edilmiştir [38].

İnsinerasyon teknolojileri atığın ön işlem gereksinimine göre ikiye ayrılabilir. Kütlesel yakma çok az ön işleme ihtiyaç duysa da, yanma ısısını hapseden yanmayan materyallerden dolayı düşük verime sahiptir. Diğer taraftan, akışkan yataklı yanma fırını veya döner tambur fırın kullanan tesislerde, önemli miktarda ön işleme ihtiyaç vardır. Ancak, ön işlem tesisin işletme maliyetine ek bir yük getirir. Ön işlemin ardından ikinci basamak yanmadır. Yanma; oksijen varlığında 850 °C'nin üzerinde ısı uygulanarak, atığın CO_2, H_2O ve %30'luk bir kısmının da metal, taş gibi hiç yanmayan katı halde kalan ve taban külü olarak bilinen malzemelere dönüşmesidir [38].

Kütlesel yakmanın temel basamakları şunlardır; ızgara üzerinde birincil yanma; ikincil yanma odasında ek gaz fazı yanması; ileride buhar turbo-jeneratörlerinde elektrik üretmek için kullanılacak olan buharın eşanjör ile üretimi için sıcak yanma gazlarında biriken enerjinin ekstraksiyonu; çıkan gazların hava kirlilik kontrol sisteminde (APC) temizlenmesi, aynı zamanda çıkış gazı işlemi (FGT) olarak da

bilinir, yüksek baca ile çıkış gazlarının atmosfer çıkışı ve diğer taraftan, kütlesel olamayan ön işleme dayalı yakma düşünüldüğünde, akışkan yataklı yanma fırınında (FCB) atık, dönen sıcak partiküller (kum gibi) içinde askıda kalırken; döner tambur fırında ise ergimesi zor hatlanmış çelik silindir fırın hem yatay plaka üzerinde boyuna dönebilen hem de fırının orta noktası boyunca salınabilen yatay eksen boyunca dönebilir [38].

Doğrudan yakma atıktan enerjiye dönüşümde en yaygın yöntemdir. Bugün birçok atıktan enerji tesisleri doğrudan yakma sistemleridir, buhar sıcaklığı ve basıncı yükseldikçe tesisin verimi yükselir. Bununla beraber, bu prosesin ileri ısıl dönüşüm proseslerine gore birçok dezavantajı vardır. Atıktan enerji yakma kazanları genelde 20-50 MW_{th} arasında iken kömür yakıtlı tesisler 100-1 500 MW_{th} arasıdır. Küçük kapasiteli tesisler düşük verim eğilimindedir; verimliliği artırıcı ilave yatırımlar küçük tesislerde kendi maliyetini karşılayamaz. Biyokütle buhar üretimi verimliliğini %40'ın üzerine artırmak için teknikler mevcut olmasına rağmen, tesis verimi günümüzde tipik olarak %20 civarındadır [38].

Bu tür tesislerin bir başka önemli dezavantajı ise emisyonlardır. Özellikle dioksin ve furan gibi baca gazlarının kontrolü ve artırımı maliyetli ve zor işlemlerdir. Yakma tesisinin sürdürülebilir bir çözüm yemsil etmediği gün geçtikçe anlaşılmaktadır. Örneğin Londra Büyükşehir Belediyesi insinerasyon/yakma teknolojisine yatırım yapmama konusunda stratejik bir karar almıştır [38].

3.5.2. Havasız çürütme

Havasız çürütme, biyokütlenin mikroorganizmalar yardımıyla oksijensiz ortamda fermantasyona uğrayarak, hemen her yerde kullanılacak bir yakıt ve değerli bir gübre haline dönüştürülmesidir. Bu yöntemle biyokütleden üretilen gaz yakıtlar arasında en iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan biyogazdır. Havasız çürütme yöntemi, çevrim işleminin veriminde kullanılan biyokütle kaynağına, sistem büyüklüğüne, pH değerine ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir [35].

Havasız çürütme biyolojik bir işlem olup, oksijensiz ortamda yaşayabilen mikroorganizmalar tarafından yapılır ve *organik madde+ bakteri+* H_2O *=* CH_4*+* CO_2*+* H_2S*+ kararlı gübre+ bakteri* olarak ifade edilir. Bu işlem ancak tümüyle oksijensiz bir ortamda gerçekleşebilir. Böyle bir ortamda işlemi yürüten iki tip bakteriden mezofilik bakteriler 35 °C, termofilik olanlar ise 54 °C dolayında bir sıcaklıkta üretim yaparlar. Termofilik bakteriler, mezofilik olanlara oranla daha yüksek hızda metan üretirler. Ancak sıcaklık değişimlerinden daha fazla etkilenirler [37].

Havasız çürütme ile gaz ve sıvı yakıt elde edilmesinde, genellikle hayvan gübresi, özel olarak yetiştirilen bazı bitkilerle tarım atıkları kullanılır. Bu yöntemle biyokütleden üretilen gaz yakıtlar arasında en iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan biyogaz olup %55-75 metan gazı ile %25-45 karbondioksit içermektedirler. Biyogazın ısıl değeri m^3 başına yaklaşık 5 200 kilokaloridir [37].

Bilindiği gibi biyokütle, mikroorganizmalar yardımıyla, oksijensiz ortamda fermantasyona uğrayarak, geride değerli bir gübre, metan gazı ve karbondioksit bırakmaktadır. Geçmişte yapılan çalışmalardan, evsel ve endüstriyel atıkların havasız çürütmeye tabi tutulması ile elde edilen gübrenin kalitesiz olduğu anlaşılmıştır. Ancak, yine bu atıkların çürütülmesinden metan gazı ve besleyiciliği daha az olan bir cins gübre elde edilmektedir. Buna karşılık, hayvan atıklarından veya bitkilerin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı havasız çürütme yönteminde biyogaz gibi hemen her yerde kullanılacak bir yakıt ve değerli bir gübre elde edilmektedir [37].

3.5.3. Fermantasyon

Fermantasyon; bazı mikroorganizmaların ürettiği enzimlerin etkisiyle organik maddenin üç temel öğesi olan karbonhidratları, proteinleri ve yağları parçalayarak, CO_2, asetik asit ve çözülebilir uçucu organik maddelere dönüştürme işlemidir [35].

Biyokütlede, bilindiği üzere değişik oranlarda, hemiselüloz ve lignin bulunmaktadır. Selüloz, enzimatik hidrolizin arkasından uygulanan kimyasal hidroliz, enzimler veya

kimyasal işlemler ile glikozla parçalanabilir. Kimyasal hidroliz şartları bazen glikozu bozabildiği için, bu işlemin son derece dikkatle yapılması gerekmektedir. Glikozun fermantasyonu ile etanol, aseton, bütanol ve ham petrol ürünlerinden elde edilen ürünlere eş değer birçok kimyasal ürün elde edilebilir. Bu kimyasal ürünler, petrolden çıkarılan kimyasal ürünler yerine kullanılabilir. Diğer bir deyişle selüloz, glikoz ve diğer birçok ürün için ucuz bir biyokütle kaynağıdır [37].

3.5.4. Biyofotoliz

Biyofotoliz, bazı mikroskobik alglerden güneş enerjisi yardımıyla hidrojen ve oksijen elde edilmesi işlemidir. Deniz suyu içindeki bu algler bir tür güneş pili gibi çalışarak deniz suyunu fotosentetik olarak ayrıştırmaktadır. Önümüzdeki yirmi yıl içinde hidrojen enerjisi teknolojisini kullanmayı planlayan Japonya'da bu konu üzerine yoğun araştırma yapılmaktadır [37].

Biyokütlenin termal olarak parçalanmasında ise üç farklı işlem uygulanır. Bu işlemler karbonlaştırma, gazlaştırma ve pirolizdir. Bu üç proses aşağıda değinildiği gibidir.

3.5.5. Karbonlaştırma

Karbonlaştırma, odun ve maden kömürü gibi organik maddelerin havasız ortamda kimyasal parçalanmaya uğramasıdır. Karbonlaştırma işlemi sonucu açığa çıkan gaz bileşenleri ile; yaklaşık olarak %50 CO_2, %35 CO, %10 CH_4 ve %5 diğer hidrokarbonlar ve H_2'dir. Odunun karbonlaştırılmasındaki sıvı ürünler ise sulu kısım ve katrandır [35].

Karbonlaştırmada; odun, turba, maden kömürü gibi organik maddeler havasız ortamda kimyasal parçalanmaya uğrarlar. Bu işlem de farklı sıcaklık bölgelerinde gerçekleşir. Yaklaşık 170 °C'a kadar suyun buharlaşması tamamlanır. 180 °C'den yüksek sıcaklıklarda odun polimerlerinin parçalanma tepkimeleri açığa çıkmaya başlar. 200-350 °C sıcaklıklar arasında egzotermik boşalma reaksiyonları meydana

gelerek metanol, asetik asit, katran, CO ve su açığa çıkar. 350 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ek katran ürünleri oluşur. 500 °C'dan daha yüksek sıcaklıklarda çatlama süreci ve dehidrasyon tepkimeleri oluşur. Odun tipine ve karbonlaştırma işleminin son sıcaklığına bağlı olarak elde edilen odun kömürü kuru odunun yaklaşık %28-38'i arasında değişir. Odun kömürünün kalori değeri ise 30 kJ/kg'dır. Karbonlaşma işlemi sonucu açığa çıkan gaz bileşenleri ise yaklaşık olarak %50 CO_2, %35 CO, %10 CH_4 ve %5 diğer hidrokarbonlar ve H_2'dir. Gaz karışımının yaklaşık kalori değeri 8,9 MJ/m^3'tür. Odunun karbonlaştırılmasındaki sıvı ürünler ise sulu kısım ve katrandır [39].

3.5.6. Gazlaştırma

Organik maddelerin gazlaştırılmasında yaklaşık 500 °C sıcaklığa kadar olan süreç piroliz safhası olup burada; karbon, gazlar (kalorifik değeri 20 MJ/m^3'e kadar çıkabilir) ve katran elde edilir. Isıtma 1 000 °C'a kadar çıkıldığında karbon da su buharıyla tepkimeye girerek CO ve H_2 üretilir. Ham maddedeki değişken oksijen oranına bağlı olarak gazifikasyon işlemi için ilave oksijen girdisi gerekmeyebilir. Gazifikasyonda önemli olan biyoktülenin nem oranının %30'u geçmemesidir. Nem oranı arttıkça gazın kalorifik değeri düşmektedir. Ayrıca hacimsel olarak yanabilir gaz olan CO miktarı düşerken CO_2 miktarı da artmaktadır [39].

Bitkisel atıklar yakılırsa kısmi yanmada kalori değeri 4 500-6 000 KJ/m^3 olan gaz üretilir. Gazlaştırıcının içindeki kor halinde bulunan maddeye su buharı püskürtülürse su gazı elde edilir. Bu gazın kalorifik değeri 10 MJ/m^3'tür. Bu gaz CO ve H_2'den oluşur. Birbiri cinsinden tanımlanırsa 2,5-3 kg odun 1 litre petrolün yerine, 3-3,5 kg odun ise 1 litre dizel yakıtın yerine geçer. Kömür ve biyokütlenin gazlaştırılması çok eski zamandan beri bilinen bir teknolojidir. İşlem sonucu elde edilen yanabilir gaz karışımı, benzin ve dizel yakıtı gibi içten yanmalı motorlarda kullanılabilir. Biyokütleden üretilen bu gaz, benzin ve motorin ile karşılaştırıldığında ucuz ve güvenilir bir yakıt olduğu görülmesine karşılık uzun bir süre motorlarda kullanılmamıştır. Ancak benzinin bulunmadığı dönemlerde ve özellikle de II. Dünya savaşında yoğun bir şekilde kullanılmıştır. Burada daha az kullanılmasındaki en

önemli faktör; petrol ürünlerine göre üretimi ve depolanmasının daha zahmetli olması, gaz üretim sistemlerinin çalıştırılması için farklı üniteler gerektirmesidir. Gazlaştırıcı bir sistem başlıca; bir gazlaştırıcı ünite, temizleme sistemi ve enerji dönüşüm sisteminden (yakma veya içten yanmalı motor) oluşur. Burada en önemli problem gaz üretmek değildir. Üretilen gazın içten yanmalı motorların kullanabileceği şekilde fiziksel ve kimyasal özelliklerini sağlamaktır. Benzin ve dizel motorlarının ihtiyacı olan petrol kökenli yakıt bir depodan sıvı halde emilir. Bu yakıtlar homojen olup bileşenleri zamanla değişmez. Bu nedenle bu motorlarda yakılmasında ve sistemin çalıştırılmasında bir problem oluşturmaz. Gazlaştırıcıda üretilen yanabilir gazlarda homojen bir karışım yoktur ve zamana bağlı olarak da gazın fiziksel ve kimyasal özellikleri (bileşimi, enerji miktarı, kirliliği) değişebilir. Gazlaştırıcıda ile içten yanmalı makina arasında bir depolama tankı yoktur. Üretilen gaz motorda yakılmadan önce çok iyi temizlenmelidir. Son zamanlarda bu gazlar başarılı bir şekilde motor uygulamalarında kullanılmaktadır. Özel bir motor tasarımı yapılmadan motor üzerinde yapılacak küçük değişikliklerle içten yanmalı motorlarda kullanılabilmesi mümkündür [39].

Gazlaştırma karbon içeren biyokütle gibi katıların yüksek sıcaklıkta bozunması ile yanabilir gaz elde etme işlemidir. Gazlaştırmada kullanılan biyokütle kaynaklarını üç ayrı sınıfta incelemek mümkündür. Bunlar; mısır sapları, buğday, pirinç, ayçiçeği vb. bitkilerin samanları ile tarım atıkları, ceviz kabuğu, erik, kayısı çekirdekleri vb. gıda işleme sonrası oluşan atıklar ile orman ürünleri atıklarıdır [35].

Gazlaştırma karbon içeren katı veya sıvı bir malzemenin bir gazlaştırma ajanı ile yanabilir gaz ürünlere termokimyasal dönüşümüdür. Gazlaştırma prosesi biyokütlenin kurutulması ile başlar, yakıtın nemi uzaklaştırılır ve buhara dönüştürülür. Birçok biyokütle kaynağı gazlaştırmaya uygun olmasına rağmen, gazlaştırmaya uygun olması için ideal olarak hammaddenin nem içeriği %5-35 arasında olmalıdır. Kuru biyokütle daha sonra 700 °C'nin üzerine ısıtılarak gazlaştırılır. Yüksek sıcaklık biyokütlenin kimyasal yapısını değiştirir ve gazlaştırma ajanı hammaddenin farklı heterojen reaksiyonlarla hızlı bir şekilde gaza dönüşmesini sağlar. Karbonca zengin sentetik gaz CO_2, CO, H_2, CH_4, H_2O, iz miktarda ağır

karbonlar, gazlaştırma ajanındaki inert gazlar, küçük karbon granülleri, kül ve katran gibi çeşitli kirlilikler içerir. Üretilen gazlar genelde elektrik üretimi ve doğrudan ısıtma için yakıt gazı olarak kullanılmaktadır. Proses ekipmanlarının ticari olarak elde edilebilir olmasına ve kömür gazlaştırmasından elde edilen deneyime karşın, araştırmanın bir bölümü biyokütle kaynağının gazlaşıracak ısıyı sağlayan uygun gazlaştırıcının seçimine odaklanır [38].

Gazlaştırma yakma ile kıyaslandığında atık bertarafı için çevre dostu ve modern bir seçenektir çünkü singaz temizlendiği için NO_x ve SO_x gibi kirleticilerin salım miktarı daha azdır ve de yakmaya kıyasla kısıtlı oksijen miktarı sebebiyle daha düşük hacimde baca gazına sahiptir. Ayrıca, singaz daha yüksek sıcaklıklarda yandığından daha çok elektrik verimine sahiptir. Singaz, kojenerasyon tesislerinde buhar türbinleri ile elde edilen verimlerden daha yüksek bir verimde gaz türbinleri ya da motorlarında yanabilmektedir. Singaz anaerobik çürütme (biyometanizasyon) ile üretilen biyogazla karşılaştırıldığında daha yüksek kalorifik değere sahiptir ve gaz motorları ve türbinlerde daha iyi yanar. Gazlaştırma sonucu oluşan yan ürünler genellikle inert/tehlikesiz olup stabilizasyon veya yol iyileştirme malzemesi gibi kullanılabilmektedir. Girdi malzemenin %80'i singaza dönüştürülür. Geleneksel kömür yakma gazlaştırması ile karşılaştırıldığında elektrik üretiminde MW başına %50 daha az CO_2, %10 daha az NO_x ve %90 daha az SO_x emisyon avantajı sağlar [38].

Gazlaştırma, karbon içeren biyokütle gibi katıların yüksek sıcaklıkta bozunması ile yanabilir gaz elde etme işlemidir. Bu işlem sırasında denetimli bir şekilde yakıt hücresine verilen hava ile biyokütle yakılır ve çıkan ürünler arasında hidrojen, metan gibi yanabilir gazların yanı sıra CO, CO_2 ve N_2 gibi gazlar da bulunur [37].

Biyokütle gazlaştırmasının çevreye ciddi bir zararı yoktur. Biyokütle içindeki kükürt miktarı göz ardı edilebilecek kadar azdır. Ancak, bu ürün kullanılmadan önce öğütülüp küçük parçacıklara ayrıldığında, akışkan yataklı sistem içinde kullanılmaktadır. Kum ve yatağa beslenecek öğütülmüş biyokütle karışımı yanma odası içine yukarı doğru verilen hava akımı ile itilir. Hava akımı bu karışımı

kolaylıkla hareket eden bir akışkan olacak şekilde ayarlar. Biyokütle parçalarının bir kısmının yakılması ile kumun homojen bir şekilde 650 °C ile 850 °C arasında ısınması sağlanır. Bu kimyasal tepkime sonucu oluşan gaz yukarı doğru çıkarken, siklon ayrıştırıcı içinden geçilerek istenmeyen parçacıklar, katran ve diğer zararlı maddeler elenir. Elde edilen ön ürüne odun gazı, gen gaz veya jeneratör gazı adı verilir. Bu gazın birim hacmindeki ısıl değer 4 ile 11 MJ/m^3 (1 000-2 600 Kcal/m^3) arasında değişmekte olup doğal gaza göre daha az enerji verirler [37].

Gazlaştırma işleminde sabit veya oynar yatak yöntemleri ile son yıllarda daha çok kullanılan akışkan yataklı sistemler kullanılmaktadır. Akışkan yataklı sistemlerin sürekli besleme olanağı diğerlerine göre büyük üstünlük taşımaktadır. Oldukça basit sistemlerde bile çevrim verimi %85-90 dolayındadır [37].

3.5.7. Piroliz

Organik maddeler oksijensiz ortamda ısıtılırsa ortaya çıkan termal parçalanma sürecine piroliz adı verilir. Oksijensiz ortamda 500-600 °C'a kadar yapılan ısıtmada; gaz bileşenleri, uçucu yoğuşabilir maddeler, mangal kömürü ve kül açığa çıkar. Yüksek sıcaklığa çıkıldığında ise gaz bileşenleri ve odun gazı açığa çıkar. Piroliz süreci şu şekilde gerçekleşmektedir: Oksijensiz ortamda karmaşık organik moleküller 400-600 °C sıcaklık bölgesinde parçalanarak yanabilir, yanamaz gazlar, katran ve zift açığa çıkar. Odunun pirolizi 4 karakteristik bölgeye ayrılmaktadır. Birinci bölge 200 °C'a kadar olan sıcaklık bölgesi olup burada su, CO_2, formik asit ve asetik asit açığa çıkar. İkinci bölge 200-280 °C sıcaklık bölgesi olup su buharı, formik asit, asetik asit, bir miktar CO ve glikosal açığa çıkar, reaksiyon hala endotermik olup gazların büyük bir kısmı yanamaz niteliktedir. Üçüncü bölge 280-500 °C arasında olup yoğun bir egzotermik reaksiyon başlar. 280-400 °C arasında yaklaşık 880 kJ/kg ısı açığa çıkar. Yanabilir gazlar her şeyden önce CO ve CH_4 olup formaldehit, formik ve asetik asit, metanol ve sonraki aşamada bir miktar H_2 açığa çıkar. Küçük katran damlacıkları gaz akımıyla nakledilir. Dördüncü bölge 500 °C'nin üstü olup burada reaksiyonlar yoğun bir şekilde devam eder. Yüksek düzeyde

yanabilir maddeler, CO, H_2, metanol ve aseton oluşur. Karbonla su buharının temasından CO ve H_2 elde edilir [39].

Piroliz gazlaştırmadan farklı olarak organik maddelerin tamamen oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıklarda (300-700 °C) bozunmasıdır. Prosesin ürünleri; H_2, CH_4, CO, CO_2 ve diğer gazları içeren gaz (singaz), katran ve çeşitli yağları içeren sıvı ve/veya kömür granülü, karbon ve diğer inert materyalleri içeren katı fazlardan oluşur. Piroliz bir yakıtı diğerine dönüştürmede bilinen en eski metodur (örneğin karbonizasyon ile kömür granülü üretimi). Ürün olarak elde edilen piroliz yağı genellikle ham petrolün yarısına eş bir enerji miktarına sahiptir ve ısı-güç üretiminde petrolün yerine kullanılabilir. Petrol gibi, pirolitik veya "biyo-yağ" da kolaylıkla taşınabilir ve arıtılarak pek çok farklı ürüne dönüştürülebilir. Son zamanlarda, katı biyokütleye kıyasla enerji miktarı daha fazla olan ve kontrolü daha kolay olan biyo-yağ üretimine ilgi artmıştır [38].

İstenilen son ürünün çeşidine bağlı olarak (katı, sıvı veya gaz) piroliz yavaş veya hızlı olarak gerçekleştirilebilir. Yavaş piroliz olarak bilinen geleneksel proses, tahtayı kömür granülüne dönüştürse bile uçucu bileşenin taşıdığı enerjiyi boşa harcar. Hızlı piroliz prosesinde hammadde, oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak gaz karışımı, kömür granülü veya biyo-sıvıya dönüştürülür. Piroliz gazının kalorifik değeri kullanılan hammaddeye bağlı olarak 10-20 MJ/m^3 arasında değişir, örneğin doğal gazın %25-50'si kadar kalorifik değerde (eğer plastik hammaddeden elde edilirse C_v değeri 18-20 MJ/m^3 arasındadır. Piroliz prosesinin sıcaklıkları, düşük sıcaklıklı piroliz için 400-500 °C ve yüksek sıcaklıklı piroliz için 850-1 000 °C arasındadır [38].

Piroliz ürünleri elektrik, ısı ve diğer yan ürünlere kolayca dönüştürülebilir. Isı pazarının potansiyeli yüksek olmasına rağmen fosil yakıtlarla yarışabilmesi açısından maliyete bağlılığı daha fazladır. Tanımlanan şartnamelere bağlı olarak biyo-yağ, hafif fuel-oil ve ağır fuel-oil olarak kullanılabilir. Piroliz gazı, jeneratörlere bağlı olan gaz türbinlerinde veya gaz motorlarında yakılarak elektrik üretimi için kullanılabilir. Elektrik enerjisi yüksek değeri, dağıtım kolaylığı ve ulusal ve

uluslararası Pazar standartlarına adaptasyonu açısından çekici bir üründür. Kojenerasyon (birleşik ısı güç) tesisleri ile daha verimli ve iç çevrim oranı yüksek yatırımlar gerçekleştirilebilmektedir. Gerekli performans garantilerini sağlayabilmek açısından motorların ve türbinlerin geliştirilmeye ihtiyacı vardır. Buna ek olarak, piroliz ürünleri diğer bir yakıt formu olan hidrojene de dönüştürülebilir. Bu ürün katalitik buhar reformasyonu arkasından sıvı-gaz yer değiştirme reaksiyonları kullanılarak hidrojen verimini arttırmak amacıyla hidrojen üretiminde kullanılabilir [38].

Hızlı piroliz; yüksek sıcaklıklar, yüksek ısıtma hızı ve kısa gaz muamele süresine ihtiyaç duyan bir termal bozunma prosesi olduğu için belirtilen parametreler singaz ve katı artığın kompozisyonun belirlenmesinde önemli rol oynar. Öyle ki günümüzde yapılan pek çok araştırma doğru reaktör tipinin, ısıtma hızının ve kullanılacak olan biyokütlenin çeşidini belirlemek üzerine odaklanmıştır. Reaktör konfigürasyonu ve işletme parametreleri, başlangıçtaki kuru biyokütleden %85'lere ulaşan verimlerde gaz elde edebilmek üzere optimize edilmiştir [38].

Piroliz, biyokütleden gaz elde etmek için kullanılan en eski ve basit bir yöntem olup oksijensiz ortamda odunun 900 °C'ye kadar ısıtılması ile oluşan kimyasal ve fiziksel olaylar dizisi olarak tanımlanır. Piroliz sonucu, gazlar, katran, organik bileşikler, su ve odun kömürü gibi maddeler elde edilir. Isıl değerleri yüksek metan ve hidrojen, elde edilen gazlar arasında yer alırken, oluşan organik maddelerle petrolden çıkarılanlara benzer olarak petro-kimyasal adı verilir. Biyokütleyi çeşitli yakıtlara çevirmek için kullanılan en iyi yöntemlerden biridir [37].

3.6. Termal Bertaraf Teknolojilerinin Anahtar Parametreler Açısından Kıyaslanması

3.6.1. Etkinlik

Yakma prosesi sonucu çıkan ısı enerjisi ile üretilen buhar, buhar türbinleri ile elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Bu yüzden üretilecek enerjinin ticari değeri, diğer yakıt kaynaklarından üretilecek olan elektrik ve ısıyla sınırlıdır. Böylelikle yakma

fırınlarıyla kombine edilmiş olan buhar türbinlerinin potansiyel net elektirk üretme verimi %14-27 arasında olup buhar türbininden elektrik üretme verimi %10-20 arasında değişen piroliz veya gazlaştırma proseslerinin üstündedir. Ancak amaç, gazlaştırma ve piroliz gibi ileri termal işlemler ile elde edilen singazının gaz motoru veya gaz türbinlerinde doğrudan yakılarak elektrik üretiminde %30'lara ulaşan verime ulaşabilmesidir [38].

Piroliz yönteminde elektrik üretiminin yanı sıra, ana proses ünitesine beslenen girdi, biyokütle enerjisini gaz formunda ortaya çıkarırken, enerjinin %15 ile %18'i katı artığın içerisinde kalmaktadır. Bu katı artık, karbon bakımından zengin kömür granülüdür ve pek çok kömüre göre daha yüksek kalorifik değere sahiptir. Son olarak, proses geniş hacimlerde, içerisinde buhar formunda yağ bulunduran, yanıcılığı yüksek sıcak gaz üretmektedir. Bu sıcak gaz, geri kazanım ünitesinde soğutularak, distile ürün haline dönüştürülür. Distile edilen (damıtılan) yağlar gibi yan ürünler de enerjiye dönüştürülebilir. Birleşik ısı ve güç üretme (CHP) uygulamaları ile toplam proses verimi yaklaşık %45'e kadar ulaşabilmektedir. Ayrıca, koşullar daha çok hidrojen üretmek üzere değiştirildiğinde, singaz yüksek sıcaklıklı yakıt pillerine (örn: elektiriğe dönüşüm verimi %40-45 olan Ergimiş Karbonat Yakıt Pilleri-MCFC) beslenerek toplam elektrik verimi arttırılabilir. Bu önemli bir opsiyon olarak karşımıza çıkmaktadır çünkü günümüz itibariyle en iyi koşullarda belirtilen gaz motoru verimi %36'dır. Yapılan ARGE çalışmaları ve endüstriyel ölçekteki testler, sisteme yüksek nem içeren hammadde beslendiğinde bu duruma uygun hidrojen bakımından zengin gaz üretilebileceğini kanıtlamıştır [38].

3.6.2. Maliyet

Yakma, piroliz ve gazlaştırma proseslerinin tipik sermaye değerleri 50 000 ton/yıl kapasitede çalışan tesisler için sırasıyla 31,25 ve 43,75 milyon Euro iken, işletme maliyetleri ise 2,32 ve 3,8 milyon Euro'dur [38].

3.6.3. Çevresel performans

Yapılan bütün analizler atık yönetim proseslerinde üretilen ısı veya elektrik enerjisi başka kaynaklardan üretilen eş miktarda ısı veya gücün yerine geçmek üzere düşünülebilir. Kaçınılan üretim seçeneğinin, farklı atık yönetim senaryolarının karbon balansına etkisi çok büyüktür. Khoo (2009) tarafından yapılan ve alternatif atık dönüşüm metodlarını karşılaştıran çalışma, yürütülen çalışmalar arasında en güncel olanlarındandır. Bu çalışmada; piroliz, gazlaştırma ve oksidasyon proseslerinin değişik kombinasyonlarını içeren sekiz farklı entegre dönüşüm teknolojisi ve bunların küresel ısınma potansiyelleri incelenmiştir. Bu hayat döngüsü değerlendirmesinin bulgularına gore belediye katı atıklarının pirolizi en düşük küresel ısınma potansiyeline sahiptir. Bunu takiben organik atıkların gazlaştırılması ve belediye katı atıklarının kombine piroliz ve gazlaştırılması teknolojileri gelmektedir. Bu durum piroliz ve gazlaştırmaya yakma metoduna kıyasla bir avantaj kazandırmaktadır [38].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Biyokütlenin yakma sisteminde veya piroliz reaktöründe kullanılmadan önce piroliz karakteristiğinin ve yanma davranışının bilinmesi önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasında on iki adet biyokütlenin laboratuvar şartlarında deneysel olarak piroliz özellikleri incelenmiştir. Gerek dinamik gerek ise izotermal sıcaklık şartlarında numunelerin bünyelerinde bulunan nem, uçucu, sabit karbon ve kül durumunun sıcaklıkla değişimi tespit edilmiş, söz konusu biyokütle örneklerinin piroliz karakteristikleri ve sıcaklığa bağlı olarak kütlelerinde meydana gelen değişimleri çalışılmıştır.

4.1. Deneysel Altyapı

Tez çalışmamız süresince deneylerimize yön veren ve deneysel altyapıyı oluşturan cihaz ve ekipmanlar aşağıda belirtilmiştir.

4.1.1. Bomba kalorimetre cihazı

Yanma ısısı bomba kalorimetre cihazı ile belirlenir. Belirli ağırlıktaki örnek, reaksiyon kabı içerisindeki kaba konur ve bomba yaklaşık 30 atm basınç altında oksijen ile doldurulur. Örnek içindeki ince bir tel elektrik akımı ile ısıtılarak yanma reaksiyonu başlatılır. Reaksiyon başladığında reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir ve büyük miktarda ısı açığa çıkar. Bu ısı, kalorimetre etrafındaki suyun sıcaklık artışından belirlenir. Bomba ve su odası, çevresinden dikkatli bir şekilde izole edilmiştir. Bu nedenle düzenek, adyabatik (çevre ile ısı alışverişinin olmadığı) kalorimetre olarak da adlandırılır. Bomba kalorimetre cihazı Resim 4.1'de, bomba ve parçaları ise Resim 4.2'de görülmektedir.



Resim 4.1. Bomba kalorimetre cihazı



Resim 4.2. Bomba ve parçaları

4.1.2. Ölçüm aparatları

Deneyler sırasında aluminyum ve seramik numune kapları (kroze), fırın, sıcaklık programlayıcısı, kayıt sistemi gibi çeşitli ölçüm aparat ve sistemlerinden de yararlanılmıştır. Sırasıyla Resim 4.3, Resim 4.4 ve Resim 4.5'de alüminyum kroze, seramik kroze ve kurutma fırını görülmektedir.



Resim 4.3. Alüminyum kroze



Resim 4.4. Seramik kroze



Resim 4.5. Fırın

4.1.3. Hassas terazi

Tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde kullanılan biyokütle numunelerinin ağırlık ölçümü hassas terazi yardımıyla yapılmıştır. Resim 4.6'da çalışma süresince kullanılan hassas terazi görülmektedir.



Resim 4.6. Hassas terazi

4.1.4. Gaz kromatografi cihazı

Gaz kromatografi cihazı, gaz örneğinin enjektör yardımı veya bir tüpten doğrudan cihaza verilebilmesi için tasarlanmıştır. Serbest gazların yanısıra, adsorbe edilmiş (tutulmuş) gazların da bileşim ve miktarı belirlenebilmektedir. Kromatografik ayrımda, maddeler karışmayan iki faz arasında dağılırlar. Fazlardan biri hareketli faz, diğeri sabit fazdır. Karışımdaki her maddenin hareket hızı dağılma katsayısı ile belirlenir. Hareketli fazda daha çok dağılıma uğrayan maddeler daha hızlı hareket ederken, sabit fazda dağılımı yüksek olan maddeler daha yavaş hareket ederler. Hareketli faz olarak gaz, sabit faz olarak da sıvı kullanılan kromatografi türüne gaz kromatografisi denir. Kromatografinin en yaygın kullanım alanı kantitatif analizdir. Kromatografik pik altındaki alan mevcut madde miktarına karşılık gelir. Pik alanları

genellikle bir elektronik bilgisayar data sistemi ile ölçülür. Verilen bir numune içindeki uçucu maddelerin sayısının tayini, verilen numuneden elde edilen her pik ayrı bir maddeyi gösterir.

Gaz kromotografi cihazına, deneylerde kullanılan gazın cinsine göre dedektör bağlanarak numuneye ait gaz bileşenlerinin tespit edilmesi mümkündür. Resim 4.7'de örnek bir gaz kromotografi cihazı görülmektedir.

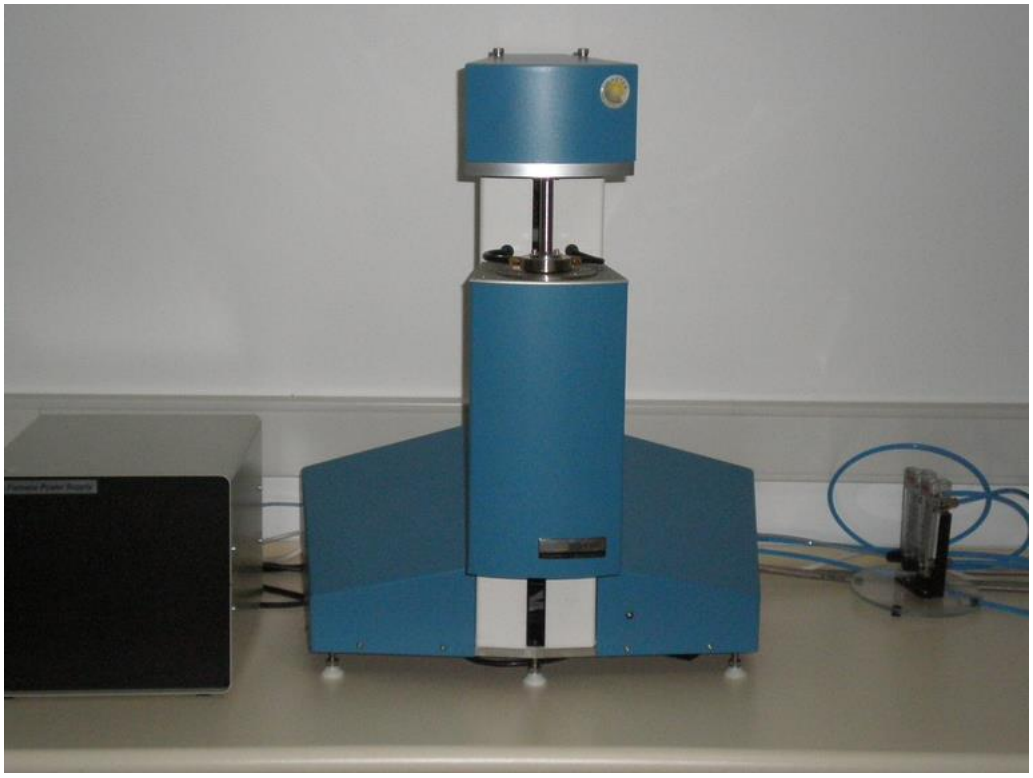


Resim 4.7. Gaz kromotografi cihazı

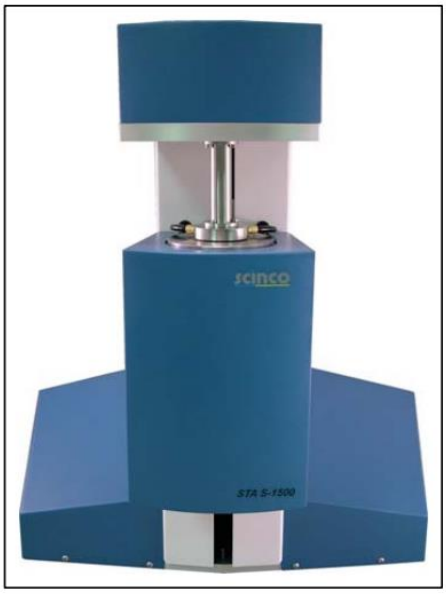
4.1.5. TGA/STA cihazı

Deney çalışmalarımızda biyokütle örneklerinde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelecek ağırlık değişikliklerini tanımlamak ve piroliz karakteristiklerini belirlemek amacıyla laboratuvarımızda bulunan, Resim 4.8 ve Resim 4.9 ile de gösterilmekte olan SCINCO STA-N 1000 model termogravimetrik analiz (TGA/STA) cihazı kullanılmıştır. Söz konusu eş zamanlı termal analizler sonucu elde edilen veriler ile

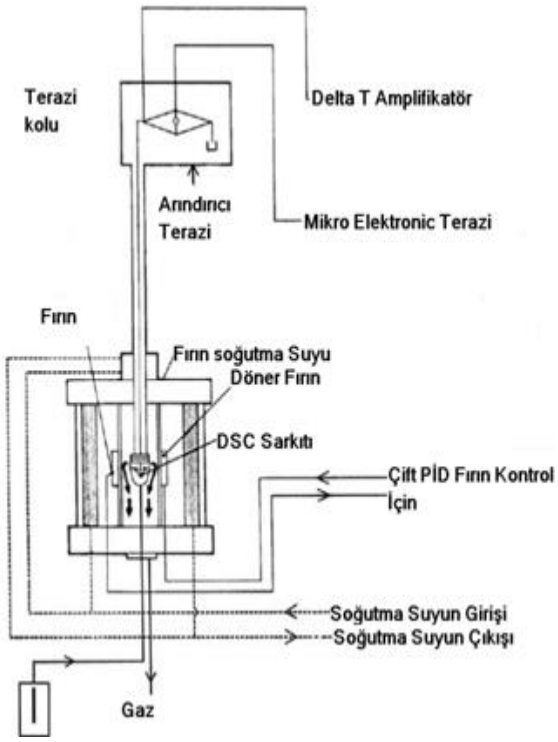
biyokütle pirolizine ait bir envanter oluşturulmuştur. Şekil 4.1'de termogravimetrik analiz cihazına ait kısımlar ve temel çalışma prensibi görülmektedir.



Resim 4.8. Laboratuvarımızda bulunan TGA/STA cihazı



Resim 4.9. TGA/STA Cihazı



Şekil 4.1. TGA/STA cihazı kısımları

4.2. Deney Programı

Tez çalışmamıza konu olan biyokütlelerin her birinin termogravimetrik analiz öncesi geçirdiği aşamalar aşağıda ifade edildiği gibidir.

- Biyokütle numuneleri öncelikle öğütülerek elekten geçirilmiş, numune boyutları yaklaşık 250 μm'ye ulaştırılmış ve ardından piroliz deneyleri için seramik kaplarda muhafazası sağlanmıştır.
- Çalışmamızda, olası yan tepkime etkilerini azaltmak ve kütle-ısı transfer sınırlamasını sağlamak için açık tip numune kabı kullanılmıştır.
- Piroliz özellikleri inceleneceği için termogravimetrik analiz cihazında kullanılmak üzere seramik kroze seçilmiştir.
- Termogravimetrik analiz cihazının su ve gaz bağlantıları kontrol edilmiştir
- Bilgisayar programı kullanılarak deney verileri sisteme kaydedilip cihaz açık konuma getirilmiştir.

- Deney numunesi hassas terazide tartılarak her bir numune ağırlığı deney programına kaydedilmiştir.
- Gaz akışı iki akış ölçerde de 40-50 ml olacak şekilde ayarlanmıştır.
- Asansörde boş kroze sağa, numune dolu kroze sola gelecek biçimde hassas bir şekilde terazi kefelerine yerleştirilmiş ve plaka fırının üzerini örtecek şekilde konmuştur.
- Terazi kefelerinin dengeli ve yerinde olduğundan emin olunduktan sonra plaka alınmış ve asansör fırının içine indirilmiş ve deney başlatılmıştır.

4.3. Deneylerde Kullanılan Biyokütlelerin Elementel Analiz Sonuçları

Deney çalışmalarında kullanılan 12 adet biyokütleye ait element analizleri Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Laboratuvarları (KUBTAL)'nda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.1'de belirtildiği gibidir:

Çizelge 4.1 Biyokütlelere ait % bileşen miktarları

% C		% N		% H		% S	
1- Fındık kabuğu	48,53	1- Pamuk çiğiti	6,53	1- Talaş	6,247	1- Ayçekirdeği posası	0,150
2- Ceviz kabuğu	47,51	2- Ayçekirdeği posası	5,70	2- Ayçekirdeği posası	6,198		
3- Prina	47,4	3- Şeftali çekirdeği	2,75	3- Pamuk çiğiti	6,088		
4- Çay çöpü	47,01	4- Çay çöpü	2,68	4- Prina	6,066		
5- Talaş	46,95	5- Mısır koçanı	1,72	5- Çay çöpü	6,032		
6- Pellet	45,42	6- Prina	1,39	6- Ceviz kabuğu	6,013		
7- Fıstık kabuğu	45,26	7- Pellet	1,12	7- Pellet	5,965		
8- Ayçekirdeği posası	44,81	8- Fındık kabuğu	0,63	8- Fındık kabuğu/Fıstık kabuğu	5,857		
9- Şeftali çekirdeği	44,51	9- Fıstık kabuğu	0,52				
10- Ayçekirdeği kabuğu	42,86	10- Ayçekirdeği kabuğu	0,50	9- Ayçekirdeği kabuğu	5,619		
11- Pamuk çiğiti	42,35	11- Ceviz kabuğu	0,22	10- Şeftali çekirdeği	5,549		
12- Mısır koçanı	23,93	12- Talaş	0,01	11- Mısır koçanı	3,336		

4.4. Deneylerde Kullanılan Biyokütlelerin TGA Analizleri

Bu tez çalışmasında ayçekirdeği kabuğu, ayçekirdeği posası, çay çöpü, ceviz kabuğu, fındık kabuğu, fıstık kabuğu, mısır koçanı, pamuk çiğiti, pellet (odun pelleti), prina, şeftali çekirdeği ve talaş ve olmak üzere Türkiye'de mevcudiyet potansiyeli oldukça yüksek olan toplam 12 adet biyokütlenin piroliz özellikleri ve yanma karakteristikleri çalışılmıştır. Çalışmaya konu olan numuneler Resim 4.10, Resim 4.11, Resim 4.12, Resim 4.13 ve Resim 4.14'te gösterilmektedir.

Deneyler inert azot (%100 N_2) gazı altında gerçekleştirilmiş olup gaz debisi 45 ml/dk ve numune ağırlığı 6 mg ±%5 seçilmiştir. Numuneler oda sıcaklığından (~ 25 °C) yaklaşık 900 °C sıcaklığa dinamik ve izotermal sıcaklık koşulları altında 5 °C/dk'lık ısıtma hızı ile çıkarılmıştır. Tüm deneyler verilerin güvenilirliğini sağlamak amacıyla üç kez tekrar edilmiş, içlerinden optimum veri sağlayanlar seçilmiştir.



Resim 4.10. Tez çalışması kapsamında deneylerde kullanılan biyokütleler



Resim 4.11. Ceviz kabuğu, fındık kabuğu, şeftali çekirdeği, çay çöpü, pellet (odun pelleti)



Resim 4.12. Pellet (odun pelleti), mısır koçanı, mısır sapı, fındık kabuğu



Resim 4.13. Fıstık kabuğu, pamuk çiğiti, ayçekirdeği kabuğu



Resim 4.14. Ay çekirdeği kabuğu, prina, talaş

TGA, DTG ve DSC eğrileri birbirinden farklı biyokütlelerin termal karakteristiklerini karşılaştırabilmek amacıyla kaydedilmiştir. Maksimum kütle kaybı oranı ($R_{DTG, max}$; %/dk), maksimum ısı akısı ($R_{DSC, pik}$; W/dk) ve her deneyin sonunda kalan yüzde kalıntı (tortu) kütlesi ($m_{kalıntı}$; %wt) gibi termal özellikler araştırılmıştır. Pik (gazlaşmanın en fazla olduğu tepe sıcaklığı) sıcaklığı gibi bazı önemli parametreler de tespit edilmiştir. Pik sıcaklığı ($T_{peak, DTG}$), karbon kalıntısının oluşumu ile beraber ani buharlaşmaya bağlı olarak maksimum ağırlık kaybı oranı esas alınarak kararlaştırılmıştır.

Numunenin genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılması dinamik sıcaklık şartını, sabit bir sıcaklıkta tutulması izotermal sıcaklık şartını ifade etmiştir.

Numunelerin piroliz özelliklerinin saptandığı deney sonuçlarına ait grafiklerde birinci grafik; sıcaklık (°C), ısı akısı (mw), kütle kaybı (%) ve yatay eksende zaman (dk) bağıntısını ifade ederken, ikinci grafik; kütle kaybı (%), 1. Türev (kütledeki değişim/salınan uçucuların miktarı) ve yatay eksende sıcaklık bağıntısını temsil etmiştir.

Piroliz deney sonuçlarına ait her iki sıcaklık şartının uygulandığı grafikler, sıcaklık ve numune kütlesi arasındaki ilişkinin/değişimin daha rahat incelenebilmesi amacıyla beş ayrı bölgeye ayrılmıştır:

Sıcaklık- ısı akısı- kütle kaybı- zaman grafiklerinde her iki sıcaklık şartı (dinamik ve izotermal) için de geçerli olmak kaydı ile bir (1) numaralı bölge; numunenin içerisindeki nemi yaklaşık olarak 110 °C-150 °C -literatürde de bu şekilde kabul edildiği üzere- arasında bıraktığı kabul edilerek oluşturulmuştur. 150 °C'yi kesen sıcaklık eğrisinden aktif TGA eğrisi (% kütle) boyunca dikine çıkıldığında elde edilen nokta ile yatay eksende bu sürecin ne kadarlık bir zaman dilimini kapsadığı ve dikey eksende de % kütle kaybı miktarı saptanmıştır. Birinci bölgeyi takip eden iki (2) numaralı bölgede % kütle eğrisi seyrine derin bir değişiklik olmadan devam etmiştir. Üç (3) numaralı bölgenin sınırları, ikinci bölgenin sonundan başlayarak dördüncü bölgenin başına kadar etkili olan % kütle eğrisindeki değişim sayesinde

tayin edilmiştir. Genel olarak en yoğun kütle kaybı üç (3) numaralı bölgede uçucuların salınımı ile gerçekleşmiştir. Bu bölgede en yüksek tepe (pik) sıcaklıklarının oluşması da bu kanıyı desteklemiştir. Dört (4) numaralı bölgeye ait sınırlar yine % kütle eğrisindeki değişimler esas alınarak belirlenmiştir. Bu bölgeye sırasıyla endotermik (ısı alan) ve egzotermik (ısı veren) reaksiyonların hakim olduğu gözlenmiştir. Söz konusu bölgede ağır hidrokarbonların ve diğer uçucuların salındığı düşünülmüştür. Kütlede belirgin bir azalma söz konusu olmuştur. Dördüncü bölgeyi izleyen son kısım olan beş (5) numaralı bölgede ise % kütle değişimi sabit bir hal almış, geriye sabit karbon ve kül içerikli kalıntı (tortu) kütle kalmış, bu bölgeye enerji (ısı) tüketiminin arttığı endotermik reaksiyonların hakim olduğu saptanmıştır. Bu bölgede sıcaklık son seyrine ulaşmış ve deneylerin tüm bağıntıları ile seyrini ortaya koyan tablo meydana gelmiştir.

Sıcaklık- 1. türev- % kütle grafiklerinde ise dinamik sıcaklık şartları için yukarıda bahsedilen bağıntılar arası ilişkiden farklı olarak gazlaşmanın gerçekleştiği esnada kaydedilen en yüksek tepe (pik) sıcaklıkları söz konusu olmuştur. Tepe (pik) sıcaklığına ulaşıldığı esnada % kütle kaybı da genel olarak maksimuma ulaşmıştır. 1. türev eğrisi altında kalan alan salınan kütle miktarını belirtmiştir. İzotermal sıcaklık şartlarının söz konusu olduğu deneylere ait bu grafiklerde, yatay eksende zaman yer aldığı için, zaman- 1. türev- % kütle bağıntılarına bağlı olarak meydana gelen değişimler incelenmiştir.

4.4.1. Ayçekirdeği kabuğunun dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi

Dinamik sıcaklık şartları altında çalışılan Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de görülen ayçekirdeği kabuğuna ait deneyde numune ağırlığı 6,30 mg alınmıştır. Ortam sıcaklığında (25 °C) ve 5 °C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleşen dinamik koşullardaki söz konusu piroliz deneyinde 1. bölgede ilk 32 dakikada nem atılmış ve bu esnada kütlede yaklaşık olarak %4'lük bir kayıp meydana gelmiştir. Sıcaklık 150 °C'ye ulaşmıştır.

1. Bölgede nem tamamen atılmasının ardından 2. Bölgede katran buharı salınımı %3'lük kütle kaybı ile devam etmiştir, sıcaklık 235 °C'ye ulaşmış ve bu işlem yaklaşık 13 dakika (32. dk-45. dk) sürmüştür.

Bu bölgeyi izleyen 3. Bölgede ise ayçekirdeği kabuğunun bünyesinde barındırdığı uçucuların salınımı başlamıştır. Kütlede %30,5'lik bir kayıp meydana gelmiş ve sıcaklık yaklaşık olarak 18 dakikada (45. dk-63. dk) 325 °C'ye çıkmıştır. Aşağıdaki grafik incelendiğinde 3. Bölgeden 4. Bölgeye geçilmesi esnasında yaklaşık olarak 350 ile 400 °C arasında ısı akısının ve ısı tüketiminin arttığı, endotermik reaksiyonun hakim olduğu ve enerji tüketiminin gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Sıcaklığın yine yaklaşık olarak 400 ile 600 °C arasında olduğu kısımda ise ısı akısının ve ısı tüketiminin düştüğü, egzotermik reaksiyonun hakim olduğu ve enerji üretiminin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

3. Bölge ile başlayan kütle kaybı 4. bölgede iyice etkisini göstermiş olup 52 dakika (63. dk-115. dk) boyunca kütle miktarında %21'lik bir azalma meydana gelmiş ve sıcaklık 575 °C'ye ulaşmıştır. Son uçucuların (ağır hidrokarbonlar ve diğer uçucu bileşikler) bu bölgede tamamen salındığı gözlemlenmiştir.

Endotermik reaksiyonun hakim olduğu son bölge olan 5. Bölgede ise sıcaklık 25 dakika (115. dk-140.dk) içerisinde 700 °C'ye kadar ulaşmış, ayçekirdeği kabuğu numunesinden deney sonucu geriye sabit karbon ve kül içerikli %40,20'lik bir kütle kalmıştır. 298 °C'de tepe sıcaklığına (Tpeak) ulaşılmıştır.

İzotermal sıcaklık şartları altında çalışılan Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 ile temsil edilen ayçekirdeği kabuğuna ait bu deneyde ise numune ağırlığı 6,50 mg alınmıştır. Ortam sıcaklığında (25 °C) ve 5 °C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleşen izotermal koşullardaki bu piroliz deneyinde 1. bölgede ilk 47 dakikada nem atılmış ve bu esnada kütlede yaklaşık olarak %5'lik bir kayıp meydana gelmiştir. Sıcaklık 150 °C'ye ulaşmıştır.

1. Bölgede nem tamamen atılmış ve bu bölgeyi izleyen 2. bölgede katran buharı salınımı %2,5'lik kütle kaybı ile devam etmiştir, sıcaklık 230 °C'ye ulaşmış ve bu işlem yaklaşık 15 dakika (47. dk-62. dk) sürmüştür.

Sırasıyla endotermik ve egzotermik reaksiyonların hakim olduğu 3. Bölgede ise ayçekirdeği kabuğunun bünyesinde barındırdığı uçucuların salınımı başlamıştır. Kütlede %28,5'lik bir kayıp meydana gelmiş ve sıcaklık yaklaşık olarak 17 dakikada (62. dk-79. dk) 300 °C'ye çıkmıştır. Aşağıdaki grafik incelendiğinde 3. Bölgeden 4. Bölgeye geçilmesi esnasında ısı akısının önce arttığı yani ısı tüketiminin arttığı ve enerji tüketiminin gerçekleştiği, sonrasında ise yine aynı bölgede ısı tüketiminin azalarak enerji üretiminin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

3. Bölge ile başlayan kütle kaybı 4. bölgede iyice etkisini göstermiş olup 63 dakika (79. dk-142. dk) boyunca kütle miktarında %27'lik bir azalma meydana gelmiş ve sıcaklık 580 °C'ye ulaşmıştır. Son uçucuların (ağır hidrokarbonlar ve diğer uçucu bileşikler) bu bölgede tamamen salındığı gözlemlenmiştir.

Son bölge olan 5. Bölgede ise sıcaklık 23 dakika (142. dk-165. dk) içerisinde 650 °C'ye kadar ulaşmış, ayçekirdeği kabuğu numunesinden deney sonucu geriye sabit karbon ve kül içerikli %35,49'luk bir kütle kalmıştır.

4.4.3. Çay çöpünün dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 ile ifade edilen bu deneyde çay çöpü çalışılmış olup numune ağırlığı 6,20 mg alınmıştır. 5 °C/dk'lık ısıtma hızı ve 25 °C başlangıç sıcaklığında gerçekleşen dinamik koşullardaki bu piroliz deneyinde 1. Bölgede nemin atılması ilk 34 dakika içerisinde gerçekleşmiş ve söz konusu bölgede toplam kütle kaybının %4 olduğu saptanmıştır. Sıcaklık başlangıç sıcaklığından 150 °C'ye ulaşmıştır.

Takip eden 2. Bölgede 9 dakika (34. dk-45. dk) boyunca %3'lük kütle kaybı ile katran buharı salınımı tamamlanmış ve sıcaklık 220 °C'ye ulaşmıştır.

Çay çöpünün yapısında bulunan uçucuların salınımının gerçekleştiği 3. Bölgede 25 dakika (45. dk-70. dk) içerisinde %33'lik kütle kaybı meydana gelerek sıcaklık 340 °C'ye çıkmıştır.

Diğer uçucu bileşiklerin ve ağır hidrokarbonların salınımının gerçekleştiği 4. Bölgede ise kütle kaybının %40 olduğu belirlenmiş ve 78 dakika (70. dk-148. dk) süren bu salınım sırasında sıcaklık 715 °C'ye yükselmiştir. Bölgeye önce endotermik ardından egzotermik reaksiyonlar hakim olmuştur.

Son bölge olan 5. Bölgede ise 32 dakika (148. dk-180. dk) sonunda çay çöpünden geriye kalan sabit karbon ve kül içerikli kütle miktarının %19,67 olduğu gözlemlenmiş, sıcaklık en son 900 °C'ye ulaşmış ve deney sonlanmıştır. Tepe sıcaklığı 326 °C olarak tespit edilmiştir.

4.4.5. Fındık kabuğunun dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi

Fındık kabuğunun çalışıldığı Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 ile temsil edilen bu deneyde numune ağırlığı 6,40 mg alınmıştır. 5 °C/dk'lık ısıtma hızı ve 26 °C'lik başlangıç sıcaklığı ile gerçekleşen dinamik koşullardaki bu piroliz deneyinde

1. Bölgede ilk 32 dakikada nemin atıldığı gözlenmiş, bu esnada %7,5'lik bir kütle kaybı meydana gelmiş ve sıcaklık 150 °C'ye ulaşmıştır.

1. Bölgeyi izleyen 2. Bölgede %4,5'lik kütle kaybı ile 14 dakika (32. dk-46. dk) boyunca katran buharı salınımı gerçekleşmiş ve sıcaklık 240 °C'ye ulaşmıştır.

Fındık kabuğu bünyesindeki uçucuların salınımının gerçekleştiği 3. Bölgede ise 27 dakika (46. dk-73. dk) sonunda %35,5'lik kütle kaybı meydana gelmiş ve sıcaklık 350 °C'ye çıkmıştır.

3. Bölgeden 4. Bölgeye geçilirken kütlede belirgin bir kayıp yaşanmaya devam etmiş ve 4. Bölgede kütlede %33,5'lik bir azalma gözlemlenmiştir. Bu bölgede söz konusu kütle kaybı, numunenin yapısındaki diğer uçucu organikleri ve ağır hidrokarbonları işaret etmekte olup bütün bu süreç 66 dakika (73. dk-139. dk) boyunca 680 °C'ye kadar devam etmiştir.

5. ve son bölgede ise sıcaklık 775 °C'ye 21 dakika (139. dk-160. dk) içerisinde ulaşmış, fındık kabuğuna ait numuneden deney sonucu geriye sabit karbon ve kül içerikli %13,68'lik bir kütle kalmıştır. Tepe sıcaklığına 325 °C'de ulaşılmıştır.

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25 ile temsil edilen bu deneyde ise izotermal sıcaklık şartları altında fıstık kabuğu çalışılmış olup numune ağırlığı 5,80 mg alınmıştır. 5 °C/dk'lık ısıtma hızı ve 25 °C başlangıç sıcaklığında gerçekleşen söz konusu piroliz deneyinde 1. Bölgede nemin atılması ilk 31 dakika içerisinde gerçekleşmiş ve toplam kütle kaybının %2 olduğu saptanmıştır. Sıcaklık başlangıç sıcaklığından 150 °C'ye ulaşmıştır.

Takip eden 2. Bölgede 30 dakika (31. dk-61. dk) boyunca %3'lük kütle kaybı ile katran buharı salınımı tamamlanmış ve sıcaklık 240 °C'ye yükselmiştir.

Fıstık kabuğunun yapısında bulunan uçucuların salınımının gerçekleştiği 3. Bölgede 22 dakika (61. dk-83. dk) içerisinde %43'lük kütle kaybı meydana gelerek sıcaklık 345 °C'ye çıkmıştır.

Sırasıyla endotermik ve egzotermik reaksiyonların baş gösterdiği, diğer uçucu bileşiklerin ve ağır hidrokarbonların salınımının gerçekleştiği 4. Bölgede ise kütle kaybının %27 olduğu belirlenmiş ve 65 dakika (83. dk-148. dk) süren bu salınım sırasında sıcaklık 625 °C'ye yükselmiştir.

Son bölge olan 5. Bölgede ise 47 dakika (148. dk-195. dk) sonunda fıstık kabuğundan geriye kalan sabit karbon ve kül içerikli kütle miktarının %21,13 olduğu saptanmış, sıcaklığın en son 800 °C'ye ulaştığı ve deneyin sonlandığı tespit edilmiştir.

4.4.8. Pamuk çiğitinin dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi

Dinamik sıcaklık şartları altında çalışılan Şekil 4.30 ve Şekil 4.31 ile gösterilen pamuk çiğitine ait bu deneyde numune ağırlığı 6,50 mg alınmıştır. Ortam sıcaklığında (15 °C) ve 5 °C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleşen dinamik koşullardaki söz konusu piroliz deneyinde 1. Bölgede ilk 32 dakikada %5,5'lik bir kayıpla nemin bertaraf edilmesi sağlanmış ve sıcaklık 150 °C'ye ulaşmıştır.

Bu bölgeyi izleyen 2. Bölgede katran buharı salınımı %1,5'lik kütle kaybı ile 16 dakika (32. dk-48. dk) boyunca gerçekleşmiş, bu esnada sıcaklık 200 °C'ye ulaşmıştır.

3. Bölgede ise pamuk çiğitinin yapısında var olan uçucuların salınımı başlamıştır. Bununla beraber kütlede %35,5'lik bir kayıp oluştuğu gözlemlenmiş ve sıcaklık 22 dakikada (48. dk-70. dk) 375 °C'ye çıkmıştır.

4. Bölgede ise son uçucuların (ağır hidrokarbonlar ve diğer uçucu bileşikler) tamamen salındığı tespit edilmiş olup 85 dakika (70. dk-155. dk) boyunca kütle miktarında %12,5'lik düşüş meydana gelmiş ve sıcaklık 775 °C'ye ulaşmıştır.

5. Bölge olan son bölgede ise sıcaklık 5 dakika (155. dk-160. dk) içerisinde 800 °C'ye ulaşmış, pamuk çiğiti numunesinden deney sonucu geriye sabit karbon ve kül içerikli %22,60'lık bir kütle kalmıştır. Salınımın maksimum olduğu sıcaklığı gösteren tepe sıcaklığı ise 326 °C olarak saptanmıştır.

4.4.11. Şeftali çekirdeğinin dinamik ve izotermal sıcaklık koşullarında pirolizi

Bu deneyde şeftali çekirdeği çalışılmış olup numune ağırlığı 6,20 mg alınmıştır. Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'den de görüleceği üzere 5 °C/dk'lık ısıtma hızı ve 25 °C başlangıç sıcaklığında gerçekleşen dinamik koşullardaki bu piroliz deneyinde 1. Bölgede nemin bertaraf edilmesi ilk 33 dakika içerisinde gerçekleşmiş ve söz konusu bölgede toplam kütle kaybının %2 olduğu saptanmıştır. Sıcaklık başlangıç sıcaklığından 150 °C'ye ulaşmıştır.

2. Bölgede 16 dakika (33. dk-49. dk) boyunca %4'lük kütle kaybı ile katran buharı salınımı tamamlanmış ve sıcaklık 230 °C'ye ulaşmıştır.

Şeftali çekirdeği yapısında bulunan uçucuların salınımının gerçekleştiği 3. Bölgede 23 dakika (49. dk-72. dk) içerisinde %35'lik kütle kaybı meydana gelerek sıcaklık 350 °C'ye yükselmiştir.

Diğer uçucu bileşiklerin ve ağır hidrokarbonların salınımının gerçekleştiği 4. Bölgede ise kütle kaybının %36 olduğu belirlenmiş ve 75 dakika (72. dk-147. dk) süren bu salınım sırasında sıcaklık 725 °C'ye yükselmiştir.

Son bölge olan 5. bölgede ise 23 dakika (147. dk-170. dk) sonunda şeftali çekirdeği numunesinden geriye kalan sabit karbon ve kül içerikli kütle miktarı %22,68 olup sıcaklık en son 860 °C'ye ulaşmış, deney sonlanmıştır. Tepe sıcaklığına 349 °C'de ulaşılmıştır.

Çizelge 4.3. Ayçekirdeği posasının dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

AY ÇEKİRDEĞİ POSASI-PİROLİZ/DİNAMİK			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	30-150	120	2,5 (100→97,5)
2. Bölge	150-220	70	2,5 (97,5→95)
3. Bölge	220-330	110	35 (95→60)
4. Bölge	330-775	445	33,5 (60→26,5)
5. Bölge	775-900	125	0,55 (26,5→25,95)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.4. Çay çöpünün dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

ÇAY ÇÖPÜ-PİROLİZ/DİNAMİK			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	25-150	125	4 (100→96)
2. Bölge	150-220	70	3 (96→93)
3. Bölge	220-340	120	33 (93→60)
4. Bölge	340-715	390	40 (60→20)
5. Bölge	715-900	175	0,33 (20→19.67)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.5. Ceviz kabuğunun dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

CEVİZ KABUĞU-PİROLİZ/DİNAMİK			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	25-150	125	5 (100→95)
2. Bölge	150-235	85	5 (95→90)
3. Bölge	235-350	115	45,5 (90→44,5)
4. Bölge	350-550	200	36 (44,5→8,5)
5. Bölge	550-650	100	0,23 (8,5→8,27)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.6. Fındık kabuğunun dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

FINDIK KABUĞU-PİROLİZ/DİNAMİK			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	26-150	124	7,5 (100→92,5)
2. Bölge	150-240	90	4,5 (92,5→88)
3. Bölge	240-350	110	35,5 (88→52,5)
4. Bölge	350-680	330	38,5 (52,5→14)
5. Bölge	680-775	95	0,32 (14→13,68)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.7. Fıstık kabuğunun dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

FISTIK KABUĞU-PİROLİZ/DİNAMİK			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	26-150	124	1 (100→99)
2. Bölge	150-235	85	2 (99→97)
3. Bölge	235-360	125	44,4 (97→52,5)
4. Bölge	360-650	290	30 (52,5→22,5)
5. Bölge	650-850	200	2,97 (22,5→19,53)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.8. Mısır koçanının dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

MISIR KOÇANI-PİROLİZ/DİNAMİK			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	25-150	125	1 (100→99)
2. Bölge	150-260	110	2 (99→97)
3. Bölge	260-350	90	29 (97→68)
4. Bölge	350-570	220	30 (68→63)
5. Bölge	570-650	80	0,89 (63→62,11)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.9. Pamuk çiğitinin dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

PAMUK ÇİĞİTİ-PİROLİZ/DİNAMİK			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	15-150	135	5,5 (100→94,5)
2. Bölge	150-200	50	1,5 (94,5→93)
3. Bölge	200-375	175	35,5 (93→57,5)
4. Bölge	375-775	400	12,5 (57,5→45)
5. Bölge	775-800	25	22,4 (45→22,6)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.10. Pelletin (odun pelleti) dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

PELLET (ODUN PELLETİ)-PİROLİZ/DİNAMİK			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	26-150	124	2 (100→98)
2. Bölge	150-250	100	5,5 (98→92,5)
3. Bölge	250-325	75	49,5 (92,5→49)
4. Bölge	325-680	355	28,5 (49→17,5)
5. Bölge	680-750	130	2,38 (17,5→15,12)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.11. Prinanın dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

PRİNA-PİROLİZ/DİNAMİK			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	25-150	125	5 (100→95)
2. Bölge	150-225	75	4,5 (95→90,5)
3. Bölge	225-325	100	35,5 (90,5→55)
4.Bölge	325-750	425	37,5 (55→17,5)
5.Bölge	750-900	150	0,87 (17,5→16,63)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.12. Şeftali çekirdeğinin dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ-PİROLİZ/DİNAMİK			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	25-150	125	2 (100→98)
2. Bölge	150-230	80	4 (98→94)
3. Bölge	230-350	120	35 (94→59)
4. Bölge	350-725	375	36 (59→23)
5. Bölge	725-860	135	0,32 (23→22,68)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.13. Talaşın dinamik şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

TALAŞ-PİROLİZ/DİNAMİK			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	24-150	126	5 (100→95)
2. Bölge	150-270	120	4 (95→91)
3. Bölge	270-350	80	61 (91→30)
4. Bölge	350-625	275	22,5 (30→7,5)
5. Bölge	625-700	75	1,02 (7,5→6,48)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.14. Ayçekirdeği kabuğunun izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

AY ÇEKİRDEĞİ KABUĞU-PİROLİZ/İZOTERMAL			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	25-150	125	5 (100→95)
2. Bölge	150-230	80	2,5 (95→92,5)
3. Bölge	230-300	70	28,5 (92,5→64)
4. Bölge	300-580	280	27 (64→37)
5. Bölge	580-650	70	1,51 (37→35,49)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.15. Ayçekirdeği posasının izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

AY ÇEKİRDEĞİ POSASI-PİROLİZ/İZOTERMAL			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	25-150	125	3 (100→97)
2. Bölge	150-200	50	2 (97→95)
3. Bölge	200-325	125	33 (95→62)
4. Bölge	325-775	450	39,5 (62→22,5)
5. Bölge	775-800	25	1,47 (22,5→21,03)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.16. Çay çöpünün izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

ÇAY ÇÖPÜ-PİROLİZ/İZOTERMAL			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	24-150	126	4 (100→96)
2. Bölge	150-215	65	2,5 (96→93,5)
3. Bölge	215-340	125	36 (93,5→57,5)
4. Bölge	340-725	385	39,5 (57,5→18)
5. Bölge	725-775	50	0,51 (18→17.49)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.17. Ceviz kabuğunun izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

CEVİZ KABUĞU-PİROLİZ/İZOTERMAL			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	30-150	120	5 (100→95)
2. Bölge	150-245	95	5 (95→90)
3. Bölge	245-350	105	47,5 (90→42,5)
4. Bölge	350-575	250	32,5 (42,5→10)
5. Bölge	575-600	25	2,68 (10→7,32)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.18. Fındık kabuğunun izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

FINDIK KABUĞU-PİROLİZ/İZOTERMAL			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	24-150	126	7 (100→93)
2. Bölge	150-250	100	5 (93→88)
3. Bölge	250-355	105	38 (88→50)
4. Bölge	355-695	340	40 (50→10)
5. Bölge	695-750	55	0,89 (10→9,11)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.19. Fıstık kabuğunun izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

FISTIK KABUĞU-PİROLİZ/İZOTERMAL			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	25-150	125	2 (100→98)
2. Bölge	150-240	90	3 (98→95)
3. Bölge	240-345	105	43 (95→52)
4. Bölge	345-625	280	27 (52→25)
5. Bölge	625-800	175	3,87 (25→21,13)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.20. Mısır koçanının izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

MISIR KOÇANI-PİROLİZ/İZOTERMAL			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	25-150	125	2,5 (100→97,5)
2. Bölge	150-250	100	1,5 (97,5→96)
3. Bölge	250-340	90	27,5 (96→68,5)
4.Bölge	340-555	215	9,5 (68,5→59)
5.Bölge	555-650	105	2,7 (59→56,3)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.21. Pamuk çiğitinin izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

PAMUK ÇİĞİTİ-PİROLİZ/İZOTERMAL			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	23-150	127	5 (100→95)
2. Bölge	150-210	60	7,5 (95→87,5)
3. Bölge	210-300	90	19 (87,5→68,5)
4. Bölge	300-750	450	43,5 (68,5→25)
5. Bölge	750-800	50	1,79 (25→23,21)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.22. Pelletin (odun pelleti) izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

PELLET (ODUN PELLETİ)-PİROLİZ/İZOTERMAL			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	24-150	126	3 (100→97)
2. Bölge	150-230	80	6 (97→91)
3. Bölge	230-320	90	38,5 (91→52,5)
4. Bölge	320-685	365	32,5 (52,5→20)
5. Bölge	685-750	75	1,29 (20→18,71)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.23. Prinanın izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

PRİNA-PİROLİZ/İZOTERMAL			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	25-150	125	4 (100→96)
2. Bölge	150-220	70	5 (96→91)
3. Bölge	220-375	155	32 (91→59)
4. Bölge	375-725	350	38 (59→21)
5. Bölge	725-750	25	2,18(21→18,82)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.24. Şeftali çekirdeğinin izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ-PİROLİZ/İZOTERMAL			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	25-150	125	4,5 (100→95,5)
2. Bölge	150-250	100	6,5 (95,5→89)
3. Bölge	250-330	80	29 (89→60)
4. Bölge	330-700	370	34 (60→26)
5. Bölge	700-800	100	0,99 (26→25,01)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Çizelge 4.25. Talaşın izotermal şartlarda bölgelere göre sıcaklık ve kütle kaybı değişimi

TALAŞ-PİROLİZ/İZOTERMAL			
Bölge	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔT (°C)	Kütle Kaybı (%)
1. Bölge	30-150	120	3 (100→97)
2. Bölge	150-215	65	4 (97→93)
3. Bölge	215-350	135	58 (93→53)
4. Bölge	350-575	225	24 (35→11)
5. Bölge	575-675	100	0,54 (11→10,46)
Isıtma hızı: 5 °C/min			

Türkiye'de bol miktarda bulunan tarımsal ve orman atıklarının termal olarak ayrışma davranışları, bu çalışma ile SCINCO STA-N 1000 model TGA analiz cihazı yardımıyla inert koşullar altında tespit edilmiştir. Elde edilen veriler ışığında deney sonuçlarının irdelenmesi aşağıda belirtildiği şekildedir:

- İnert koşullar altında, mısır koçanı ve ayçekirdeği kabuğunun en reakif sayılabilecek yakıtlardan olduğu belirlenmiştir. Talaş ve şeftali çekirdeği ise geriye kalan 10 biyokütle ile kıyaslandığında en yüksek tepe sıcaklıklarına sahip olmuştur. Her bir deney sonucunda kalıntı kütle (kül içerikli inert malzeme) miktarının aşağı yukarı %10 ile %40 arasında değiştiği tespit edilmiştir.

- İnert koşullar altında talaşın TG ve DTG profilinin sırasıyla yarıselüloz, selüloz ve linyinin bozunmasını temsil eden iki adet tepe sıcaklığına ulaştığı görülmüştür.

Çizelge 4.26. Biyokütlelerin piroliz karakteristikleri (ısıtma oranı: 5 °C/dk)

Biyokütle	$T_{peak, DTG}$ (°C)	$R_{DTG, max}$ (%/min)	$R_{DSC, peak}$ (W/min)	$M_{residue}$ (wt%)
1- Ayçekirdeği kabuğu	298	0,54	-0,45	40,20
2- Ayçekirdeği posası	305	0,43	-0,53	25,95
3- Çay çöpü	326	0,44	-0,37	19,67
4- Ceviz kabuğu	320	0,55	-1,03	8,27
5- Fındık kabuğu	325	0,45	-1,15	13,68
6- Fıstık kabuğu	324	0,63	-0,89	19,53
7- Mısır koçanı	295	0,42	-0,77	62,11
8- Pamuk çiğiti	326	0,41	-0,81	22,60
9- Pellet (odun)	312	0,71	-1,09	15,12
10- Prina	319	0,56	-0,48	16,63
11- Şeftali çekirdeği	349	0,38	-1,06	22,68
12- Talaş	348	1,11	-0,82	6,48

Çizelge 4.26'da çalışmamızda kullanılan biyokütlelerin 5 °C/dk'lık ısıtma oranı ile maksimum kütle kaybı oranı ($R_{DTG, max}$), maksimum ısı akısı ($R_{DSC, peak}$), tepe sıcaklığı ($T_{peak, DTG}$) ve yüzde kalıntı/tortu miktarı ($M_{residue}$) gibi piroliz karakteristikleri belirtilmiştir.

Tepe sıcaklığı ile reaktivite arasındaki ters ilişki göz önünde bulundurulduğunda, mısır koçanı ve ayçekirdeği kabuğunun diğer numunelerle kıyaslandığında en düşük pik sıcaklıklarına (295 °C, 298 °C) sahip olmaları nedeniyle tüm biyokütleler arasında en reaktif oldukları tespit edilmiştir. Öte yandan, talaş ve şeftali çekirdeğinin ise en yüksek tepe sıcaklıklarına (348 °C, 349 °C) sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ek olarak, her deney bitiminde kalıntı kütlelerin çeşitliliği (örneğin kül içerikli çar) gözlemlenmiştir. Çizelge 4.26'da açıkça görüldüğü üzere biyokütle numunelerinin kalıntı kütleleri (%62,11'lik mısır koçanı kalıntısı haricinde) aşağı yukarı %10 ile %40 arasında değişkenlik göstermiş ve bu durumun önceki çalışmalarla [27, 43] uyum içinde olduğu görülmüştür.

Şekil 4.46 ve Şekil 4.47'den görüleceği üzere inert koşullar altında talaşa ait TGA (kütle kaybı) ve DTG (kütle kaybı oranı) profilleri incelendiğinde, 210 °C'den daha düşük bir sıcaklıkta, numunede yüzeydeki nemin buharlaşmasına bağlı olarak çok küçük bir kütle kaybı gözlemlenmiştir. Termal çözünme yaklaşık 230 °C'de başlamış ve 620 °C dolayında sona ermiştir.

Şekil 4.47 incelendiğinde grafiğin alt bölgelerinde görülen DTG eğrisi, talaşın sıcaklık ve kütle kaybı oranı arasındaki ilişkiye işaret etmiştir. Söz konusu DTG eğrisinin, maksimum oranla temel buharlaşmaya bağlı olarak en fazla kütle kaybının yaşandığı kısımda 300 °C ve 375 °C arasında dar bir pik yaptığı tespit edilmiştir. Söz konusu durumun diğer çalışmalarla [27, 40, 41] benzer sonuçlara sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Bütün bunlara ek olarak DTG eğrisi talaşın iki adet pik yaptığını göstermiştir. Bu iki pik örtüşerek tek bir pik oluşturmuştur. Önceki çalışmalar [40, 42] incelendiğinde daha yüksek sıcaklığa ait pikin selülozun bozunmasını gösterdiği esnada düşük sıcaklığa ait omuzun yarıselülozun bozunmasını temsil ettiği görülmüştür. 370 C'den daha yüksek sıcaklıkta DTG eğrisindeki oluşumun linyinin bozunmasından sorumlu olduğu gözlemlenmiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, Türkiye'nin giderek artan enerji ihtiyacının karşılanması ve bu anlamda dışa olan bağımlılığın azaltılması amacıyla fosil yakıtlara alternatif sağlayacak, enerji açısından verimli, çevresel performans açısından ise doğa dostu yakıt teknolojilerinin girdisini oluşturacak, kolay ulaşılabilmesinin yanı sıra tabitatta bol miktarda var olan ve değerlendirilmeden atıl kalmaya terk edilmiş veya sahip olması gereken ilgiyi görememiş biyokütlelerin piroliz özellikleri incelenerek yakılmaları veya gazlaştırılmaları durumunda enerji üretim sistemleri için teknik veri sağlayacak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen verilerin bu alanda mevcut veya gelecekte uygulanabilecek çalışmalara ışık tutacağı ve teoride kalmayıp pratikte de hayata geçirilebileceği düşünülmektedir. Gazlaştırıcıların ve yakıcıların özellikle kritik sıcaklık parametreleri veya uçucu madde salınımları bakımından elde edilen veriler sistem tasarımlarında ışık tutacak niteliktedir.

Bu çalışmada deneysel olarak çalışılmış olan 12 adet biyokütleye ait su buharı salınım oranları ve sıcaklık değişim oranlarına bağlı olarak kütlesel gaz salınımları belirlenmiştir. Bunlar arasında mısır koçanı ve ayçekirdeği kabuğu en düşük sıcaklıklarda gazlaşma karakteri göstermiş ve gazlaşma miktarları bakımından talaş ve ceviz kabuğu en yüksek oranları göstermektedir. Çalışılan tüm biyokütleler incelendiğinde ve Ek-13'te belirtilen biyokütlelere ait üst ısıl değerler çalışma sonuçlarıyla birlikte göz önünde bulundurulduğunda, yanma ve gazlaşma özellikleri bakımından tek başına veya kömür gibi yakıtlarla birlikte yakılabilir veya gazlaştırılabilir özelliklerde oldukları anlaşılmaktadır.

Bu çalışma sonuçları, enerji sektöründe çalışacak olan tasarımcıların ve çalışılacak yakıtların yanma ve gazlaşma özelliklerini belirtmektedir. Bu sonuçlar kullanılarak yüksek verimli ve düşük hava kirletici emisyonlu yakma sistemleri tasarlanabilecektir.

Düşük pik sıcaklığına sahip olmasından ötürü diğer biyokütle örneklerine nazaran daha kolay gazlaşabilme özelliğine sahip olan mısır koçanı ve ayçekirdeği kabuğu çalışmamızda ön plana çıkan biyokütlelerden olmuştur. Özellikle adı geçen biyokütlelerin akışkan yataklı sistemlerde ve/veya düşük sıcaklıklı gazlaştırma ünitelerinde, yakıcılarda veya düşük sıcaklıklı reaktörlerde çalışılmasının faydalı olacağı değerlendirilmektedir.

Çalışmamızın asıl hedefi, bu alandaki ilerlemelere katkıda bulunmak ile birlikte çalışma kapsamında elde edilen veriler ışığında, biyokütlelerin piroliz davranışlarına ait bir bilgi tabanı oluşturarak enerji dönüşüm teknolojileri tasarımına ışık tutmaktır. Söz konusu verilerin, biyokütle ve biyokütle potansiyelinin önemini vurgulayarak enerji alanında yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle kullanımı konusundaki çalışmalarda geleceğe yön verilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Atımtay, A. T., Topal, H., "Co-combustion of olive cake with lignite coal in a circulating fluidized bed" , ***Fuel***, 83: 859-867 (2004).

2. Dumanlı, A. G., Gülyurtlu, İ., Yürüm, Y., "Fuel supply chain analysis in Turkey" , ***Renewable And Sustainable Energy Reviews,*** 11: 2058–2082 (2007).

3. Gökçöl, C., Dursun, B., Alboyacı, B., Sunan, E., "Importance of biomass energy as alternative to other sources in Turkey" , ***Energy Policy,*** 37: 424-431 (2009).

4. Çubuk, M. H., Heperkan, H. A., "Investigation of pollutant formation of Sweet Sorghum-lignite (Orhaneli) mixtures in fluidised beds" , ***Biomass & Bioenergy,*** 27: 277–287 (2004).

5. Balat, M., Balat, M., Kırtay, E., Balat H., "Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification" , ***Energy Conversion and Management,*** 50: 3158–3168 (2009).

6. Demirbaş, A., "Combustion characteristics of different biomass" , ***Progress In Energy And Combustion Science***, 30: 219-230 (2004).

7. Varol, M., Atımtay, A. T., Bay, B., Olgun, H., "Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis" , ***Thermochimica Acta***, 510: 195-201 (2010).

8. Demirbaş, A., ''Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues" , ***Progress In Energy And Combustion Science***, 31: 171-192 (2005).

9. Kalıncı, Y., Hepbaşlı, A., Dinçer, İ., "Efficiency assessment of an integrated gasifier/boiler system for hydrogen production with different biomass types" , ***International Journal of Hydrogen Energy***, 35: 4991-5000 (1994).

10. Batu, A., Selçuk, N., Külah, G., "Design assessment of a 150 kWt CFBC Test Unit" , ***Experimental Thermal and Fluid Science***, 34: 275-281 (2010).

11. Gerçel, H. F., "The production and evaluation of bio-oils from the pyrolysis of sunflower-oil cake" , ***Biomass & Bioenergy***, 23: 307-314 (2002).

12. Şensöz, S., Demiral, İ., Gerçel, H. F., "Olive bagasse (Olea europa L.) pyrolysis" , ***Biosource Technology***, 97: 429-436 (2006).

13. Duman, G., Okutucu, Ç., Uçar, S., Stahl, R., Yanık, J., **"**The slow and fast pyrolysis of cherry seed" , ***Biosource Technology***, 102: 1869-1878 (2011).

14. Zeng, X., Ma, Y., Ma, L., "Utilization of straw in biomass energy in China" , ***Renewable And Sustainable Energy Reviews,*** 11: 976-987 (2007).

15. Mante, O. D., Agblevor, F. A., "Influence of pine wood shavings on the pyrolysis of poltry litter" , ***Waste Management***, 30: 2537-2547 (2010).

16. Atımtay, A. T., Kaynak, B., "Co-combustion of peach and apricot stone with coal in a bubling fluidized" , ***Fuel Processing Technology***, 89: 183-197 (2008).

17. Göğebakan, Z., Göğebakan, Y., Selçuk, N., Selçuk, E., "Investigation of ash deposition in a pilot-scale fluidized bed combustor co-firing biomass with lignite" , ***Biosource Technology***, 100: 1033-1036 (2009).

18. Akpulat, O., Varol, M., Atımtay, A. T., "Effect of freeboard extension on co-combustion of coal and olive cake in a fluidized bed combustor" , ***Biosource Technology***, 101: 6177-6184 (2010).

19. Varol, M., Atımtay, A. T., "Combustion of olive cake and coal in a bubling fluidized bed with secondary air injection" , ***Fuel***, 86: 1430-1438 (2007).

20. Kim, S. S., Agblevor, F. A., Lim, J., "Fast pyrolysis of chicken litter and turkey litter in a fluidized bed reactor" , ***Journal of Industrial and Engineering Chemistry***, 15: 247-252 (2009).

21. Açma, H. H., Yaman, S., "Effect of biomass on burnouts of Turkish lignites during co-firing" , ***Energy Conversion and Management***, 50: 2422-2427 (2009).

22. Demirbaş, A., "Sustainable cofiring of biomass with coal" , ***Energy Conversion and Management***, 44: 1465-1479 (2003).

23. Yılgın, M., Pehlivan, D., "Volatiles and char combustion rates of demineralised lignite and wood blends" , ***Applied Energy,*** 86: 1179-1186 (2009).

24. Kirkels, A. F., Verbong, G. P. J., "Biomass gasification: Still promising? A 30-year old global overview" , ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, 15: 471-481 (2011).

25. Şensöz, S., Angın, D., Yorgun, S., "Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (Brassica napus L.): fuel properties of bio-oil" , ***Biomass and Bioenergy***, 19: 271-279 (2000).

26. Vamvuka, D., Kakaras, E., Kastanaki, E., Grammelis, P., "Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite" , ***Fuel***, 82: 1949-1960 (2003).

27. Skodras, G., Grammelis, P., Basinas, P., Kakaras, E., Sakellaropoulos G., "Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feedstock" , ***Ind. Eng. Chem. Res.***, 45: 3791-3799 (2006).

28. Tilki, F., Çiçek, E., "Biyokütle enerjisi ve enerji ormancılığı" , ***Kafkas Üniversitesi Artvin Orman Fakültesi Dergisi***, 1-2: 33-40 (2003).

29. Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı, "Biyokütle sektör raporu" , ***Baka***, ***Antalya***, Eylül, 2012.

30. İnternet: Marmore ''Yenilenebilir Enerji ve Biyokütle'' http://www.marmore.com.tr/kutuphane-yenilenebilir-enerji-ve-biyokutle (2013)

31. Topal, M., Arslan, I., "Biyokütle enerjisi ve Türkiye" , ***VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES'2008***, İstanbul, 241-247 (2008).

32. Saraçoğlu, N., "Biyokütleden enerji üretiminde enerji ormancılığının önemi" , ***VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES'2008***, İstanbul, 265-271 (2008).

33. Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çabuk, Y., Kurt, R., "Biyokütlenin Türkiye'de enerji üretiminde değerlendirilmesi" , ***Bartın Orman Fakültesi Dergisi***, 13 (19): 63-75 (2011).

34. Duygu, A. E., "Enerji tarım ve ormancılığının sürdürülebilir kalkınmadaki yeri ve önemi" , ***TMMOB 3 Enerji Sempozyumu,*** Ankara, 437-445 (2001).

35. Koçer, N. N., Ünlü, A., "Doğu Anadolu Bölgesi'nin biyokütle potansiyeli ve enerji üretimi" , Doğu Aandolu Bölgesi Araştırmaları, 175-181 (2007).

36. İnternet: Youth For Habitat ''Biyokütle kaynaklarında kullanılan çevrim teknikleri, elde edilenyakıtlar ve uygulama alanları'' http://youthforhab.org.tr (2013)

37. İnternet: Habitat İçin Gençlik ''Biyokütle'' http://habitaticingenclik.org.tr/dl/yayinlar/enerji/BiyoKutle.pdf (2013)

38. Tezçakar, M., Can, O., "Atıktan enerji eldesinde termal bertaraf teknolojileri" , ***IWES 4.Atık Teknolojileri Sempozyumu ve Sergisi***, İstanbul, (2012).

39. Olgun, H., Doğru, M., Howarth, C. R., "Katı atıkların enerji dönüşümünde kullanılması ve gazlaştırıcılar" , ***IV. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi***, İstanbul, 835-853 (1999).

40. Skreiberg, A., Skreiberg, Ø., Sandquist, J., Sørum, L., "TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures" , ***Fuel.***, 90: 2182-2197 (2011).

41. Heikkinen, J. M., Hordijk, J. C., De Jong, W., Spliethoff, H., "Thermogravity as a tool to classify waste components to be used for energy generation" , ***J. Anal. Appl. Pyrolysis***, 71: 883-900 (2004).

42. Grønli, M., Antal, M. J., Várhegyi, G., "A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry" , ***Ind. Eng. Chem. Res.***, 38: 2238-2244 (1999).

43. Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., Pastrana, J., Rodriguez, J. J., "Improved solid fuels from co-pyrolysis of a high-sulphur content coal and different lignocellulosic wastes" , ***Fuel***, 83: 1585-1590 (2004).

EKLER

EK-13. Biyokütlelere ait üst ısıl değerler

Biyokütlelere Ait Üst Isıl Değerler (kcal/kg)	
1- Ayçekirdeği kabuğu	4180
2- Ayçekirdeği posası	4180
3- Çay çöpü	4459
4- Ceviz kabuğu	5032
5- Fındık kabuğu	4616
6- Fıstık kabuğu	4387
7- Mısır koçanı	4413
8- Pamuk çiğiti	4302
9- Pellet (odun)	4425
10- Prina	4532
11- Şeftali çekirdeği	4658
12- Talaş	4393

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: ERKAN, Işıl
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 10.01.1984, Samsun
Medeni hali	: Bekâr
Telefon	: 0 533 550 54 10
e-mail	: ishilerkan@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	T.C. Balıkesir Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü	2007
Lise	Huriye Süer Anadolu Lisesi	2002

Dil bilgisi

Türkçe, İngilizce, Almanca

YAYINLAR

1. *Amirabedin E.*, Erkan I., Topal H., ‘‘Pyrolysis And Combustion Characteristics Of Forestry And Agricultural Wastes of Turkey” , ***Linnaeus, ECO-TECH´12***, Kalmar, Sweden, 2012