

166752

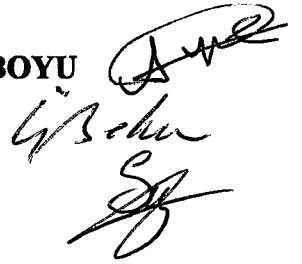
İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ BİTKİSEL ATIKLARIN KARBONİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. Berrin BAY
(301031004)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 Ekim 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Kasım 2005

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Ülker BEKER (Y.T.Ü.)
Doç. Dr. Serdar YAMAN (İ.T.Ü.)



ARALIK 2005

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, farklı karbonizasyon koşullarının katı ürün verimi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla bitkisel atık olan şeftali ve vişne çekirdeğinin karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmam esnasında her aşamada her türlü sorunun çözümünde yardımcı olan, destek, ilgi ve zamanını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ayşegül Ersoy Meriçboyu' na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, gösterdikleri sabır ve özveri ile büyük yardımlarını gördüğüm, Araş.Gör. Didem Özçimen, Doç. Dr. Hanzade Açma' ya ve manevi yönden bana destek olan Araş.Gör. Melek Erol' a içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

İstanbul, Aralık 2005

Kimya Müh. Berrin BAY

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. BİYOKÜTLE ENERJİSİ	6
2.1. Biyokütle Türleri	9
2.1.1. Bitki Atıkları	9
2.1.1.1. Doğrudan Yakılabilen Kuru Bitki Atıkları	10
2.1.1.2. Islak Bitki Atıkları	10
2.1.1.3. Tahıl Çöpleri	11
2.1.2. Hayvan Atıkları	11
2.1.3. Enerji Bitkileri	13
2.1.4. Su Bitkileri	18
2.1.5. Şehir Atıkları	18
2.1.5.1. Kanalizasyon Atığı	19
2.1.5.2. Katı Şehir Atıkları	20
3. BİYOKÜTLEDEN ENERJİ ÜRETİMİ	21
3.1. Biyokütleyle Uygulanan Fiziksel Süreçler	22
3.1.1. Su Giderme ve Kurutma	22
3.1.2. Boyut Küçültme	24
3.1.3. Yoğunluk Artırma	26
3.1.4. Ayırma	26
3.2. Kimyasal Dönüşüm Süreçleri	27
3.2.1. Doğrudan Yakma	27
3.2.2. Karbonizasyon ve Piroliz	29
3.2.2.1. Yavaş Piroliz	34
3.2.2.2. Hızlı Piroliz	35
3.2.2.3. Biyokütle Karbonizasyonu ve Pirolizini Etkileyen Değişkenler	35
3.2.3. Gazlaştırma	40
3.2.3.1. Hava veya Oksijen ile Gazlaştırma	41
3.2.3.2. Su veya Su Buharı İçeren Gazlaştırma Süreçleri	45
3.2.3.3. Hidrojen ile Gazlaştırma	46
3.2.4. Sıvılaştırma	47
3.3. Biyolojik Dönüşüm Süreçleri	48
3.3.1. Anaerobik Bozundurma ile Biyogaz Üretimi	48
3.3.2. Anaerobik Bozundurma ile Etanol Üretimi	50
3.3.3. Anaerobik Bozundurma ile Hidrojen Üretimi	51

4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	54
4.1. Biyokütle Numunelerine Uygulanan Analizler	54
4.2. Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyonu	56
4.2.1. Kullanılan Termogravimetrik Analiz (TGA) Sisteminin Tanıtılması	57
4.2.1.1. TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deneyleri	58
4.2.2. Kullanılan Jenkner Tipi Karbonizasyon Retortunun Tanıtılması	58
4.2.2.1. Jenkner Tipi Retortta Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deneyleri	59
4.3. Sonuçların Değerlendirilmesi	59
4.3.1. TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	59
4.3.1.1. Karbonizasyon TG Eğrilerinin Değerlendirilmesi	59
4.3.1.2. Karbonizasyon Sıcaklığının Katı Ürün Verimine Etkisi	64
4.3.1.3. Karbonizasyon Gaz Atmosferinin Katı Ürün Verimine Etkisi	64
4.3.1.4. Tanecik Boyutunun Katı Ürün Verimine Etkisi	65
4.3.1.5. Numune Özelliklerinin Katı Ürün Verimine Etkisi	65
4.3.2. Jenkner Tipi Retortta Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	66
4.3.3. Karbonizasyon Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirilmesi	69
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	77
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	86

KISALTMALAR

TGA	:Termogravimetrik Analiz Cihazı
GSMH	:Gayri Safi Milli Hasıla
TBEA	:Toplam Birincil Enerji Arzı
MTEP	:Milyon ton petrol eş değeri
KEP	:Kilo petrol eşdeğeri
OECD	:Organisation for Economic Co-operation and Development
BOE/gün	:Varil petrol eşdeğeri/gün



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1 Dünya Fosil Yakıt Rezervleri.....	1
Tablo 1.2 Dünya Fosil Yakıt Tüketimi	2
Tablo 1.3 Birincil Enerji Üretimi.....	3
Tablo 1.4 Hidrolik Güç Hariç Yenilenebilir Enerji Üretimi.....	4
Tablo 2.1 Çeşitli Biyokütle Türlerinin Bileşimleri.....	9
Tablo 3.1 Kimyasal Dönüşüm Süreçleri ve Elde Edilen Ürünler.....	27
Tablo 3.2 Karbonizasyon Katı Ürünü Kullanım Alanları.....	31
Tablo 3.3 Piroliz Yöntemleri.....	33
Tablo 3.4 Farklı Biyokütle Türleri için Sıcaklığın Fonksiyonu Olarak Ürün Verimleri.....	34
Tablo 3.5 Selülozun Pirolizindeki Ekzotermik Tepkimeler.....	37
Tablo 3.6 Çeşitli Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyonu ile Elde Edilen Katı, Gaz, Sıvı ve Katran Verimleri.....	39
Tablo 3.7 Entegre Hidrogazlaştırma Proseslerinin Birinci Kademesinden Elde Edilen Gazların Bileşimi ve Verimi.....	46
Tablo 3.8 Etanol, Benzin ve Dizel Yakıtın Fiziksel Özellikleri.....	51
Tablo 4.1 Biyokütle Numunelerinin Kısa Analiz Sonuçları ve Üst Isıl Değerleri.....	55
Tablo 4.2 Biyokütle Numunelerinin Elementel Analiz Sonuçları.....	55
Tablo 4.3 Orijinal Biyokütle Numunelerinin Yapısal Analiz Sonuçları.....	56
Tablo 4.4 Vişne Çekirdeğinin TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyonuna Ait Deney Sonuçları.....	63
Tablo 4.5 Şeftali Çekirdeğinin TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyonuna Ait Deney Sonuçları.....	63
Tablo 4.6 Vişne Çekirdeğinin Jenkner Tipi Retortta Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçları.....	67
Tablo 4.7 Şeftali Çekirdeğinin Jenkner Tipi Retortta Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçları.....	67
Tablo 4.8 Retortta Farklı Koşullarda Elde Edilen Katı Ürünlerin Kısa Analiz Sonuçları ve Üst Isıl Değerleri.....	69
Tablo 4.9 Vişne Çekirdeğinin TGA Sisteminde Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimi ile Tasarım Matrisi.....	71
Tablo 4.10 Şeftali Çekirdeğinin TGA Sisteminde Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimi ile Tasarım Matrisi.....	71
Tablo 4.11 Vişne Çekirdeğinin Jenkner Tipi Retortta Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimi ile Tasarım Matrisi.....	74
Tablo 4.12 Şeftali Çekirdeğinin Jenkner Tipi Retortta Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimi ile Tasarım Matrisi.....	74

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1	Selülozun Piroliz Basamakları	38
Şekil 3.2	Üç Bölge Şaftlı Reaktör Fırında Sentez Gazı Üretim	43
Şekil 3.3	Standart Gazlaştırma Sistemi	44
Şekil 3.4	Lacotte Sistemi	45
Şekil 4.1	TGA Cihazının Kesiti	57
Şekil 4.2	Jenkner Tipi Karbonizasyon Retortu	58
Şekil 4.3	Vişne Çekirdeğinin Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen TG Eğrileri	61
Şekil 4.4	Şeftali Çekirdeğinin Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen TG Eğrileri	62

ÖZET

Enerji ihtiyacımızın büyük bölümünü karşılayan fosil enerji kaynaklarının yakın bir gelecekte tükenecek olması, alternatif enerji kaynaklarının yaygın olarak kullanımını gerektirmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları güneş, rüzgar, hidrolik, jeotermal, dalga ve biyokütle enerjisi gibi kaynakları kapsamaktadır. Biyokütle kaynak potansiyeli, bugünkü küresel ticari enerji kullanımının 10 katı ve besin enerjisi tüketiminin 200 katına eşdeğerdir. 1973' te gerçekleşen enerji krizinden sonra dünya enerji açığının karşılanması için biyokütle kullanımı üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Biyokütle kaynakları yakıldığında güneş enerjisinin depolanmasından kaynaklanan büyük miktarda ısı açığa çıkmaktadır. Düşük yoğunluğa sahip olan güneş enerjisinin depolanması hassas kollektörler aracılığıyla bile zordur. Ancak, biyokütle bu enerjiyi yapısında depoladığından önemli bir alternatif enerji kaynağıdır.

Biyokütle dönüşüm teknolojileri; fiziksel, termokimyasal ve biyokimyasal dönüşüm prosesleri olmak üzere üç temel kategoride sınıflandırılabilir. Fiziksel prosesler öğütme, kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve briketlemedir. Termokimyasal prosesler (doğrudan yakma, gazlaştırma, piroliz ve karbonizasyon ve sıvılaştırma) uygulandığında sıvı ürünler (katran, pirolitik yağ), gaz ürünler (pirolitik gaz) ve katı ürünler (char, odun kömürü) elde edilmektedir. Biyokimyasal dönüşüm proseslerinin ana ürünleri ise biyogaz, hidrojen ve etanoldür.

Piroliz, biyokütlenin inert ortamda 750 K civarında ısıtılarak sıvı, katı, yoğunlaşmayan gaz ürünlere dönüşmesini sağlayan termokimyasal dönüşüm prosesidir. Piroliz prosesinin amacı yüksek sıvı ürün verimi elde etmek ise düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı; yüksek gaz ürün verimi elde etmek ise düşük ısıtma hızı uygulanmalıdır. Eğer yüksek katı ürün verimi elde edilmek isteniyorsa ısıl bozundurma işlemi, düşük sıcaklık ve düşük ısıtma hızında gerçekleştirilir ve proses karbonizasyon adını alır. Metalurjik (bakır, çelik, alüminyum, bronz), tarımsal (tütün işleme), evsel (yemek pişirme ve ısıtma), kimyasal (aktif karbon, silisyum karbür, karbon monoksit, karbon disülfür ve farmasötik maddeler) amaçlı kullanılan odun kömürü karbonizasyon prosesinin önemli bir ürünüdür.

Bu çalışmada, farklı karbonizasyon koşullarının katı ürün verimi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla bitkisel atık olan şeftali ve vişne çekirdeğinin karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Etkileri araştırılan parametreler: sıcaklık (723 K ve 823 K), tanecik boyutu (0.250-0.355 mm, 1-1.4 mm) ve azot gazı debisi (0, 40 cc/dak ve 1000 cc/dak)dir. Tüm deneyler 5 K/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon deneyleri, ısı ve kütle transfer etkilerinin farklılıklarının gözlemlenmesi için iki farklı sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu sistemler termogravimetrik analiz sistemi (TGA) ve Jenkner tipi sabit yataklı karbonizasyon retort sistemidir.

SUMMARY

The fact that fossil fuels which meet most of our energy requirements will be depleted in near future, necessitates the usage of alternative energy sources extensively. Renewables cover sources of energy such as solar, wind, hydro, geothermal, wave, tidal and biomass. The potential of biomass sources is about 10 times the present global commercial energy use and 200 times food energy consumption. Since the energy crisis of 1973, considerable interest has developed in the use of biomass to help meet the energy budget of the world. When biomass is burned, it releases considerable amount of heat originating from deposition of the solar energy. It is very difficult to deposit solar energy with very low intensity even with sensitive collectors. However, biomass can deposit this energy in its structure. Therefore, biomass is considered as an important alternative energy source.

The conversion technologies for utilizing biomass can be separated into three basic categories: physical processes, thermochemical processes and biochemical processes. Physical processes are grinding, drying, filtration, extraction and briquetting. When the thermochemical processes (direct combustion, gasification, pyrolysis and liquefaction) are applied, liquid products (wood tar, tar, oil, pyrolytic oil), gas products (wood gas, pyrolytic gas), solid products (char, charcoal) are produced. The major products of biological conversion processes are biogas, hydrogen and ethanol. Pyrolysis is the thermochemical process that converts biomass into liquid, charcoal and non-condensable gases, by heating the biomass to about 750 K in the absence of air. If the purpose is to maximize the yield of liquid products resulting from biomass pyrolysis, a low temperature, high heating rate, short gas residence time process would be required. For high gas product yield, low heating rate, long gas residence time process would be required. If the purpose is to maximize the solid product yield, a low temperature, low heating rate process which is called carbonization would be chosen.

Charcoal is very important product of carbonization processes. Charcoal is used in many commercial applications such as: metallurgical (copper, steel, aluminium, bronze), agricultural (tobacco processing), domestic (cooking and heating), chemical (activated carbon, carbon black, silicon carbide, sodium cyanide, carbon monoxide, carbon disulphide, and pharmaceuticals).

In this study, carbonization process has been conducted on the samples of peach and sour cherry stones to determine the effects of carbonization temperature, particle size and sweep gas flow rate on the solid product yields. Particular variables investigated were temperature (723 K, 823 K), particle size (0.250-0.355 mm, 1-1.4 mm) and nitrogen gas flow rate (0, 40 and 1000 cc/min). All experiments were performed at a heating rate of 5 K/min. The carbonization process is carried out in two different systems namely Thermogravimetric Analysis (TGA) system and Jenkner type fixed bed carbonization retort in order to compare the mass and heat transfer effects.

1 GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji, insanoğlunun temel girdilerinin karşılanması, ülkelerin sosyal ve ekonomik olarak kalkınmasında en önemli gereksinimlerden biridir. Dünya nüfusu ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerji gereksinimi giderek artmakta buna karşın fosil enerji kaynaklarının rezervleri hızla tükenmektedir. Fosil kaynakların dünya üzerindeki rezervleri Tablo 1.1’de, bölgesel fosil yakıt tüketim değerleri Tablo 1.2’de verilmiştir[1, 2].

Tablo 1.1: Dünya Fosil Yakıt Rezervleri [1, 2]

Bölge	Petrol (milyar ton)	Doğal gaz (trilyon m³)	Antrasit ve bitümlü kömür (milyar ton)	Bitümlü ve Linyit (milyar ton)
Kuzey Amerika	8.80	7.31	120.22	137.56
Orta ve Güney Amerika	14.60	7.19	7.73	14.01
Avrupa ve Avrasya	14.50	62.3	144.87	210.49
Orta Doğu	99.00	71.72	1.71	-
Afrika	13.50	13.78	55.17	0.196
Asya ve Okyanusya	6.40	13.47	189.34	103.12
Toplam	156.70	175.78	519.06	465.39

Tablo 1.2: Dünya Fosil Yakıt Tüketimi [1, 2]

Bölge	Petrol (milyon ton)	Doğal gaz (milyar m³)	Kömür (mtoe)
Kuzey Amerika	1093.2	762.6	612.7
Orta ve Güney Amerika	216.6	109.5	17.7
Avrupa ve Avrasya	942.3	1084.1	535.9
Orta Doğu	214.9	222.7	8.6
Afrika	120.5	66.8	97.2
Asya ve Okyanusya	1049.1	345.5	1306.2
Toplam	3636.6	2591.2	2578.3

Türkiye'nin nüfusu 1990-99 arası %1.9 artarak, 2000 yılında 67.8 milyona ulaşmıştır. Ekonomik büyüme stratejisi 1980'li yıllarla birlikte önemli bir değişim geçirmiş ve izleyen dönemde temel olarak, ekonominin verimlilik ve rekabet gücünü arttırmak hedeflenmiştir. Sonuç olarak 1980-2001 döneminde, GSMH reel olarak yılda ortalama %3.65 dolayında büyürken, 1980 yılında 1,570 dolar olan kişi başına milli gelir, yıllık ortalama %1.5 artışla, 2001 yılında 2,900 dolara ulaşmıştır. Bu arada ekonomik yapı önemli oranda değişmiş ve tarımın payı azalırken, hizmet sektörlerinin payı artmıştır. 2001 yılı GSMH'sının %13'ünü tarım, balıkçılık ve ormancılık, %26'sını sanayi ve inşaat, %61'ini hizmet sektörleri oluşturmuştur[3].

GSMH artışıyla birlikte, toplam birincil enerji arzı (TBEA) 1973-2000 arasında yılda %4.4 artarak (IEA Avrupa ortalaması %0.8), 1990'da 53 MTEP'den (milyon ton petrol eşdeğeri), 2001'de 76 MTEP'e ulaşmıştır. 2001 yılındaki talebin en büyük kısmını, 30.9 MTEP ve %40.7 payla petrol karşılamış; 1970'e kadar var olmayan doğal gaz 2001 yılında, 14.87 MTEP ile %19.6 oranına ulaşmıştır. Talebin kalan %15.7'lik kısmı linyit, %9.3'ü taşkömürü, %8.2'si ticari olmayan ve %3.8'i diğer yakıtlardan, %2.7'si de hidroelektrik kaynaklardan karşılanmıştır. Nüfus artışı ve ekonomik büyüme eğilimleri göz önünde bulundurulduğunda, TBEA'nın 2010'da 154 MTEP'e ulaşması beklenmektedir[3].

Kişi başına enerji tüketimi 1990'da 945 KEP'den, 2000'de 1,199 KEP'e yükselmiştir. Türkiye bu durumuyla, dünya nüfusunda %1.1'lik, enerji tüketiminde ise %0.86'lık bir paya sahiptir. Dolayısıyla kişi başına dünya ortalamasının dörtte üçü kadar (54 GJ) enerji tüketmekte ve bu açıdan AB üyeleri, hatta daha geniş kapsamda Avrupa ülkeleri ve OECD üyeleri arasında sonuncu sırada bulunmaktadır[3].

Türkiye' de enerji üretimi 1990'da 25.48 MTEP düzeyinde iken, 2001 yılında 25.17 MTEP olarak gerçekleşmiştir. Petrol ve doğal gaz üretimi nisbeten az olup, esas yerli enerji kaynağını, çoğu linyit olmak üzere, kömür oluşturmıştır. Linyit üretimi 1980'lerin başlarında artarak, 1999 yılında 12.24 MTEP (65 Mt) ile en yüksek seviyesine ulaştıktan sonra, 2001 yılında 11.61 MTEP'e (59.5 Mt) gerilemiştir. Mevcut öngörüler linyit üretiminin artık bir dengeye ulaştığı yönündedir. Taşkömüründe ise, 1990'da 2.7 milyon ton olan üretim, 2001'de 2.4 milyon tona gerilemiştir. 2001 yılındaki birincil enerji üretiminin %51.1'i kömürden, %11.7'si petrol ve doğal gazdan, %8.2'si hidrolik enerjiden, %24.7'si de ticari olmayan kaynaklardan sağlanmıştır(Tablo 1.3). 2001'de, hidroelektrik hariç yenilenebilir enerji üretimi 7.27 MTEP'i bulmuştur. Bunun esas kısmı olan 4.88 MTEP'i odun, 1.33 MTEP' i hayvan ve bitki artıkları, 0.76 MTEP'i jeotermal, kalan 0.29 MTEP'i de güneş enerjisi oluşturmıştır(Tablo 1.4)[3].

Tablo 1.3: Birincil Enerji Üretimi (MTEP) [3]

	1990	Pay %	2000	Pay %	2001	Pay %
	3.902	15.3	2.887	10.8	2.679	10.6
Linyit	9.524	37.4	12.128	45.2	11.611	46.1
Taşkömürü	2.080	8.2	1.159	4.3	1.255	5.0
Doğalgaz	0.193	0.8	0.582	2.2	0.284	1.1
Hidrolik güç	1.991	7.8	2.656	9.9	2.065	8.2
Ticari olmayan	7.208	28.3	6.457	24.0	6.211	24.7
Diğer	0.580	2.3	0.986	3.7	1.069	4.2
Toplam	25.478	100.0	26.855	100.0	25.174	100.0

Tablo 1.4: Hidrolik Güç Hariç Yenilenebilir Enerji Üretimi (MTEP) [3]

	1990	Pay(%)	2000	Pay(%)	2001	Pay(%)
	5.361	69.9	5.081	68.3	4.879	67.1
Hayvan ve bitki atıkları	1.847	24.1	1.376	18.5	1.332	18.3
Jeotermal Enerji	0.433	5.6	0.713	9.6	0.764	10.5
Güneş Enerjisi	0.028	0.4	0.262	3.5	0.287	3.9
Rüzgar Enerjisi	0.000	0.0	0.003	0.0	0.005	0.1
Toplam	7.669	100.0	7.435	100.0	7.267	100.0

Ekonomi hızla büyürken ülkemizdeki enerji üretiminin dengeye ulaşması, enerji ithalatının hızla artmasına yol açmıştır. Türkiye, enerji kaynakları açısından dışa bağımlı bir ülkedir. 2000 yılı itibariyle yılda tükettiği yaklaşık 80 milyon ton kömürün %85' ini kendi üretirken, 31 milyon ton ham petrolün %91'ini, 15,1 milyar metreküp doğal gazın %96'sını ithal etmiştir. Ayrıca, tükettiği 128 TWh'lık elektriğin 3 TWh'ını Bulgaristan ve Gürcistan gibi komşularından sağlamıştır[3].

Ülkemiz enerji tüketiminin önemli bir bölümünü dışalım ile karşılayan ve kendi enerji kaynaklarının en verimli biçimde kullanmak zorunda olan bir ülke olduğu için artan enerji dışalımının azaltılması ve çevre sorunlarının çözülmesi açısından yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması gereklidir.

Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli açısından çeşitlilik göstermektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütlenin geniş potansiyeli ve çok sayıda değerlendirme seçeneği bulunmaktadır.

Ana bileşenleri karbo-hidrat bileşikler olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler “Biyokütle Enerji Kaynağı”; bu kaynaklardan üretilen enerji ise “Biyokütle Enerjisi” olarak tanımlanmaktadır. Bitkisel biyokütle; yeşil bitkilerin, güneş enerjisini fotosentez ile doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşmaktadır. Diğer biyokütle kaynakları ise bitkisel biyokütleden türetilmektedir[4].

1800'lü yılların ortalarına kadar, dünyadaki enerji ve yakıt gereksinimlerinin büyük bölümünü karşılamış olan biyokütle, sanayileşmiş ülkelerde, başlangıçta yavaş daha

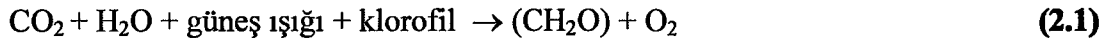
sonra ise hızlı bir şekilde yerini fosil yakıtlara terk etmeye başlamıştır. Fakat, 1970’li yıllarda yaşanan petrol krizi sonrasında bir çok hükümet tarafından yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyokütlenin öneminin farkına varılmış; ithal edilen petrolden kaynaklanan bütçe açığının ödemeler dengesindeki olumsuzluklarının, yerli kaynaklara yönelerek ithal petrol tüketiminin azaltılması ile giderilebileceği anlaşılmıştır. Örneğin, 1970’li yılların sonunda biyokütlenin Amerika’nın enerji tüketimindeki payı 850,000 BOE/gün (BOE : Barrels of Oil Equivalent), diğer bir deyişle toplam enerji tüketiminin % 2’sinin biraz üzerindeydi[5].

Isıl bozundurma süreçleri ile biyokütle sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülmekte ve bu ürünler enerji teknolojisi kapsamında ve endüstriyel alanlarda kullanılabilmektedir. Bu çalışmada, bitkisel atık olan şeftali ve vişne çekirdeğinin farklı koşullarda karbonizasyonu gerçekleştirilerek karbonizasyon koşullarının katı ürün verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla yapılan teorik çalışmada; biyokütle enerjisi, biyokütle dönüşüm teknolojileri genel başlıklar altında kaynak tarama verileri derlenmiş; deneysel çalışmada ise, şeftali ve vişne çekirdeğinin farklı sistemlerde ve koşullardaki karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2 BİYOKÜTLE ENERJİSİ

Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan, bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı; bu kaynaklardan üretilen enerji ise ‘Biyokütle Enerjisi’ olarak tanımlanmaktadır. Bitkilerin fotosentezi sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli şekillerde kullanılabilen bu enerjinin kaynağı güneştir. Güneş enerjisinin biyokütle şeklinde 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 açığa çıkan karbondioksit ise daha önce bu maddelerin oluşumu sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütle kaynaklarından enerji elde edilmesi sırasında çevre, CO₂ salınımı açısından korunmuş olacaktır. Bitkiler yalnız besin kaynağı değil, aynı zamanda çevre dostu tükenmez enerji kaynaklarıdır[6].

Karbondioksitin fotosentez yoluyla organik bileşiklere dönüştürülmesi sonucunda güneş enerjisi, biyokütlerde sabit karbon olarak depolanmaktadır. Bu adım aşağıdaki denklemle gösterilmektedir[5].



CH₂O yapıtaşı ile gösterilen karbonhidratın oluşumu için yaklaşık 470 kJ (112 kcal) enerji absorblanmaktadır ve açığa çıkan oksijen sudan kaynaklanmaktadır. Fotosentezin moleküler mekanizması ile ilgili hala yanıtlanamamış pek çok soru bulunmasına karşın, taze biyokütle gelişimi için gerekli olan koşullar iyi bir şekilde belirlenmiştir. Bunlar: karbondioksit, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki ışık, klorofil katalizörü ve bir canlı bitkidir. Güneş ışığının biyokütle tarafından tutulma veriminin üst limitinin % 8-15 arasında değiştiği tahmin

edilmekte; ancak birçok gerçek durumda bu değerin % 1 veya daha küçük olduğu düşünülmektedir[5].

Selülozik biyoktle; selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana organik bileşeni içerir. Doğada en çok rastlanan ve odunun ana organik bileşiklerinden biri olan selüloz, β -1, 4-D glukopiranoz düz zincirlerini içeren, ortalama molekül ağırlığı 100,000 olan bir polimerdir. Büyük bitki dokularının önemli bölümü selülozdur. Saf selülozun kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile gösterilmekte olup, formülde “n” polimerizasyon derecesini belirtmektedir. Selüloz, lineer yapıda, anhidrit glikozlardan meydana gelmiş olup bir anhidrit glikoz ile bağlanarak, selüloz zincirini oluşturmuştur. Zincirlerin hepsinde birincil ve ikincil hidroksil grupları vardır. Selüloz zincirleri çok sayıda hidroksil grubu ile diğer selüloz zincirlerine bağlanır ve sıkı bir kristal yapı oluşur. Selüloz daha çok kristal yapıdadır, ayrıca amorf bölgeler de içermektedir. Kristal yapı içinde açıkta hidroksil grubu bulunmadığı için yapıya su girememektedir. Kristal kısımların uzunluğu 50-60 nm’ dir. Su, yapıdaki hidroksil gruplarına (odundaki çekme direncini sağlayan gruplar) hidrojen köprüleri ile bağlanır ve bitişik zincirler arasına girerek onları birbirinden ayırır; böylece hücre çeperinde daralma ve genişlemeler olur. Bu hidroksil grupları, selüloza higroskopik özellikler verir. Selüloz; su, seyreltik asit ve seyreltik alkalide çözünmez, derişik asit ve derişik alkalide znr. Selülozun hidroliz ürünü glikozdur. Odun selülozu, hücrelerin büyüklüğü ve şekli dolayısıyla morfolojik bakımdan sürekli olmayıp pamuk selülozundan oldukça farklıdır[7].

Odun hücre çeperindeki polisakkaritlerin %35-50’si hemiselülozdur. Hemiselüloz, ksilanlar ve galaktoglukomannanlardan oluşmuş, iki değişik yapıda olup; galakturonik asit kalıntısı, glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz, 4-O-metil glukoronik asitten oluşan polisakkarit karışımıdır. Hemiselüloz, genellikle selülozdan daha düşük molekül ağırlığına (<30,000) sahip, selülozun aksine amorf yapıda ve seyreltik asit ve alkalide zneabilen higroskopik bir polisakkarittir. Hidrolizinde odun şekeri denilen ksiloz ve arabinoz ile asetik asit, metanol gibi maddeler elde edilmektedir[7].

Lignin, karmaşık bağlı; yüksek molekül ağırlıklı bileşik olup deneysel olarak $C_9H_{10}(OCH_3)_{0.9-1.7}$ kapalı formülü ile ifade edilir. Lignin, sert odunlara nazaran yumuşak odunlarda daha fazla bulunur ve daha yüksek polimerleşme derecesine

sahiptir; molekül ağırlığı 900-10,000 arasında değişen, amorf yapıda, metoksil, hidroksil, metilendioksit, karboksil, vanilin ve doymamış hidrokarbon gruplarını içeren, üç boyutlu fenil propan ünitelerinden oluşmuş bir polimerdir. Yapısındaki %6-24 oranında bulunan metoksil (-OCH₃) grubu ile karakterize edilir. Odunun su ve alkol-benzen karışımında çözünen maddeleri ekstrakte edildikten sonra derişik asit (%72'lik sülfürik asit ve %45'lik hidroklorik asit çözeltileri) ile tepkimesi sonrasında geride bıraktığı madde lignindir. Lignin selüloz lifleri arasına yerleşmiş durumdadır. Ligninin higroskopikliği selüloz ve hemiselülozdan daha azdır[7].

Biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi bileşenlere ek olarak ekstraktif olarak isimlendirilen yapıları, su ve külü oluşturan inorganik bileşenleri içermektedir. Ekstraktif madde polar olan veya olmayan çözücülerde çözünebilir; fenolik bileşikler, terpenler, alifatik asitler, alkoller, şekerler, aminler, eterlerden oluşmaktadır[5, 7].

Biyokütle yenilenebilir ve çevre açısından temiz bir enerji kaynağıdır. Biyokütle yakıldığında karbondioksit açığa çıkmasına rağmen, fotosentez sırasında karbondioksitin yeşil bitkilerce kullanılması, çevreyi sera etkisinden korumaktadır. Başka bir deyişle, biyokütle doğal karbon çevriminin bir parçasıdır. Biyokütle yakıtları ihmal edilebilecek derecede az kükürt içerir ve yakıldıkları zaman asit yağmurlarına neden olan kükürtdioksit üretmez. Biyokütlenin yakılmasıyla, kömürün yakılması sonucu elde edilen külden daha az miktarda kül elde edilir ve bu kül tarımsal amaçlar için toprakta katkı maddesi olarak kullanılabilir. Ayrıca, kentsel katı atıkların enerji üretimi için değerlendirilmesi belediyelerdeki atık yönetim problemini azaltmaktadır[8].

Biyokütle, hemen her yerde yetiştirilebilmesi, üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi, depolanabilir olması, düşük ışık şiddetlerinin yeterli olması, sosyo-ekonomik gelişmelerde önemli olması gibi özelliklere sahip olduğundan enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Biyokütle evrensel bir kaynaktır ve dünyadaki fiyat dalgalanmalarını ya da ithal yakıtlarda görülen arz belirsizliklerini göstermemektedir. Gelişmiş ülkelerdeki biyodizel ve etanol gibi sıvı biyoyakıtların kullanılması, ithal petrol ürünlerindeki ekonomik baskının azalmasına neden olmaktadır[8].

Tablo 2.1'de çeşitli biyokütle türlerinin bileşimleri verilmiştir[9].

Tablo 2.1: Çeşitli Biyokütle Türlerinin Bileşimleri

	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Ekstraktif madde (%)	Kül (%)
Yumuşak ağaç	41	24	28	2	0.4
Sert ağaç	39	35	20	3	0.3
Çam kabuğu	34	16	34	14	2
Saman (buğday)	40	28	17	11	7
Pirinç kabuğu	30	25	12	18	16
Turba	10	32	44	11	6

2.1 Biyokütle Türleri

2.1.1 Bitki Atıkları

Tarımsal ekinlerin çoğu, özellikle de yeşil bitkilerin önemli bir kısmı ticari amaçla üretilirler. Ekinlerden kar edebilmek için 1 hektarlık alandan belirli miktar ürün elde edilmesi gerekir. Bu miktar; buğday ve arpa için 4-5 ton/ha kadardır. Genellikle bitkilerin %60' ı işe yaramayan kısımlardan oluşur ve biyokütle enerji kaynağı olarak değerlendirilebilir. Bitki atıkları; doğrudan yakılabilen kuru bitki atıkları, ıslak bitki atıkları ve tahıl çöpleri olarak sınıflandırılabilir[10].

Bitki atıklarından elde edilmesi düşünülen enerji miktarı hasat edilebilir olması şartıyla bir ekinin toplam organik madde miktarı ile yakından ilgilidir. Tarımsal atıkların enerji potansiyelinin belirlenmesi için bilinmesi gerekli parametreler şunlardır: yıllık tarımsal bitki üretimi ve bitki atıkları, kuru ağırlık, elde edilebilirlik ve kül miktarı. Toplanabilen tarımsal kuru atığın enerji içeriği, atığın organik içeriğinin miktarına ve organik maddenin ısıl değerine bağlıdır[10].

Tarımsal atıklardan enerji üretimine verilebilecek en iyi örnek şeker kamışı küspesidir. Buhar eldesinde ve elektrik üretiminde dünyanın birçok bölümünde kullanılmaktadır. Şeker kamışı küspesi, şeker kamışı endüstrisinde açığa çıkan

değerli bir yan üründür ve buhar eldesinde, elektrik üretiminde dünyanın birçok yerinde kullanılmaktadır. Örneğin; Dahu ve Hawaii adalarındaki şeker kamışı üretimi durdurulana kadar, şeker kamışı küspelerinden elde edilen enerji, Hawaii adasında kullanılan elektrik enerjisinin %10'unu karşılamaktaydı[5].

Bütün dünya ülkelerinde kuru tarımsal atıkların değerlendirilmesiyle büyük miktarda enerji sağlanmaktadır. Dünyadaki buğday, arpa, mısır, yulaf, çavdar, pirinç kabuğu ve şeker kamışı küspesi ile birlikte, 900 Mt'luk maddenin sağladığı enerji yaklaşık 360 Mt'luk petrole eşdeğerdedir. Avrupa Topluluğu'na üye ülkelerde ise, şeker kamışı küspesi hariç, kuru atıklardan 45 Mt petrole eşdeğer enerji üretilmektedir[9].

2.1.1.1 Doğrudan Yakılabilen Kuru Bitki Atıkları [10]

Tahıllardan elde edilen saman ve diğer ekinlerden sağlanan gövde türü atıklar, tarımdan elde edilen bitki atıklarının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Bunlar diğer ekin atıklarından düşük nem içerikleri ile ayrılmaktadır. Tahıl çöplerinde yaklaşık %14 kadar nem bulunmaktadır. Böylece bu atıklar, yakıt olarak kullanımları açısından çok fazla nem ihtiva eden gelişmiş sebzelerden çıkan atıklarla karşılaştırıldığında, nem giderme işlemi uygulanmadan kullanılmaya veya yakılmaya hazır durumdadır.

Doğrudan yakılabilen bitki atıklarına buğday ve arpanın yanında nispeten kuru gövde atıkları, çavdar, yulaf çöpü, mısır sapı ve üzüm posasından kalan kuru küspeler, kolza ve hayvan yemi olarak yetiştirilen kuru fasulye ve bezelye de dahil edilebilir. Bunlara ek olarak tropikal bitkiler düşünüldüğünde şeker kamışı küspesi, odunsu gövdesi olan manyok, kenevir, hint keneviri ve sisal keneviri gibi ticari liflerin üretiminde kullanılan bitkilerden kalan atıklarla, çay yetiştirme alanındaki büyük çalılar da göz önüne almak gerekir.

Sapları bulunmayan, fındık kabuğu, badem kabuğu ve eski meyve bahçelerinin bulunduğu araziler kazıldığında ortaya çıkan odunsu atıklarla, hindistan cevizi kabukları gibi diğer bazı kuru atıklar da aynı amaçla kullanılabilir.

2.1.1.2 Islak Bitki Atıkları [10]

Islak tarımsal atıklar genellikle, coğrafi yapıya bağlı olarak yapraksı maddeleri veya nemli sebze gövdelerini içerir. Sebzeler daha çok yiyecek olarak tüketilirler.

Değerlendirilebilecek potansiyeli olan, iki ıslak bitki atığı kalıntısı vardır. Bunlar şeker pancarı ve patatestir. Şeker pancarı nerede bulunursa bulunsun, miktarı ve bıraktığı kalıntı açısından endüstriyel önemi olan, bir çok alanlarda kullanılabilen, ayrıca enerji üretmek amacıyla yararlanılabilecek bir bitkidir. Şeker kamışı atıkları, yeşil başlı ve aynı zamanda kamış kesilirken kalan kahverengi kısımlardan oluşur. Patatesten kalan atıklar ise bitkinin üstünde bulunan yeşil kısımlardır. Bu atıklar şu anda enerji üretme amaçlı olarak kullanılmamaktadırlar. Ancak uygun harmanlama yapılırsa patatesin üst kısımları da potansiyel enerji kaynaklarına dahil edilebilir.

Enerji sağlamak amacıyla kullanılan diğer ıslak atıklar, Brüksel lahanası, kış lahanası, karnabahar, bezelye ve fasulyedir. Bezelye ve fasulye atıkları; ekin kökleri ve bazı durumlarda da kabuklardan ibarettir. Havuç gibi bazı bitkilerin ekin kökleri ve domatesin ekin sapları da ıslak atıklar içinde yer alırlar.

2.1.1.3 Tahıl Çöpleri

Tahıl çöpleri ve hububatlardan elde edilen ürünlerin miktarı mevsimden mevsime değişen iklimsel faktörlerin yanında ekin çeşidine de bağlıdır. Ülkeden ülkeye değişen farklı miktarlardaki üretimler rekabet piyasasıyla ilgili olarak saman kullanımlarını ve satın alınacağı zaman da pazar fiyatlarını etkiler. Tahıl çöplerine örnek olarak şeker pancarı yaprakları, patates sapları ve yumruları, bezelye ve fasulyeden çıkan ekin kökleri ve kabuklar, Brüksel lahanası atıkları verilebilir[11].

2.1.2 Hayvan Atıkları [12]

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan hayvan atıkları bazı istenmeyen özelliklere sahiptir, bunlar; su içeriklerinin yüksek olması, kötü kokulu ve dayanıksız olmalarıdır. Hayvan, besininden yeterince yarar sağlayamadığı zaman, hayvan dışkısı tam anlamıyla yakıt sayılabilir. Oysa hayvan yemi, hububat ve diğer besinlerle, potansiyel enerji bakımından zengin olan karbon bileşikleri, genellikle tamamen sindirilir ve hazmedilir. Bu nedenle hayvan atıkları enerji değeri olmayan kül veya metabolizma için yararsız enerji içeren lifli maddeler açısından zengindir.

Günümüzde hayvan atıkları iki şekilde değerlendirilebilir:

1. Güneşte kurutulduktan sonra doğrudan yakılarak değerlendirilir.

2. Anaerobik sindirimle biyogaz üretimde kullanılır.

Güneşte kurutma yöntemi, yalnızca iklimin uzun süre kuru ve sıcak olduğu yerlerde kullanılır.

Bileşimlerinin farklılığına rağmen hayvan atıklarının ısı içeriği, bitkilerin ısı içeriğinden çok farklı değildir. Bu değerler yaklaşık olarak hayvan atıkları için 14-22 MJ/kg aralığında değişirken kuru bazda bitkiler için 17.5 MJ/kg olarak verilmektedir.

Domuz ve tavuklardan gelen atıkların biyogaza dönüşüm verimi genellikle yüksektir. Bunun nedeni, besinin içerdiği selüloz maddesinin çoğunun atıkta kalması ve metan üreten mikroorganizmalarca dönüştürülmesidir. Bu atıkların CH₄ içeriği 400-500 l/kg katıdır (bu değer %60-70 hacim yüzdesine eşdeğerdir).

Bilindiği gibi hayvan barınaklarına saman, tahta talaşı vs serilmektedir. Hayvan dışkısıyla karışan bu maddelerin ısı değere katkısı da göz önünde bulundurulmalıdır. Zemin maddeleri yakıt olarak kullanıldıklarında en yüksek verim güneşle kurutulduktan sonra doğrudan yakma ile sağlanır.

Günümüzde çiftliklerin depolama sistemleri sulandırılmış domuz ve sığır gübresi için çamur tanklarını, daha katı atıklar için duvarlarla ya da toprak yığınlarıyla sınırlı depoları içerir. Samanla karışık çiftlik gübresi de buna dahildir. Özellikle gübre yığınlarıyla yapılan araştırmalar, çiftlik depolama yönteminin, depolanan maddelere havanın nüfuz etmesi bakımından yetersiz olduğunu göstermiştir, yani, anaerobik oksitlenme yoluyla bir karbon kaybı vardır. Diğer kayıplar; özellikle azot kaybı, sıvı kısımların akararak gitmesi ve yağmur suyuyla süzülmesi sonucu ortaya çıkan kayıplardır.

Gübre, yakıt olarak kullanılmak için depolanmışsa bazı önlemler alınmalıdır. Bu önlemler; yağmura karşı korumak, depolanmış maddenin yüzey-hacim oranını en aza indirmek ve belki de yüzeyi örtmektir.

Hayvan atıklarının özellikleri, toplama ve depolamadan etkilenir. Örneğin, hava dolaşımının iyi sağlandığı ortamlarda tavukların atıkları kafesin altındaki çukurlarda birikir ve %70 katı oranında kuru hale gelir; tanklarda birkaç ay tutulan sığır gübresinde ise toplam azot oranında bir azalma olurken amonyak azotunda bir artış gözlenir.

2.1.3 Enerji Bitkileri

Enerji bitkileri, özellikle enerji üretmek amacıyla yetiştirilen bitkilerdir. Bunlara örnek olarak; okaliptüs, söğüt, kavak gibi kısa dönemde yetişen bitkiler, sorgum, şeker kamışı, soya, ayçiçeği, pamuk gibi bitkisel yağ içeren bitkiler gösterilebilir. Bitkisel yağlar, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle önem taşımaktadırlar. Bu bitkilerden yağ çıkarmak için kullanılan ekstraksiyon teknikleri ve yetiştirmede kullanılan tarımsal teknikler oldukça basittir[8].

Enerji bitkilerinin yenilenebilir olmaları, fosil yakıtlara kıyasla daha az kirliliğe yol açmaları ve enerji depolama sorununu ortadan kaldırmaları, enerji sorunu çözümünde alternatif yakıt olarak kullanımlarını sağlamaktadır. Besin gereksinimini karşılamak için ekilen ürünlere göre daha az ilaçlama ve daha az gübre gerektirmeleri, kültür ve azot oksitli bileşikler atmosfere yaymadıkları için hava kalitesini artırmaları ve yeni doğal yaşam alanlarının gelişmesini sağlamaları gibi etkileri de, bu bitkilerin yetiştirilmesinin çevre açısından olumlu olduğunu göstermektedir. Bu özellikleri nedeniyle enerji bitkileri, diğer bitkilerin yetiştirilemediği alanlarda dahi üretilebilmektedirler[13].

Dünya yüzeyine gelen güneş enerjisi 3×10^6 EJ'dur. Bu enerjinin % 0.1'i fotosentez ile biyokütle oluşumuna harcanmaktadır. Bazı bitkiler verimli bir fotosentetik sisteme sahip olduklarından, yüzeylerine gelen güneş enerjisinin %2-3'ünü kullanabilmektedir. "C₄" bitkileri olarak bilinen bu bitkilerin özellikleri aşağıdaki gibi verilmektedir[6]:

- Düşük CO₂ derişimine gereksinim duyarlar,
- Yüksek sıcaklığa gereksinim duyarlar,
- Daha düşük oranda suya gereksinim duyarlar,
- Mevsimsel kuraklığa dayanıklıdırlar,
- Başlangıçta 4 karbon atomu içeren organik bileşikler bağlarlar ve
- Işık şiddetini kullanma yetenekleri yüksektir.

Tatlı sorgum, şeker kamışı, mısır ve miscanthus gibi bitkiler tipik "C₄" bitkileridir. Yulaf, arpa, pirinç, buğday, pamuk, yonca, soya fasulyesi, fıstık ve ayçiçeği gibi "C₃" bitkileri ise, ortalama 298 K sıcaklığındaki ortamları tercih etmektedirler[13].

Bu bitkilerden alkol ve diğer biyokütle yakıtları üretmek olanaklıdır. Alkol üretiminde en yüksek verim 3500 l/ha.yıl ile şeker kamışından sağlanmakta olup

bunu 3200 l/ha.yıl ile odun, 3000 l/ha.yıl ile sorgum izlemektedir. Mısırdaki bu değer 2000 l/ha.yıl değerine dūřmektedir. Buna karşın şeker kamışının tonundan 60 l, mısırdaki tonundan 300 l. alkol elde edilmektedir[13].

Enerji bitkisi yetiştirmede en önemli sorun, yiyecek alanlarını etkilemeden bu tür ürünlerin yetişebileceği yerleri bulabilmektir. Bu, Batı Avrupa'nın büyük çoğunluğunda gerçek bir sorun teşkil ederken, Avustralya, Kuzey ve Güney Amerika ve bazı ülkelerde ise bir problem oluşturmaz[14].

Kuzeybatı Avrupa'da ekilen ürünlerin çoğunu; şeker pancarı, kırmızı turp ve yonca otu gibi bir yılda yüksek ürün veren bitkiler oluşturmaktadır. Ancak gerek Kuzeybatı Avrupa'da gerekse benzer nüfus yoğunluğu ve iklimi olan yerlerde, etanol ile çalışan otomobiller için sürekli bir yakıt kaynağı olmasının dışında, şeker pancarı, enerji ürünü olarak dikkate alınmaz. Daha pahalı olmasına rağmen patates tercih edilir. Diğer potansiyel ürünleri ise daha karmaşık bir yapı göstermektedir. Ayrıca bu ürünler düşük şeker derişiminden yüksek değere doğru, fermantasyon ya da etanol üretimine uygunluğuna göre sıralanabilir. Örneğin; Yeni Zelanda'da kırmızı turp ve otlardan, Kudüs'te ise enginardan etanol elde etme işlemi uygulanırken, fermantasyona uygun karbonhidrat içeren çimen, yonca gibi otların etanol üretimi çok düşük düzeydedir. Bu tür ürünler, imkanlar elverdiği ölçüde kuru hasat için ya da anaerobik ayrışmada gıda deposu olarak kullanılmalıdır[14].

Kısa dönem ormanları kısa sürede yetişen daimi ormanlık ağaçlar kullanılarak enerji amaçlı bitki üretimidir. Kısa sürede yetişen orman bitkilerinin enerji üretmek amacıyla yetiştirilmesi ile yüksek oranda verim sağlanmaktadır. Normal şartlarda orman bitkilerinin enerji üretmek amacıyla kullanımı için en az 30 ile 80 sene beklemek gerekir. Bu nedenle orman bitkilerinden elde edilen biyokütle enerji kaynakları enerji üretimi açısından pek ekonomik değildir. Ürün verme süresi kısaltıldıkça biyoyakıtın fiyatı düşer; ancak, yapılan yatırım masrafları zamanla artar. İdeal olanı, ilk senelerde hızla büyüyen ağaçların sečilip ekilmesi ve uygun aralıklarla hasat edilmesidir. Bunun için en uygun ağaç cinsleri, sert kabukları olan ve çabuk büyüyen kavak ve okaliptüstür[15].

1970'lerdeki enerji krizinden sonra, uzun vadeli bir çözüm olarak kısa dönem ormanlarının yaygınlaştırılması düşünülmüştür. Kısa dönem ormanlarının avantajları ve dezavantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Avantajları:

1. Kükürt içeriğinin düşük olması,
2. Hayvan yemi sağlaması,
3. Hammaddelerinin doğaya zarar vermemesi,
4. Kullanım ve üretiminin atmosferdeki ısı ve karbondioksit dengesini olumsuz yönde etkilememesi,
5. Atıklarının kullanılabilir olması,
6. Alan başına fazla miktarda ürün elde edilmesi,
7. Yatırımdan daha kısa sürede daha çok verim alınması,
8. Hem geleneksel hem de yeni türde ürünlerin üretilmesidir.

Dezavantajları:

1. Kurma ve işletme güçlükleri, (bitki ekimi tek kültür ağırlıklı olacağı için hastalık veya zarar verici bir böcek istilasına daha açıktır.)
2. Bu iş için çok büyük alanların sağlanması ve adapte edilmesi gerekliliğidir. Bu nedenle, büyük çaplı mekanizasyon ve bitki ekimi için pahalıya mal olacak araçlara ihtiyaç duyulmaktadır[15].

Kanada ve İsveç, ülkelerinin petrol nedeniyle dışa bağımlılıklarını azaltabilmek için dünyada enerji ormancılığı konusunda uygulanmakta olan en büyük iki projeyi yürütmektedirler. Kanada, 1976 yılında başlattığı ENFOR (Energy from the forest) projesi ile orta ve uzun dönem sonunda enerji ormancılığının ülkenin birincil enerji kaynağı olmasını amaçlamıştır. Kanada 2050' li yıllarda enerjisinin yaklaşık %50' sini enerji ormancılığı ile karşılamayı planlamaktadır. İsveç, petrol fiyatlarının önemli ölçüde arttığı 1970' li yıllarda gerekli petrolün karşılanmasında ciddi

zorluklarla karşılaşmıştır. İsveç bu yıllarda ithal ettiği petrolün %70' inden fazlasını enerji üretimi için harcamıştır. Petrol konusunda önemli ekonomik sorunların çıkması, hükümeti 1975 yılında araştırma ve geliştirmeye yönelik enerji programını yürürlüğe koymasına neden olmuştur. Kısa dönem ormanları, ormancılığın bir enerji kaynağı olarak uygulanması için 1976 yılında "Enerji Ormancılığı Projesi" nin parasal olarak desteklenmesine karar verilmiştir. İsveç' te enerji ormancılığı işletmesine uygun toplam alan potansiyeli 4 milyon hektar büyüklüğünde olup, günümüzde mevcut enerji ormanlarından sağlanan odunun güç üretim tesislerinde yakılarak elektrik enerjisine dönüştürülmesi ile ülkenin enerji gereksiniminin yaklaşık %15' i karşılanmakta, bu oranın 2010' lu yıllarda %20' nin üzerine çıkması için yoğun çalışmalar yapılmaktadır[16].

Uluslararası Enerji Birliği' nin Ormancılık Enerji Kurumu enerji için odun üretimi konusunda on ülke arasında (Avusturya, Belçika, Kanada, Danimarka, Finlandiya, İrlanda, Yeni Zelanda, Norveç, İsveç ve ABD) bilgi değişimini ve geliştirilmesini sağlamaktadır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO), Uluslararası Ormancılık Araştırma Kurumları Birliği (IUFRO) ve Avrupa Ekonomik Topluluğu (EEC) da bu konuda aktif kuruluşlardır. Finlandiya ve İsveç'te doğal fosil enerji kaynakları olmadığı için, enerji ormanları görüşü büyük önem kazanmıştır. Bu iki ülke önemli fosil yakıt gereksinimlerinin %50' sini entansif orman işletmeciliğinin uygulandığı söğüt (*Salix spp.*) klonları üretimi ile karşılamayı planlamıştır. Söğütler İrlanda' nın plantasyon programında kızılgağaç (*Alnus spp.*) ve kavak (*Populus spp.*) türleri ile birlikte önem taşımaktadır. ABD' de kavak, kızılgağaç ve akçağaç (*Acer spp.*) türleri ile birçok başarılı program gerçekleştirilmiştir. Kanada' da kısa dönem ormanları melez kavak plantasyonu programı ile biyokütle enerji üretimi sağlanmaktadır. ABD' de 100 milyon hektar ve Kanada' da 20 milyon hektar kadar alanın gıda üretiminde herhangi bir düşüşe neden olmadan kısa dönem ormanları plantasyon tesisine uygun olduğu saptanmıştır[16].

Avrupa ülkelerinde de bu amaca yönelik geniş alanlar bulunmaktadır. İrlanda, işletilen turbalık alanları enerji ormancılığı amacıyla kullanmayı hedeflemektedir. Finlandiya ve İsveç' te enerji amaçlı söğüt plantasyonları turbalık alan ve ticari tarım alanları kurulmaktadır. Almanya gibi yoğun insan yerleşimlerinin bulunduğu ülkelerde tarım için uygun olmayan alanlarda yoğun olarak kısa dönem ormanları plantasyonların uygulanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca eski tarım alanlarının kısa

dönem ormanları plantasyonlara çevrilmesi durumunda, ileride gıda gereksiniminin artması söz konusu olduğunda bu alanların yeniden tarım alanlarına dönüştürülebilecekleri görüşü söz konusudur. Kısa dönem ormanları plantasyonlar için kullanılacak ağaç türlerinin; yetişme ortamı koşullarına uyum sağlaması, önemli böcek ve mantar zararlılarına karşı dayanıklı olması, ilk yıllarda hızlı büyümesi, vejetatif olarak hızlı büyüme yeteneğinde olup, hasattan sonra sürgün vererek kolayca yeniden üretim sağlaması gibi özelliklerinin bulunması gerekmektedir. Ülkemiz gibi ılıman iklim kuşağında bulunan ülkelerde yapılan plantasyonlarda kullanılan ve araştırılan türler; kavak, söğüt, kızılgağaç, okaliptus, akçaağaç, huş ve akasyadır. Enerji ormanı plantasyonu kurulurken toprağın derin ve besin maddeleri açısından zengin, taban suyu seviyesi normal olan iyi yetişme ortamlarında olmasına özen gösterilmektedir[16].

Ülkemizde orman varlığının %31'ine karşılık gelen 6.4 milyon hektarlık alan baltalık (normal, bozuk, çok bozuk) ormandır. Bu, 4 milyon hektarlık çok bozuk baltalık orman alanının enerji ormancılığına konu olabileceği söylenebilir. Orman Genel Müdürlüğü tarafından 1978 yılında başlatılan enerji ormancılığı projeleri ile 2001 yılına kadar 535,000 hektar enerji ormanı tesis edilmiştir. Ülkemizde uygulanan enerji ormancılığı çalışmaları Doğu, Güneydoğu, İç Anadolu ve Trakya bölgelerindeki çok bozuk meşe baltalıklarında yoğunlaşmıştır. Kapalılık derecesi düşük, çalılışmış, ölmekte olan meşeler toprak seviyesine yakın yükseklikten balta ile kesilmekte, kütükten ve köklerden sürgün üretilmesi amaçlanmaktadır. 5-10 yıllık idare süreleri sonunda kesilen sürgünler yöre halkı tarafından yakacak odun olarak kullanılmakta, yapraklar ise kışın hayvanlara yem olarak verilmektedir. Ülkemizde uygulanan enerji ormancılığı uygulaması bu konuda önder olan ülkelerinkiler ile kıyaslandığında birim alandan elde edilen odun ürünü çok azdır. Enerji ormancılığı uygulamaları ile üretilcek odun ürünü, ormanlarda hasat çalışmalarından sonra genellikle çürümeye bırakılan dal, kabuk ve tepe parçaları ile toplumun kullanmadığı odun ürünleri ve orman endüstrisinin yonga, talaş, kabuk gibi atıklarının enerji üretiminin gerçekleştirilebileceği ısı tesislerinin ülkemizin çeşitli yörelerinde kurulması ile, bu konuda lider olan Finlandiya ve diğer ülkelerde olduğu gibi, ülkemizin enerji açığının azaltılmasında yenilenebilir yeni bir enerji kaynağından yararlanılabilecektir[16].

2.1.4 Su Bitkileri [5]

Biyokütle enerji kaynağı olarak kullanılan diğer bir tür de suda yetişen bitkilerdir. Bu bitkilerin büyüme hızlarının ve üretkenlik seviyelerinin yüksek olması, biyokütle enerji kaynağı olarak kullanımlarını çekici kılmaktadır.

Enerji uygulamalarında kullanılabilecek en güçlü su biyokütlesi “sümbül (*eichhornia crassipes*)”dür. Bu biyokütle türü oldukça üretkendir ve ılıman iklimlerde yetişir. Uygun şartların sağlanması durumunda 150 t/yıl “sümbül” yetiştirilebilir. Kararlı durumda belirtilen miktarda “sümbül” yetiştirilmesi başarılı olduğu takdirde bu bitki en önemli suda yetiştirilen biyokütle adayı olacaktır. Diğer su biyokütelleri ise *spartina alterniflora*, *arundo donax* ve *cattail*dir.

Mikroalgler uzun süredir yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak araştırılmaktadır. Mikroalglerin 20,000’e yakın çeşidi bilinmektedir. “*Chlorella* ve *Scenedesmus*” çeşidi algler gün ışığında ve sürekli proseslerde üretilmektedirler ve yüksek fotosentez etkinlikleri bulunmaktadır. *Chlorella*’nın 1.0 kuru t/ha.yıl üretim kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir

Makroskopik çok hücreli algler veya deniz otları da yıllardır yenilenebilir enerji kaynağı olarak araştırılmaktadır. “*Macrocyclus pyrifera*, *Glaciloriatikvahiae*, *Sargassum natan* ve *S. fluiton*” bu tür alglere örnek olarak verilebilmektedir. *Macrocystis pyrifera*, yüksek potasyum içeriğine sahiptir ve 1. Dünya Savaşı boyunca potasyum kaynağı olarak kullanılmıştır; günümüzde, organik yapıştırıcı, kıvamlaştırıcı ve alginik asit türevlerinin kaynağı olarak kullanılmaktadır. Aynı şekilde, *Laminaria* da alginik asit türevlerinin üretiminde kullanılan bir kaynaktır.

2.1.5 Şehir Atıkları [17]

Herhangi bir yerleşim bölgesinden elde edilen şehir atıkları sıvı kanalizasyon atığı, katı evsel ve endüstriyel atıklardır. Değişken özellikleri yüzünden işleme ve yeniden ele geçirilme yöntemleri de değişkenlik gösterir.

Evsel ve endüstriyel katı atıklar kanalizasyon atığından daha büyük bir enerji kaynağıdır. Çeşitli formlarda ve ortamlarda bulunduklarından yok edilmeleri için de çeşitli yöntemlerin uygulanması gerekir.

2.1.5.1 Kanalizasyon Atığı [17]

Kanalizasyon atığı, insan dışkısı, evsel ve endüstriyel sıvı atıkların değişik oranlarda karışmasından oluşur. Günlük 1500 kcal'lık tipik bir yetişkin diyetinin tüketilmesi, 100 g. kuru maddenin atılmasıyla sonuçlanır ve bu bazda, normal bir insanın dışa atımı günde 87.6 g. Kuru maddedir. 9.17 MJ alımıyla bu diyet, metabolize olabilecek 440 g. katı maddeyi de içerir. Dışkı ise 27.2 g. katıyı ve 60.4 g. organik katıyı kapsar. Dışa atılan organik katılar yaklaşık 23 MJ/kg katı içerir, bu da kişi başına günde 1.39 MJ, yani hemen hemen kişi başına yılda 0.5 GJ'dür.

Kanalizasyon atığı işlenmesinin ilk aşaması, tanklardaki tortulaşmadır. Burada, tüm katılar dibe çöker, yağlar ise su yüzüne çıkar ve su yüzünden alınabilir. Bu tanklarda, tutulma süresi, yaklaşık dört saattir. Biriktirilen kanalizasyon çökeltisi genellikle katıların %50' sini kapsar. Bu ilk kanalizasyon çökeltisini izleyen aşamalardaki çökeltiiler daha değişik özellikler gösterir.

İkinci aşama ise oksitlenmedir. Bu aşamada çamuru filtreden damla damla akıtma ve deflektörler yardımıyla dağıtma işlemi gerçekleştirilir. Filtrenin yatak kısmı, taşlardan ya da diğer kaba materyallerden oluşur, kanalizasyon atığı buradan akar ve yavaşça hareket eden kollar tarafından da dağıtılır. Bu kollar nozul ve deflektörlerden oluşur.

Sisteme değişik sıcaklıklarda hava verilir. Böylece hareketli mikroorganizmalar içeren balçık, taşlara ya da onların yerine kullanılan plastik filtreye yapışır. Bu sistemin ilkesi, filtre yatağındaki organizmalar yardımıyla atığın kendi bünyesindeki organik maddeleri hücre sentezi ve enerji eldesi için kullanılabilir duruma getirmektir. Bu sebeple filtredeki organizmaları miktarı sürekli artar, filtre yatağından çıkan sıvı atıkta bol miktarda organizma bulunur. Sıvı atıklarının ikinci aşamayı besleyen katılardan ayrılarak ikinci tortulaşma işlemi için dibe çökeltmeleri sağlanır. İşlemde, ilk aşamadan sonra ayrılan kanalizasyon atıkları orijinal atıkların %40-45' ini içerir.

Filtreye alternatif, oksitleyici işleminin ikinci ana tipi ise harekete geçirilen kanalizasyon çökeltisi işlemidir. Bu da, kanalizasyon atığını hava püskürterek temizleme yoludur.

Havalandırma tankları 10-15 cm derinliğinde olup, atığı tutma süresi dört ile sekiz saat arasındadır. Havalandırma işlemi yeterli miktarda oksijen stoğu için gereklidir. Bu da çeşitli dağıtıcılar, döner tepsiler ya da fırçalarla yapılır.

2.1.5.2 Katı Şehir Atıkları [17]

Her yerleşim bölgesinde oluşan ev ve çöp atıklarına katı şehir atıkları denir. Bunlar genellikle yiyecek atıkları, kağıt, plastik, metal, cam ve seramikten oluşur. Yapısal olarak zamana ve yere göre farklılık gösterir.

Gelişmiş bir ülkede katı şehir atıklarının % 75' i organik ve bu yüzden yakılabilir. Bunların çoğu da metan gazı üretirler. Buna rağmen sadece küçük bir miktarı enerji üretimi için kullanılır. Tekrar kullanılabilen maddeler ayrıldıktan sonra kalan atıklar gömülür veya denize atılır. Eğer atılma alanları çok uzaksa ve ulaşım masrafları artıyorsa bu maddeler yakılır. Bu seçenekler gittikçe pahalı olmakta ve enerjinin yeniden kazanılması, atıkların yok edilme masraflarını ödeme yolu gibi görülmektedir. Metaller ve cam gibi yanıcı olmayan maddelerin ayrılması enerji üretimi için organik yüklü hammadde bırakması yüzünden avantajlıdır. Kullanılan yöntemler ise bunu daha homojen ve yararlı bir duruma getirmektedir.

Şehir atıklarının en önemli dezavantajı ise çok heterojen olmaları ve genelde %30-50 oranında yüksek nem içeriğine sahip olmasıdır. Yeniden enerji üretme tasarıları yıllardır yapılmasına rağmen katı atıkların çok az miktarı bu amaç için kullanılmaktadır. Evsel katı atıklardan enerji üretme yöntemleri şunlardır:

1. İşlenmiş veya işlenmemiş maddenin doğrudan yakılması
2. Anaerobik bozunma ile biyogaz üretimi
3. Piroliz ile gaz üretimi

İşlenmiş veya işlenmemiş maddenin doğrudan yakılmasıyla düşük sıcaklıkta ısı üretilir. Biyogaz ve piroliz gazı ise elektrik üretiminde kullanılır. Gaz ürünler ileri bir aşamada işlenir ve metanol gibi sıvı yakıtlar üretilebilir.

3 BİYOKÜTLEDEN ENERJİ ÜRETİMİ

Biyokütleden enerji; nişasta, şeker, selüloz ve yağ içeren bitkilerin üretimi, yakılabilen katı atıkların kullanımı, ısı ve elektrik üretiminde kullanılan biyogazları üreten anaerobik bozundurucuların kullanımı, etanol, metanol, biyodizel ve türevlerini içeren biyoyakıt üretimi yoluyla elde edilebilmektedir[8].

Biyokütle ile biyokütleden oluşmuş fosil yakıtların yapıları fiziksel ve kimyasal olarak birbirinden oldukça farklıdır. Enerji kaynağı olarak kullanılabilen taze biyokütle, fosil yakıtlara kıyasla aşağıda sıralanan dezavantajlara sahiptir:

1. Biyoyakıtların enerji içerikleri oldukça düşüktür.
2. Yanmayı engelleme, yanma sırasında yüksek enerji kaybı ve depolama sırasında çürüme gibi istenmeyen etkilere neden olan yüksek oranda nem içerirler.
3. Düşük yoğunluklu, fazla hacimli olduklarından taşıma, depolama ve yakma sırasında sorunlara neden olurlar.
4. Biyokütle genelde heterojen yapıdadır[18].

Biyokütlenin sahip olduğu bu dezavantajları çeşitli dönüşüm süreçleri ile ortadan kaldırmak olasıdır. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri üç ana başlık altında incelenebilir:

1. Fiziksel süreçler,
2. Kimyasal süreçler ve
3. Biyolojik süreçler.

Biyokütlenin sahip olduğu olumsuzlukları ortadan kaldırmak üzere uygulanan başlıca fiziksel dönüşüm süreçleri aşağıdaki bölümlerde açıklanmıştır.

3.1 Biyokütle Uygulanan Fiziksel Süreçler

Mikroalglerin ve bazı yüksek nem içerikli biyokütlelerin dışında biyokütlelerin tümü genellikle katı maddelerden oluşmakta; organik bileşiklerin yanısıra çeşitli mineraller ve nem içermektedir. Bazı yapısal farklılıklar önemli boyutlardadır. Suda yaşayan biyokütlenin, kentsel biyokatıların ve hayvan gübrelerinin nem içerikleri yüksektir; karasal biyokütle türlerinin nem içerikleri ise relatif olarak daha azdır. Odunsu biyokütle türlerinin kül içerikleri azdır; suda yaşayan bazı biyokütle kaynakları ve tarımsal atıklar çok miktarda kül içerirler. Kuru ve külsüz bazda, çoğu biyokütlenin ısı değeri dar bir aralıkta değişir; fakat, kuru bazda bu değerler önemli değişimler gösterirler. Bu farklılıktan ötürü, birçok mevcut hammadde-proses-enerji ürün kombinasyonları fizibl değildir. Örneğin, işlem görmemiş kentsel biyokatılar büyük miktarda nem içerdikleri için termokimyasal dönüşüm süreçlerinin uygulanması tercih edilmez. Bu tür maddeler, nem içerikleri önemli ölçüde düşürülmedikçe geleneksel yakma sistemlerinde de yakılamazlar. Bu tür kaynaklar için sulu ortam gerektiren, sulu sistemli mikrobiyolojik dönüşüm süreçlerinin uygulanması önerilmektedir. Buna karşılık, odunsu biyokütleler bir katı yakıt olarak doğrudan kullanılmaya veya termokimyasal süreçlerle diğer yakıtlara dönüşüme daha uygundur. Nemin bir kısmını uzaklaştırmak gerekirse, düşük maliyetle kolayca gerçekleştirilebilmektedir[5].

3.1.1 Su Giderme ve Kurutma [5]

Su giderme, biyokütlenin içerdiği nemin tamamının veya bir kısmının sıvı halde biyokütleden uzaklaştırılmasıdır. Kurutma da benzer bir işlemdir; fakat, nem buhar halinde uzaklaştırılmaktadır. Biyokütleden doğrudan yakma veya termokimyasal dönüşüm yöntemleriyle enerji üretiminin gerçekleştirildiği durumlarda, hammaddenin önceden kurutulmuş olması gerekebilir. Aksi takdirde, enerji veya yakıt formunda üretilenden daha fazla enerjinin dönüştürme prosesinde tüketilmesi söz konusu olabilir. Açık havada güneş altında kurutabilmek için yeterli kararlılığa sahip olmayan hammaddeler, maliyetin izin vermesi durumunda, sprey kurutucular, döner kurutucular gibi endüstriyel kurutucular ve konveksiyon fırınları kullanılarak daha hızlı bir şekilde kurutulabilirler. Büyük ölçekli kurutma uygulamaları için,

zorlanmış hava sirkülasyonlu fırınlar ve kurutma sistemlerinde sıcak baca gazlarından yararlanmak etkin yöntemlerdir.

Yüksek nem içeren biyokütleden su giderme amacıyla kullanılan sistemler; çeşitli tipteki filtreleri ve eleme cihazlarını, santrifüjleri, hidrosiklonları, presleri, su ekstraktörlerini, koyulaştırıcıları, berraklaştırıcıları ve flotasyon cihazlarını kapsamaktadır.

Yüksek nem içerikli biyokütleden su giderilmesi sırasında çok sayıda problemle karşılaşilmektedir. Suda yetişen biyokütle kaynaklarındaki nemin su giderme yöntemleri ile doğrudan fiziksel olarak ayrılması, biyokütlenin, hücre duvarlarını bozan fiziksel işlemler uygulanmadıkça fizibl değildir. Açık havada güneş altında kurutma, ifade edildiği gibi nem giderme için az masraflı bir seçimdir; fakat, yüksek nem içerikli biyokütle türlerinin çoğu bu koşullar altında bozunmaya başlar, bazıları oldukça hızlı bir şekilde karbon ve enerji içeriklerinin büyük bölümünü kaybederler. Buna karşılık, kentsel katı atıkların nem içerikleri genellikle, söz konusu atık ağırlıkça % 5-20 katı madde içerecek şekilde azaltılır ve bazı ileri su giderme yöntemleri ile katı madde içeriği ağırlıkça % 50 veya daha fazla oranda yükseltilebilir.

Su giderme süreçleri uygulanarak elde edilen su içeriği azaltılmış biyoyakıtların bazıları doğrudan yakılabilir veya termokimyasal dönüşüm süreçlerine uğratılmak üzere düşük nem içerikli biyoyakıtlar ile birlikte kullanılabilir.

Yüksek nem içeren biyokütlenin su içeriğinin azaltılması ile ilgili zorluklar göz önüne alındığında bu tür biyokütle kaynaklarının nem içeriğinin azaltılmasını veya kurutulmasını gerektirmeyen mikrobiyolojik dönüşüm süreçleri ile değerlendirilmesi uygun bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır.

Kurutma için kullanılan en yaygın yöntem, biyokütlenin, sıcak ve düşük nemli hava sirkülasyonuna maruz bırakılmasıdır. Açık havada güneş altında kurutma, odunların ve çimenlerin iyice kurutulması için uzun yıllardır kullanılmaktadır ve bu ihtiyacı karşılamaktadır. Havada kurutulmuş biyokütlenin son nem içeriği genellikle ağırlıkça % 35 veya daha azdır. Bu kurutma yönteminin en önemli avantajı maliyetinin düşük olmasıdır. Ancak buna karşılık yavaştır ve yerel iklime bağlıdır. Ayrıca, yeni toplanmış taze biyokütlenin güneş ışığına veya hava sirkülasyonuna maruz kalmasını

kolaylaştıracak şekilde yığılması için işgücüne gereksinim vardır. Toprak ile doğrudan temas halinde olan bitki kısımlarının kurummasını sağlamak ve yaş biyokütlenin mantar enfeksiyonlarını önlemek amacıyla bu yığınların periyodik olarak alt-üst edilmesi gerekmektedir. Yem bitkileri geleneksel olarak açık havada kısmen kurutularak araziden uzaklaştırılabileceği ve besin değerinde önemli bir kayıp meydana gelmeden depolanabileceği nem değerlerine kurutulabilmektedir. Güneşte kurutma balyalama yoluyla kuru otların ve samanın yoğunluğunun artırılmasını da kolaylaştırmaktadır.

Kontrol altında tutulan koşullar altında fırında kurutma, konstrüksiyon malzemesi veya mobilya üretimi için kullanılan ürünlerin kararlılığını ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla yaygın olarak uygulanmaktadır; oysa, havada kurutma yakıt olarak kullanılacak ağaç parçalarının ve odunların iyileştirilmesi ve kurutulması için geleneksel olarak uygulanmaktadır. Fırında kurutma sırasında kurutma işlemini hızlandırmak amacıyla fırın içine dikkatlice yığılmış odunların arasından doğal olarak veya fan ya da üfleçler vasıtasıyla ısıtılmış hava sirküle edilir. Büyük hacimlerdeki odunun kesikli kurutulmasında havanın sıcaklığı yavaş yavaş artırılabilir; genellikle son sıcaklık ve nem oranı sırasıyla 363 K ve % 15 civarında olmaktadır. Fırında kurutma, açık havada güneş altında kurutmaya göre daha hızlıdır; fakat, kurutucular ve depolama tesisleri ön kurutması yapılmış hammaddeler için olan talebi kontrol altında tutmak için boyutlandırılmadıkça, bazı sürekli termokimyasal dönüştürme prosesleri için yavaş olabilmektedir.

Taze veya atık biyokütle hammaddesinden nem giderme gerektiğinde; hava ile kurutma, mekanik olarak su giderme ve atık ısı veya baca gazları ile kurutma öncelikle değerlendirilmelidir. Dışarıdan bir yakıt yakılarak gerekli ısıyı kullanarak gerçekleştirilen termal kurutmanın maliyeti ile kıyaslandığında bu yöntemler daha düşük olan maliyetleri nedeniyle tercih edilmektedir.

3.1.2 Boyut Küçültme [19]

Biyokütlenin yakıt veya hammadde olarak kullanılmasından önce genellikle boyut küçültme gerekmektedir. Biyokütlenin doğrudan yakıt olarak kullanımı için yakıt peletlerini ve briketlerini üretmek veya çeşitli dönüşüm süreçleri için biyokütlenin hazırlanmasında boyut küçültmenin yapılması gerekmektedir. Biyokütlenin küçük

tanecikler ve parçalar halinde olması; depolama hacmini azaltır, malzemenin katı haldeki kullanımını kolaylaştırır, malzemenin bulamaç halinde veya pnömatik olarak taşınmasını kolaylaştırır ve bazen kabuk ile beyaz odun gibi bileşenlerin kolayca ayrılabilmesine izin verir.

Yakma sistemleri için, yakma kamarasının ve ısı değiştiricinin tasarımı, çalışma koşulları yakıtın sahip olması gereken optimum boyutunu belirlemektedir. Termal gazlaştırma ve sıvılaştırma prosesleri için, tanecik boyutu ve boyut dağılımı; dönüşüm hızını, prosesin çalışma koşullarını ve ürün verimi ile bileşimini etkileyebilmektedir. Biyolojik dönüşüm süreçleri de hammaddenin fiziksel boyutundan etkilenmektedir. Genelde, daha küçük boyutlu tanecikler kullanıldığında, proseste kullanılan enzimler ve mikroorganizmalar ile temas eden yüzey alanının yüksek olması nedeniyle dönüşüm hızı artmaktadır.

Yakıt veya hammadde olarak kullanılacak biyokütlenin tanecik boyutu önceden belirlenmemişse (talaş, fındık-ceviz kabukları ve diğer birkaç atık biyokütle hammaddesinde olduğu gibi) boyut küçültme, toplam işleme sisteminin ön ucunu teşkil eden bir veya daha fazla ünite ile gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla birçok farklı türde makine kullanılmaktadır. Tarımsal ürünler ile odunsu biyokütle genellikle farklı tipteki makineler ile işlenmektedir. Makinelerin temel tiplerinin ve biyokütle için kullanımının kısaca gözden geçirilmesi, boyut küçültme ekipmanlarının çeşitliliğini ve onların biyokütle ile ilgili uygulamalarını ortaya koymaktadır. Boyut küçültme enerji tüketimi ve maliyeti yüksek bir işlemdir.

Kuru parçalayıcılar, biyokütlenin boyutunu küçültmek için ticari olarak kullanılmaktadır. En yaygın iki tip dikey ve yatay şaftlı çekiçli değirmenlerdir. Dönen şaftlar üzerindeki metal çekiçler tanecik boyutunu ızgara açıklıklarından seçecek şekilde küçültürler, beslenen maddenin tanecik boyutu çarpma etkisi ile küçülür. Çekiçli değirmenler boyut küçültmek amacıyla şehrsel katı atık işleme sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çekiçli değirmenler, tarımsal kesiciler ve ağaç yongalayıcısı olarak da kullanılmaktadır. Bıçaklı kanatçıklar ile donatılmış olan, kesme veya makaslama etkisi ile tane boyutunu küçülten dönen kesiciler aynı uygulamalar için kullanılırlar; ancak, kapasiteleri genellikle çekiçli değirmenlerin kapasitelerinden düşüktür.

3.1.3 Yoğunluk Artırma [5]

Balyalama; kuru ot, saman ve pamuk gibi diğer tarımsal ürünlerin araziden kaldırılmasını kolaylaştırmak ve depolama alanı ile taşıma masraflarını azaltmak amacıyla uzunca bir zamandan beri kullanılmaktadır. Balyalanmış saman ağırlıkça % 10-15 nem içeriğinde $70-90 \text{ kg/m}^3$ lük bir yoğunluğa sahiptir; oysa, yığın halindeki samanın yığın yoğunluğu yaklaşık olarak bu yoğunluk aralığının % 5-15'i kadardır. Özel olarak dizayn edilmiş kalıplar ve preslerde; peletler, briketler veya küpler oluşturacak şekilde saman preslenirse, yoğunluğu $350-1200 \text{ kg/m}^3$ 'e yükseltilebilmektedir. Buna karşılık, kurutulmuş odun $600-700 \text{ kg/m}^3$ lük bir yoğunluğa ve $350-450 \text{ kg/m}^3$ lük bir yığın yoğunluğuna sahiptir; oysa, odun briketlerinin yığın yoğunlukları ve yoğunlukları sırasıyla $700-800 \text{ kg/m}^3$ ve 1400 kg/m^3 e kadar ulaşan değerlerdedir.

Yoğunlaştırılmış atık biyokütlenin enerji üretimi ve hammadde olarak kullanımı için potansiyel avantajları olduğu bilinmektedir. Yüksek yoğunluklu, fabrikasyon biyokütle formları; kullanım ve depolama sistemlerini basitleştirir, biyokütlenin kararlılığını iyileştirir, katı biyokütle yakıtlarının fırınlara beslenmesini ve hammaddelerin reaktörlere beslenmesini kolaylaştırır ve daha yüksek enerji yoğunluğu, daha temiz yanan katı yakıtlar sağlar ki bazen kömürün ısı değerine yaklaşırlar. Ancak, yoğunlaştırılmış biyokütle yakıtlarının ve hammaddelerinin kullanımında karşılaşılan temel problem üretim maliyetidir.

3.1.4 Ayırma [5]

Bazı durumlarda, potansiyel biyokütle hammaddelerinin farklı uygulamalar için iki veya daha fazla bileşene fiziksel olarak ayrılması arzu edilmektedir. İşlenen biyokütle türlerinin geniş bir aralıkta değişmesi ve farklı ayırma yöntemlerinin uygulanmasından ötürü bu konu oldukça geniştir. Taze biyokütlenin hasat edilmesi bile fiziksel ayırma teknolojilerini kapsamaktadır. Bitkisel biyokütlenin gıda maddelerine ve sentetik yakıt üretimi için bir hammadde olarak veya yakıt olarak hizmet edebilen atıklara ayrılması, çeşitli kimyasalları izole etmek amacıyla deniz biyokütlesinin ayrılması, kentsel atıkların yanabilir kısmının yakıt olarak ve geri dönüşüm için metaller, cam ve plastiklerin ayrılması ve yağlı tohumlardan yağın ayrılması ayırma işlemlerinin örnekleridir. Eleme, hava ile sınıflama, manyetik

ayırma, ekstraksiyon, basınç altında mekanik olarak sıkıştırma, distilasyon, filtrasyon ve kristalizasyon gibi işlemler fiziksel ayırma amacıyla kullanılmaktadır.

3.2 Kimyasal Dönüşüm Süreçleri

Biyokütleye uygulanan kimyasal dönüşüm süreçleri doğrudan yakma, karbonizasyon ve piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma. Bu yöntemler sonucunda farklı ürünler elde edilir. Tablo 3.1’de kimyasal dönüşüm süreçleri ve bu süreçlerden elde edilen ürünler görülmektedir[20].

Tablo 3.1: Kimyasal Dönüşüm Süreçleri ve Elde Edilen Ürünler

Kimyasal Dönüşüm Süreçleri	Primer Ürün	Uygulama Alanı
Doğrudan Yakma	Isı	Isıtma
Piroliz ve Karbonizasyon	Gaz Sıvı Katı (char)	Yakıt gazı Sıvı yakıt Katı yakıt veya bulamaç yakıt
Gazlaştırma	Gaz	Yakıt gazı
Sıvılaştırma	Sıvı	Sıvı yakıt

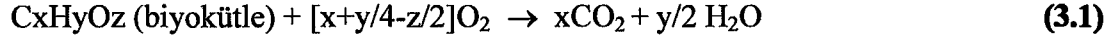
3.2.1. Doğrudan Yakma

Günümüzde biyokütleden sağlanan enerjinin % 95’inden fazlası biyokütlenin doğrudan yakılması ile elde edilmektedir[5].

Biyokütlenin doğrudan yakılması, biyokütle ile oksijenin hızlı kimyasal tepkimesi sonucu ısının açığa çıkması, eşzamanlı olarak da biyokütlenin organik kısmının son oksitlenme ürünleri olan su ve karbondioksit dönüşmesidir. Yanma tepkimesi

sonucu açığa çıkan enerjinin miktarı biyokütlenin yanma entalpisinin bir fonksiyonudur. Yanma entalpsi termodinamik veriler yardımıyla hesaplanabilmektedir[5].

Doğrudan yakma, biyokütleden enerji üretiminde kullanılan en basit yöntemdir ve aşağıdaki tepkime denklemi ile ifade edilebilmektedir.



Fırında kuru biyokütlenin doğrudan yanması sonucunda elde edilen ısı biyokütle tipine bağlı olarak 16-24 GJ/t arasında değişmektedir[21].

Yüksek sıcaklığın veya yeterli güçteki bir enerji kaynağının etkisi altında bulunan, katı biyokütlerdeki lignoselülozlar, gaz fazında alev çıkararak yanan piroliz ürünlerini meydana getirmek üzere bozunurlar. Geriye kalan katı ürün yüzey oksidasyonu veya alev çıkarmadan ısı ve ışık yayarak daha düşük bir hızda yanar[22].

Alev içerisindeki sıcaklık; tepkime süresinin, yanma şiddetinin, alev hızının ve çevreye transfer olan enerjinin bir fonksiyonudur. Yakma kamarasında, katı biyokütlenin yanmasına ait mekanizmanın adım adım ilerleyen bir proses olduğu görülebilmektedir. Önce kamaraya beslenen biyokütlenin fiziksel olarak içerdiği nem buharlaşır. 423-473 K'de katı biyokütlenin termal bozunması ve bunun sonucu meydana gelen uçucu çıkışı biyokütle yüzeyinden başlar ve bu yanıcı gaz karışımı yanma kamarasında yanar. Uçucu çıkışı sonucu geriye kalan karbonlu kalıntıdaki yakıt bileşenleri, 673-1073 K veya daha yüksek sıcaklıklarda oksijenin yüzeye difüzyonu ile yanmaktadır. Bu sıcaklık aralığı; sıcak yanma gazlarından ve yakma kamarası yüzeylerinden radyant enerjinin absorplanması yoluyla sağlanmaktadır. Yakma kamarasına giren taze yakıtın kuru olması ve yakma prosesinin dikkatlice kontrol altında tutulması durumunda 1773 K gibi yüksek sıcaklıklara ulaşmak mümkündür[22].

Biyokütlenin doğrudan yakıldığı sistemlerin çoğu için uygun ekipman; kullanılan yakıtın tipine, miktarına ve karakteristiklerine; istenen son enerji formuna (ısı, buhar, elektrik); sistemin tesisteki diğer sistemlerle ilişkisine (bağımsız, entegre); geri dönüşümün uygulanıp uygulanmamasına; atıkların yok edilmesi için gereken

yöntemlere ve çevresel faktörlere bağlıdır. Etkin ve büyük ölçekli biyokütle yakma sistemlerinin tasarımı birçok parametrenin ve donanım bileşeninin ayrıntılı olarak analiz edilmesini gerektirmektedir. Bunlar arasında; biyokütlenin nem, uçucu madde, kül içerikleri, bileşimi ve ısıl değerinin sayısal değerleri ile değişim aralıkları; biyokütlenin kullanım, kurutma ve öğütme ekipmanları; fırın tasarımı ve buna bağlı olarak ısı transfer ihtiyacı ve konstrüksiyon malzemeleri; yanma ve emisyon kontrolleri; külün bileşimi, ergime sıcaklığı, aglomerasyon karakteristikleri ve bertarafı; baca gazı bileşimleri ve emisyon sınırlandırmalarını karşılamak için ihtiyaç duyulabilen işlemler yer almaktadır. Geleneksel biyokütle yakma ekipmanında, katı yakıtın yanması yatay veya eğimli çelik ızgaralar üzerinde veya ızgaranın üzerindeki derin olmayan süspansiyon içerisinde meydana gelmektedir[5].

Doğrudan yakmalı gaz türbinleri, biyokütleden enerji üretiminde kullanılan diğer bir sistemdir. Gaz türbinin kompresör kısmı, gaz türbinleri için gereken basınçlarda çalışma kapasitesine sahip harici bir basınçlı yakıcıda biyokütleyi yakmak için basınçlı yanma havasını temin eder. Sıcak yanma gazları, jeneratörü çalıştırmak için bir siklonik ayırıcı içerisinde gaz türbininin sıcak bölgesine geçerler. Yaklaşık 753 K’de gaz türbininden çıkan sıcak atık gazlar ya doğrudan ısı enerji kaynağı olarak kullanılabilir ya da proses buharını üretmek üzere bir buhar jeneratörüne beslenir. Kojenerasyon sistemlerinde bu iki enerji tipinin tam olarak kullanılması sistem verimini % 70’ in üzerine çıkarabilmektedir. Bu tip doğrudan yakmalı türbinin 5 MW’ a kadar kapasiteli küçük ve orta boyutlu endüstriyel ve ticari uygulamalar için uygun olduğuna inanılmaktadır. Düşük kül ve % 15’ den daha az nem içeren ve 0.3 mm’ den daha küçük kabuksuz odun tanecikleri tercih edilen yakıttır; fakat, işlenmiş diğer biyokütle de kullanılabilmektedir[23].

3.2.2 Karbonizasyon ve Piroliz

Biyokütlenin havasız veya herhangi bir reaktanın olmadığı ortamda termal bozunmaya uğratılması sonucu katı, sıvı ve gaz yakıtlar üretilebilir. Termal bozundurma, katı ürün verimi maksimum olacak şekilde gerçekleştirilirse karbonizasyon adını alır. Biyokütle karbonizasyonunda temel tepkime, suyun aşağıdaki gibi karbo-hidrat bileşiğinden ayrılması ile ilerler[18]:



Karbonizasyonun ana ürünü “char” olarak adlandırılan, karbon içeriği yüksek katıdır. Uygulamada yukarıdaki tepkime başka tepkimelerle birlikte gerçekleştiği için verim çok yüksek olmaz. Gerçekleşen tepkimelerin en önemlisi;



tepkimesidir. Bu tepkime piroliz gazının ana bileşenlerinin ve oldukça yüksek sıcaklıklarda üretilen çeşitli bileşenlerin oluşumunu sağlar. Diğer ikincil tepkimeler ise aşağıda verilmiştir[18]:



Yan tepkimeler ısı bozunum gaz ürününü oluşturur. Katı ürün (char), odundan elde edildiğinde odun kömürü adını almaktadır[18].

Karbonizasyon katı ürünü, yakıt olarak, metalurjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Tablo 3.2’ de bu kullanım alanları verilmektedir. Bütün kullanım alanları için önemli olan özellikler:

- Döküm yoğunluğu,
- Kül içeriği,
- Kükürt içeriği,
- Uçucu madde içeriği,
- Porozite,
- Yüzey alanı,
- Isıl değer,

- Sertlik ve
- Öğütülebilirlik olarak sıralanabilir[24, 25].

Tablo 3.2: Karbonizasyon Katı Ürünü Kullanım Alanları[26]

Yakıt	Metalurji	Kimya Endüstrisi
Doğrudan Yakıt • Pişirme • Isınma • Tütün sertleştirme	• Bakır • Pirinç • Dökme demir • Çelik • Nikel	• Aktif karbon • Karbon siyahı • Karbondisülfür • Kalsiyum karbür • Silisyum karbür
Karışım yakıt • Katı-su karışımları • Katı-fuel karışımları • Katı-bitkisel yağ kökenli yakıt karışımları	• Alüminyum • Zırhlı plaka • Dökme plaka	• Potasyum siyanür • Karbonmonoksit • İlaç • Hayvan yemi • Pastel boya • Toprak ıslahı • Isıl işlem • Gaz absorpsiyonu • Su saflaştırma
Briketleme ile yakıt		

Termal bozundurma süreci sıvı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleşirse piroliz olarak adlandırılmaktadır. Termal bozundurma sonucu oluşan CO ve H₂ piroliz gazının ön bileşenleridir; ayrıca çalışma koşullarına ve biyokütlenin nem

içeriğine bağlı olarak değişen oranlarda metan ve karbondioksit de bulunabilmektedir. Literatürde biyokütlenin cinsine bağlı olarak geniş bir aralıkta değişen gaz bileşimleri verilmiştir. Gaz bileşimlerindeki en önemli değişimlerin 773-1273 K sıcaklık aralığında olduğu saptanmıştır. Biyokütle kaynağı olarak şehir çöpleri ve odunun kullanıldığı bir çalışmada elde edilen gaz karışımı içerisindeki hidrojen ve karbonmonoksitin hacim yüzdesinin 673 K' in üzerinde sürekli artmaya başladığı; bu artışın gaz karışımının sadece bu iki bileşenden oluştuğu 1273 K'e kadar sürdüğü saptanmıştır[27].

Biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda bozundurulması gaz ürün veriminde artışa, sıvı ve katı ürün veriminde ise düşmeye neden olmaktadır. Karbonizasyon veya pirolizde sıvı/katı ürün oranı ısıtma hızına bağlı olarak değişmektedir; karbonizasyon veya pirolizde ısıtma hızının düşük olması, katı ürün veriminin maksimum olmasına neden olmaktadır. Örneğin; uzun sürede ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz işleminde maksimum katı ürün verimine, yüksek sıcaklıklarda ve kısa sürede gerçekleştirilen piroliz işleminde ise maksimum sıvı ürün verimine ulaşılır. Biyokütleden gaz yakıtların eldesinde gazlaştırma süreçlerinin daha etkin olduğu bilinmektedir; bu nedenle, pirolizin asıl amacı sıvı yakıt üretimidir. Piroliz işlemi, yüksek sıcaklık ve basınçta çeşitli katalizörlerin varlığında gerçekleştirilerek, biyokütleden yüksek verimle sıvı ürünler elde edilebilmektedir[28].

Biyokütleden elde edilen pirolitik yakıt yağlarının yüksek oksijen ve kül içeriği, asiditesi, aşındırıcı olması ve polimerizasyona yatkınlığı bu yağların yakıt özelliğini ve ısı değerini sınırlamaktadır. Bu nedenle bu yağların motor yakıtları gibi daha fazla hidrokarbon içeriğine sahip olmaları için pirolizden sonra önemli değişikliklere uğratılması gerekmektedir. Pirolitik yağlar doğrudan hidrojenle veya prosesin ara ürünleri ile tepkimeye sokularak yüksek basınç ve sıcaklıklarda yüksek hidrojen/karbon oranına sahip yakıtlar elde edilebilmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınçta katalizör kullanılarak pirolitik sıvıların katalitik hidrojenasyonu ve deoksijenasyonu ile daha yüksek hidrojen/karbon oranına sahip hidrokarbon sıvılarının elde edilmesi mümkündür[5].

Uygulanmakta olan piroliz yöntemleri aşağıda şematik olarak gösterilen iki başlık altında toplanmıştır[5, 11].

PIROLİZ YÖNTEMLERİ

Yavaş piroliz

1. Karbonizasyon
2. Basınçlı karbonizasyon
3. Geleneksel piroliz

Hızlı veya flaş piroliz

1. Flaş-sıvı piroliz
2. Flaş-gaz piroliz
3. Ultra piroliz
4. Vakum piroliz
5. Hidropiroliz
6. Basınçlı hidropiroliz
7. Metano-piroliz

Uygulanan piroliz yöntemlerinin özellikleri Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3: Piroliz Yöntemleri [29]

Yöntem	Reaktörde kalma süresi	Isıtma hızı	Sıcaklık (K)	Ürünler
Karbonizasyon	Günler	Çok düşük	673	Katı
Basınçlı karbonizasyon	15 dak.- 2 h	Orta	723	Katı
Geleneksel piroliz	5-30 dak.	Düşük	873	Yağ, gaz, katı
Hızlı	0.5-5 s.	Çok yüksek	923	Yakıt yağı
Flaş-sıvı	< 1 s.	Yüksek	< 923	Yakıt yağı
Flaş-gaz	< 1 s.	Yüksek	< 923	Kimyasallar, gaz
Ultra	< 0.5 s.	Çok yüksek	1273	Kimyasallar, gaz
Vakum	2-30 s.	Orta	673	Yakıt yağı
Hidro-piroliz	< 10 s.	Yüksek	< 773	Yakıt yağı
Metano-piroliz	< 10 s.	Yüksek	> 973	Kimyasallar

3.2.2.1 Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz, biyokütlenin enerji içeriği yüksek ve daha değerli ürünlere dönüşümünü sağlamak amacı ile oksijensiz ortamda uzun sürede gerçekleştirilen ısı bozundurma sürecidir[5].

Yavaş piroliz, geleneksel olarak odun kömürü üretiminde uygulanmaktadır. Piroliz koşulları, yüksek gaz ve sıvı ürün verimleri ile %5'ten daha düşük odun kömürü verimi elde edilebilecek şekilde ayarlanabilmektedir. Odun havasız ortamda ısıtıldığı zaman bozularak karbonize katı ürüne ve uçucu bileşenlere dönüşür. Uçucu bileşenler soğuma ile yoğunlaşarak pirolignitik asit adı verilen sıvı maddeye dönüşürler. Çam gibi yumuşak ağaçların kuru distilasyonu sonucunda da benzer ürünler oluşmakla birlikte, daha hafif çam yağları ve terpentin gibi terpen sıvıları, metanol, asetik asit, allil alkol, eser miktarda aseton ve diğer suda çözünebilen bileşikler oluşmaktadır. Tablo 3.4'de farklı piroliz sıcaklıkları ve biyokütle numuneleri için gaz, yakıt yağı ve katı ürün verimleri verilmektedir[30].

Biyokütlenin pirolizi ile edilen ürün karışımlarının çok kompleks olmaları ve belirli ürünler için seçiciliklerinin düşük olması nedeniyle bu ürünlerinin seçiciliklerini artırabilmek için, reaktan veya katalizör eklenmesi ya da piroliz koşullarının değiştirilmesi gerekmektedir[5].

Tablo 3.4: Farklı Biyokütle Türleri için Sıcaklığın Fonksiyonu Olarak Ürün Verimleri [30]

	Düşük Isıl Değerli Gaz (%)			Pirolitik Yağ (%)			Katı Ürün (%)		
	773 K	973 K	1173 K	773	973	1173	773	973	1173
Biyokatılar	10	26	-	10	2	-	12	11	-
Mısır koçanı	17	65	52	22	7	3	26	14	17
Gübre	20	30	42	18	7	2	28	14	11
Şehirs el katı atık	23	36	50	11	6	3	-	24	13
Kağıt	16	45	70	47	8	3	10	6	4
Odun	23	35	53	19	6	2	27	20	22

3.2.2.2 Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıkta kısa sürede gerçekleşen ısıl bozundurma sürecidir. Bu süreçte biyokütle, havasız ortamda hızla ısıtılır, bozunma sonucu açığa çıkan gazlar yoğunlaşarak koyu kahverengi bir sıvıya dönüşür. Oluşan sıvı ürün piroliz sıvısı, piroliz yağı, biyo-yağ, biyo-petrol, biyo-yakıt, piro-odunsu asit, odun sıvısı, odun yağı, odun distilatı gibi birçok şekilde adlandırılır ve doğrudan yakıt, benzin, dizel yakıtı üretimi ve çeşitli kimyasalların eldesi için kullanılır. Bir başka deyişle, geleneksel yakıtlara alternatif bir yakıttır ve dünya petrol rezervlerinin azalmasıyla gittikçe önem kazanmaktadır. Hızlı pirolizin önemli başlıca özellikleri şunlardır [31, 32]:

- Çok yüksek ısıtma ve ısı transfer hızının olması,
- Sıcaklığın 773 K civarında olması ve
- Piroliz gazlarının biyo-yağ eldesi için hızlı soğutulması.

Hızlı piroliz yönteminde biyokütlenin bir veya bir kaç saniyede 673-923 K arası sıcaklıkta kalması sağlanmaktadır. Geleneksel pirolizde olduğu gibi, bazı özel kimyasalların seçicilikleri hızlı pirolizde de düşüktür. Biyokütlenin hızlı ısıtılması, biyokütlerde bulunan polimerik bileşenlerin kırılmasına neden olmakta ve bunun sonucunda da oksijenlenmiş monomer ve polimerlerden oluşan, ağırlıkça %60-70 oranında birincil gaz ürünler oluşmaktadır. Hızlı piroliz neticesinde elde edilen ürünün hızlı ve etkili bir şekilde soğutulması ve kısa reaktörde kalma süreleri belirli ürünlerin oluşumunu sağlamaktadır[33].

3.2.2.3 Biyokütle Karbonizasyonu ve Pirolizini Etkileyen Değişkenler

Aşağıda şematik olarak özetlenen biyokütle özellikleri ve süreç değişkenleri biyokütlenin karbonizasyon ve pirolizini etkileyen başlıca değişkenleridir[5, 34]:

Biyokütle Karbonizasyonu ve Pirolizini Etkileyen Değişkenler



A. Biyokütlenin özellikleri

1. Organik yapı
2. İnorganik yapı
3. Nem içeriği
4. Gözeneklilik
5. Kül miktarı
6. Uçucu bileşenler
7. Tane boyutu
8. Isıl değeri
9. Sabit karbon/uçucu madde oranı
10. Selüloz/lignin oranı
11. Alkali metal içeriği

B. Proses değişkenleri

1. Sıcaklık
2. Isıtma hızı
3. Gaz ortamın özellikleri (inert gaz, reaktif gaz, basınç)
4. Reaktörde kalma süresi
5. Reaktör geometrisi
6. Katalizör

Proses değişkenleri içerisinde reaktörde kalma süresi ve sıcaklık, ürün verimini ve dağılımını en çok etkileyen değişkenlerdir. Reaktörde kalma süresinin kısa olması maksimum sıvı ürün veriminin elde edilmesine, kalma süresinin uzun ve sıcaklığın düşük olması ise maksimum katı ürün veriminin elde edilmesine neden olmaktadır[5].

Biyokütlenin pirolizi, reaktanların sıcaklığına bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olabilir. Yüksek oranda hemiselülozikleri ve selülozikleri içeren biyokütlenin pirolizi 673 K'den 723 K'e kadar olan sıcaklıklarda endotermik; daha yüksek sıcaklıklarda ise ekzotermiktir. Uygun şekilde tasarlanmış bir sistemde gerekli sıcaklığa ulaşıldığında işlemi sürdürmek için dışarıdan az bir ısı ilavesi yeterlidir. Selülozun pirolizindeki ekzotermik tepkimeler Tablo 3.5'de gösterilmiştir [5].

Tablo 3.5: Selülozun Pirolizindeki Ekzotermik Tepkimeler [5]

İşlem	Tepkime	Entalpi (kJ/mol)	
		300 K	1000 K
Metanlaşma	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-205	-226
	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-167	-192
Metanol oluşumu	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-92	-105
	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-50	-71
Katı ürün oluşumu	$0.17\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \rightarrow \text{C} + 0.85 \text{H}_2\text{O}$	-81	-80
Su gazı dönüşümü	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-42	-33

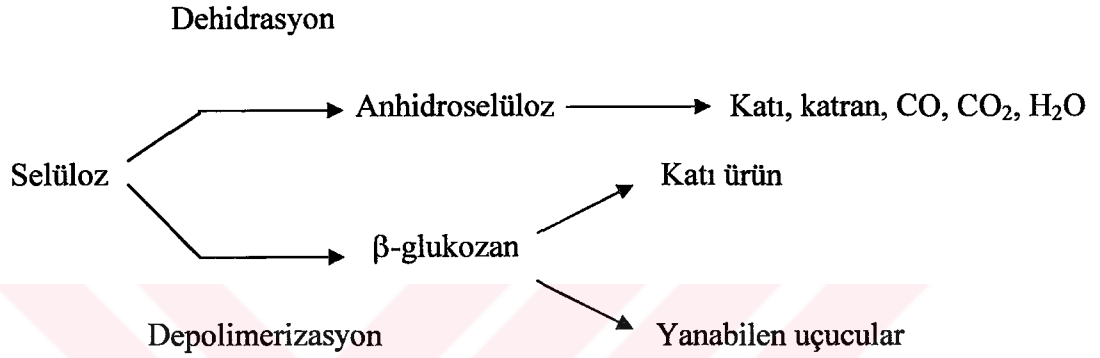
Selüloz yavaş bir şekilde ısıtıldığı zaman yaklaşık 523-543 K sıcaklık aralığında, esas olarak CO_2 ve CO içeren çok miktarda gaz açığa çıkar. Başlangıç aşamasında az miktarda hidrojen ve hidrokarbon gazları ve çok miktarda karbon monoksit ve karbondioksit gazları açığa çıkar. Sıcaklığın artması ile birlikte hidrokarbon gazlarının çıkışı, hidrojenin açığa çıkması tamamlanıncaya kadar sürer[35].

Selülozun pirolizi sonucunda 1,6-anhidroheksozlar, β -glukozan veya levoglukozan (1,6-anhidro- β -D-glucopiranoz) açığa çıkmaktadır. Biyokütlenin kütle spektrometrik analizi, saf selülozun pirolizinin başlıca ürününün levoglukozan olduğunu göstermiştir. Selüloz içeriği ağırlıkça yaklaşık olarak % 50 olmasına rağmen, birçok biyokütlenin pirolizinde levoglukozan verimi düşüktür. Levoglukozan, glukozun ve nişastanın pirolizinden de doğrudan elde edilebilmektedir. Bu bileşik, selülozik polimerlerin monomerik yapı blokları ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) ile aynı ampirik formüle sahiptir[5].

Birçok araştırmacı selülozun piroliz basamaklarını dehidratasyon ve depolimerizasyon tepkimeleri olmak üzere iki yollu bir mekanizma şeklinde tanımlamışlardır. Dehidrasyon reaksiyonlarının baskın olduğu ilk ilerleme yolunun düşük sıcaklıklarda meydana geldiği düşünülmektedir. İkinci ilerleme yolu hemen

buhar faza giren bozunma ürünleri gibi oligomerik türlerin oluşması ile sonuçlanmaktadır. Reaktörü hemen terketmesine izin verilirse, bu buharlar kondanse olmuş yağları ve katranları oluşturmaktadır. Reaktör içerisinde devolatilizasyona uğratılan katı biyokütle ile temas halinde tutulursa, bu buharlar daha ileri derecede bozunarak katı ürünü, çeşitli gazları ve suyu meydana getirmektedir. Bu iki alternatif ilerleme yolu, piroliz koşullarının ürün verimine ve dağılımına olan etkilerinin açıklanması için yardımcı olur[5].

Selülozun piroliz basamakları Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Selülozun Piroliz Basamakları [5]

Katyal, S. ve çalışma arkadaşları [36] şeker kamışı posasının karbonizasyonunu sabit yataklı reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklık, ısıtma hızı, inert gaz debisi ve partikül boyutu gibi proses değişkenlerinin katı ürün bileşimi ve verimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Deneyler, 523-973 K aralığında, 5-30 K/dak ısıtma hızında, 350 cc/dak azot gazı debisinde gerçekleştirilmiştir. Azot gazının farklı debilerinin (0-700 cc/dak) ve posanın farklı boyutlarının karbonizasyona etkisi gözlemlenmiştir. Katı ürün verimi ve bileşimini etkileyen değişkenlerden en önemlisinin karbonizasyon sıcaklığı olduğu görülmüştür. Karbonizasyon sıcaklığı artırıldıkça katı ürün veriminin azaldığı ve verimdeki düşüşün 773 K' e kadar hızlı, daha yüksek sıcaklıklarda daha yavaş olduğu belirlenmiştir. Katı ürün veriminin ısıtma hızı ve tanecik boyutundan etkilenmediği gözlemlenmiştir. İnert gazı debisinin artması ile katı ürün verimi azalmıştır. Oluşan katı ürünün sabit karbon ve kül içeriğinin sıcaklıkla arttığı, 773 K'den daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen katı ürünün yüksek karbon içeriğine sahip olduğu, yenilenebilir yakıt ve aktif karbon üretimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Chen, G. ve çalışma arkadaşları [37] pirinç atığı ve testere talaşının pirolizini kesikli piroliz sisteminde gerçekleştirmişlerdir. Tepkime sıcaklığı, uçucu fazın reaktörde kalma zamanı, ısıtma hızı, reaktörün geometrik şekli gibi parametrelerin gaz ürün verimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Isıtma hızı, sıcaklık ve uçucu fazın reaktörde kalma zamanı artırıldıkça gaz ürün veriminin arttığı, katı ürün veriminin azaldığı belirlenmiştir. Piroliz, silindir ve dikdörtgen prizması şekline sahip iki reaktörde gerçekleştirilmiştir. Dikdörtgen prizması şeklindeki reaktör birim hacim başına daha büyük yüzey alanına sahip olduğundan biyokütle tanecikleri ile reaktör arasındaki ısı transferi daha etkin bir şekilde gerçekleşmiştir. Dikdörtgen prizması şeklindeki reaktörde elde edilen gaz ürün veriminin silindirik reaktöre kıyasla daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen gaz ürünün ısı değeri 13-15 MJ/Nm³ aralığında değişmiştir.

Demirbaş, A. [38] çeşitli biyokütle örneklerinin farklı sıcaklıklarda karbonizasyonunu gerçekleştirmiştir. Karbonizasyon ürünlerinin (katı, gaz, sıvı) verimleri ve kimyasal bileşimlerinin karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak değişimini incelemiştir. Biyokütle numunesi olarak kullanılan fındık tahıl kabuğu ve mısır koçanının farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, gaz, sıvı ve katran verimleri Tablo 3.6'da görülmektedir.

Tablo 3.6: Çeşitli Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyonu ile Elde Edilen Katı, Gaz, Sıvı ve Katran Verimleri[38]

	Sıcaklık (K)						
	550	650	750	850	950	1050	1150
<i>Fındık tahıl kabuğu</i>							
Katı	47.1	40.8	37.6	35.4	33.7	32.6	31.8
Gaz	21.8	24.0	29.5	38.6	46.7	48.4	50.8
Sıvı	23.7	28.3	27.1	21.4	17.1	17.8	16.5
Katran	7.8	6.9	5.8	4.6	2.5	1.2	0.9
<i>Mısır koçanı</i>							
Katı	31.8	26.0	23.2	21.5	20.2	19.8	19.1
Gaz	20.2	24.4	27.1	39.8	61.4	64.7	72.0
Sıvı	36.7	40.2	41.1	31.7	13.3	12.3	6.0
Katran	11.3	10.5	8.6	7.0	5.1	3.2	1.7

Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça gaz ürün veriminde artış, katı ürün veriminde düşüş gözlemlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı 550 K'den 1150 K'e çıkarıldığında fındık tahıl kabuğunun katı ürün verimi %47.1'den %31.8'e düşerken, mısır koçanının katı ürün verimi %31.8 'den %19.1'e düşmüştür. Tüm sıcaklık aralığı göz önüne alındığında fındık tahıl kabuğunun katı ürün verimi mısır koçanı katı ürün veriminin yaklaşık 1.5 katına eşit olduğu saptanmıştır.

Lappas, A.A. ve çalışma arkadaşları [39] sürekli katı rejenerasyonu ile döner akışkan yataklı reaktörde biyokütlenin flaş pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Bu sistemde geleneksel ve katalitik piroliz etkin bir biçimde yürütülmüştür. Flaş piroliz koşulları sağlanmış ve ağırlıkça %70 sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Geleneksel pirolizde elde edilen katı ürün verimi katalitik pirolizde elde edilen katı ürün veriminden düşük olmuştur. Bu çalışmada kullanılan iki katalizörün (FCC ve ZSM-5) biyoyağdaki farklı kimyasal grupların verimlerini çok fazla etkilemediği gözlemlenmiştir. Uygun katalizörlerin kullanımı ile kararlı yapıda biyoyağ üretiminin gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir. Ancak, biyoyağ kararlılığı ve yakıt kalitesini etkileyen faktörler hakkında daha kesin sonuçlar alabilmek için daha fazla deney yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Açıkgöz, C. ve çalışma arkadaşları [40] piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, tanecik boyutu ve sürükleyici gaz debisinin piroliz ürünlerinin verimleri ve bileşimleri üzerindeki etkilerini belirlemek için keten tohumunun sabit yataklı reaktörde pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklığın 823 K, tanecik boyutunun 0.6-1.8 mm, ısıtma hızının 300 K/dak, sürükleyici gaz debisinin 100 cc/dak olduğu durumda ağırlıkça %57.7 olarak maksimum yağ verimi elde edilmiştir. Piroliz ürünleri elementel analiz, kromatografik ve spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Bu analizler sonucunda $CH_{1.64}O_{0.11}N_{0.03}$ formülüne ve 38.45 MJ/kg ısı değere sahip olan sıvı ürünün yenilenebilir bir yakıt olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

3.2.3 Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütlenin yüksek sıcaklıkta kısmen okside edilerek (1073-1173 K) yanabilir bir gaz karışımına dönüştürülmesidir. Gazlaştırma, karbonizasyon ve piroliz gibi bir ısıl bozundurma işlemidir. Bu işlemde gaz üretimi yüksek

sıcaklıklarda gerçekleşir. Elde edilen gaz yakıt, ısı ve buhar üretmek amacıyla yakılabilir ya da gaz türbinlerinde elektrik üretmek amacıyla kullanılabilir[5].

Biyokütle hammaddeleri yüksek oranda uçucu madde içermektedir. Örneğin tipik bir kömürün uçucu madde içeriği % 30-45 arasında iken, bu değer odunda % 70-90'dır. Çoğu biyokütle hammaddelerinin relatif olarak büyük bir fraksiyonu düşük ve orta sıcaklıklarda kolayca uçucu hale gelmektedir ve bu organik uçucular hemen gaz ürünlere dönüştürülebilmektedir. Çoğu biyokütle hammaddesinin gazlaştırılması sonucunda oluşan katı ürünler yüksek reaktiviteye sahiptir ve hızla gazlaşmaktadır. Piroliz için gereken ısı, genellikle bir gaz yakıtın yakılmasıyla üretilmektedir. Özellikle besleme hammaddesine, ısıtma hızına, piroliz sıcaklığına ve reaktörde bekleme süresine bağlı olarak değişen miktarda katı ürün, katran, yağlı sıvılar, gazlar ve su buharı oluşmaktadır[5].

Sentez gazı kullanımıyla kimyasal madde üretimi için biyokütle gazlaştırma proseslerini geliştirmeye yönelik araştırmalar, 1980'lerin ortalarında, petrol ve doğal gaz fiyatlarının düşüklüğü nedeniyle azalmıştı. Fakat, bu fosil yakıtların pazar fiyatlarının yükselmeye başlamasıyla 1990' larda bu konuya olan ilgi artmıştır[5].

Üç tip gazlaştırma işlemi vardır. Bunlar hava veya oksijen ile gazlaştırma, su buharı ile gazlaştırma ve hidrojen ile gazlaştırmadır.

3.2.3.1 Hava veya Oksijen ile Gazlaştırma

Biyokütle, yanma için gerekli teorik oksijen miktarından daha az hava veya oksijen varlığında gazlaştırılabilir ve oksijen tüketen tepkimelerin miktarına bağlı olarak reaktör içindeki sıcaklık yükselir. Bu tepkimelerin bazıları aşağıda verilmiştir[18]:



Bu tepkimelerin yanı sıra organik maddelerin termal parçalanması sonucu oluşan metan ve hidrojen de yanabilir. Oluşan karbondioksit, gaz karışımında bulunan hidrojen tarafından indirgenebilir[18].



Biyokütlenin gazlaştırıldığı cihazların tasarımı yapılırken yağ ve katran oluşumunun olup olmaması veya bu bileşenlerin gaz ürün içinde bulunup bulunmaması belirleyici rol oynar. Eğer yağ ve katranın gaz ürün içinde olması istenmiyorsa, bu bileşenlerin tamamen parçalandığı yatağın en sıcak bölgesinden geçmesi sağlanır[18].

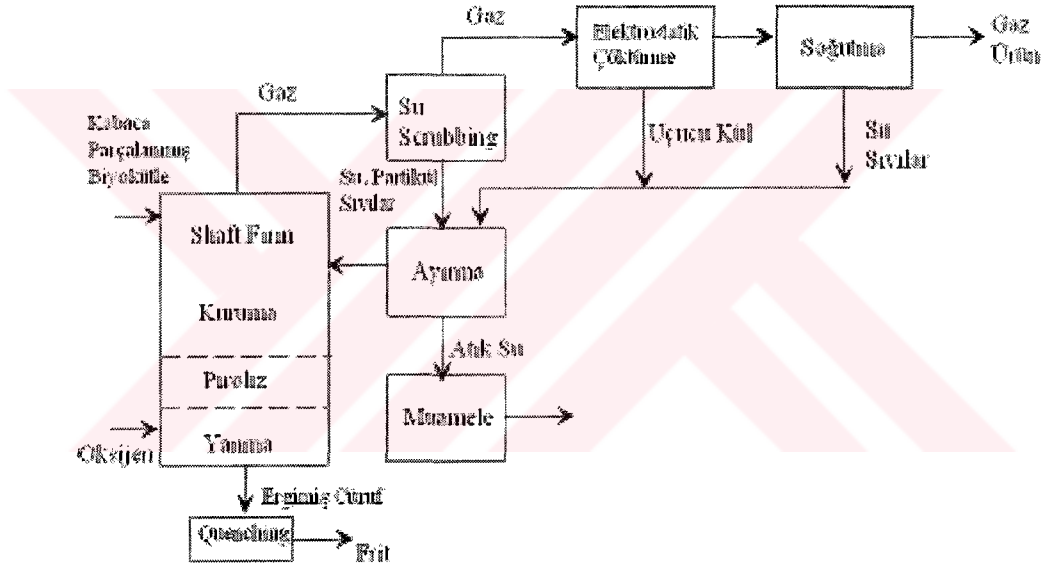
Yağ ve katranın gaz ile birlikte distillenebildiği basit gazlaştırıcılarda en uygun yol gazın yoğunlaşmaya uğramadan yakılmasıdır; aksi takdirde, yapılması zor olan bir temizleme işleminin uygulanması gerekir. Biyokütlenin hava ile gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz ürüne “jeneratör gazı” adı verilir[18].

Termal süreçlerle gaz ürün veriminin maksimum olmasını sağlamak oldukça kolaydır; fakat, pazarlanabilir kalitede bir sıvı ürünün tek kademeli bir süreçle elde edilmesi olanaksızdır. Oksijen ile gazlaştırma sonucu elde edilen ürünün bileşimi, yüksek sıcaklık pirolizi ile elde edilen ve esas olarak karbonmonoksit ve hidrojenden oluşan gaz ürünün bileşimine benzer. Ancak, piroliz gazında karbondioksit ve su buharının bulunması kaçınılmazdır[18].

Gazlaştırma sürecinde gerekli oksijen hava kullanılarak sağlandığından ısı değeri orta seviyede olan gazlara göre daha yüksek konsantrasyonlarda hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksit içeren düşük ısı değere sahip gazlar oluşmaktadır. Saf oksijen veya oksijence zenginleştirilmiş hava kullanıldığında ise, daha yüksek ısı değere sahip gazlar elde edilmektedir. Bazı kısmi oksitleme proseslerinde, aynı reaktör bölgesinde çeşitli kimyasal tepkimeler aynı anda meydana gelebilmektedir. Diğer bazı proseslerde ise reaktör çeşitli bölgelere ayrılabilir; bunlar, kurutma, piroliz ve yanma bölgeleridir[5].

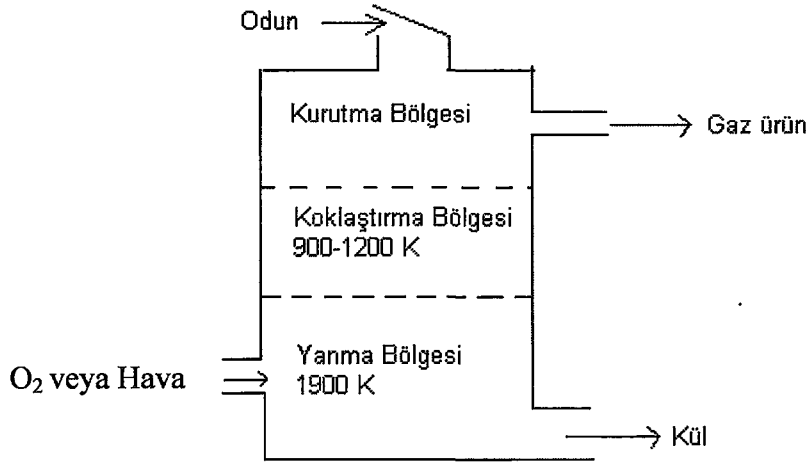
Örnek bir gazlaştırma sistemi (Şekil 3.2), üç bölge dikey şaftlı reaktör fırını kullanmaktadır. Bu proseste, kabaca parçalanmış besleme, fırının üstünden beslenir. Birinci bölge içerisinde bu besleme aşağıya doğru düşerken, yukarı doğru yükselen

sıcak gazlar tarafından kurutulur ve bu arada gazlar da besleme tarafından kısmen temizlenmiş olur. Gazın sıcaklığı yaklaşık 588 K' den 313-473 K aralığına düşer. Kurumuş besleme daha sonra sıcaklığı 588-1273 K arasında değişen piroliz bölgesine girer. Oluşan katı ürün ve kül daha sonra, katı ürünün saf oksijen ile kısmen oksitleneceği kalp adı verilen bölgeye iner. 1923 K civarındaki cürufişma sıcaklıkları bu bölgede meydana gelir ve metal oksitlerin ergimiş cürufu kalp bölgesinin tabanında bir sıvı havuz meydana getirir. Gaz ürün, uçucu kül ve içerdiği sıvılarından temizlenerek reaktöre tekrar gönderilmek üzere işleminden geçirilir. Tipik bir gaz bileşimi, mol yüzdesi olarak % 40 karbon monoksit, % 23 karbondioksit, % 5 metan, % 5 C₂'ler ve % 20 hidrojenden oluşmaktadır. Bu gazın üst ısı değeri 14.5 MJ/m³'tür[41].



Şekil 3.2: Üç Bölge Şaftlı Reaktör Fırında Sentez Gazı Üretimi[41]

Kısmi yanma uygulanan gazlaştırma sistemlerinden biri Şekil 3.3'de gösterilen standart sistemdir[42].



Şekil 3.3: Standart Gazlaştırma Sistemi [42]

standart gazlaştırma sistemine beslenen biyokütle kaynakları, ilk olarak aşağıdan yükselen sıcak gazlarla oluşan kurutma bölümüne girer. Bundan sonra kuru biyokütle yerçekiminin etkisiyle ayrıştırma bölgesine girer. Bu bölgedeki oksijen derişimi, alttaki yanma bölümünden çıkan karbonmonoksitin varlığı ile azalır. Bu koşullar altında beslemenin içerdiği hidrojen, hidrojen gazına ve küçük moleküllü hidrokarbonlara dönüşürken, karbon monoksitin bir kısmı oksijen ile birleşerek karbondioksite dönüşür. Oluşan karbon içerikli madde, katı yanma bölgesine doğru ilerler. Yanma bölgesinde oluşan kül kolonun tabanından alınır. Karbonmonoksit ise beslemeye ters yönde, yukarı doğru hareket ederek maksimum ısı transferini sağlar ve bu ısı transferi sonucu gazlaştırma işlemi gerçekleşir. Gazlar reaktörü üstten terk ederler ve bu sırada sahip oldukları ısı ile besleme akımındaki nemi uzaklaştırırlar. Bu süreçte bazı yağ isleri oluşur; ancak bu isleri bir gaz yıkayıcı ile uzaklaştırmak mümkündür. Çıkıştaki kuru gazların ortalama ısı değeri 13 MJ/m^3 'tür. Bu sistemde katı atıkların gaz ürün karışımına enerji dönüşüm verimi %60-65 civarındadır[42].

Gazlaştırıcıda bölgesel ayırma olmadan, biyokütlenin hava ile kısmi oksitlenmesi yoluyla gazlaştırılmasının bir örneği ergimiş tuz prosesidir. Bu proseste kıyılmış biyokütle ve hava, sıcaklığı 1273 K 'de tutulan sodyum karbonat içeren eriyik yüzeyinin altına gönderilir. Açığa çıkan gaz, eriyik içerisinden geçerken, bir alkali ortam ile asidik gazlar absorplanır ve kül eriyik içerisinde kalır. Eriyik sürekli olarak dışarı alınarak külün uzaklaştırılması için işlemde geçirilir ve daha sonra gazlaştırıcıya geri döndürülür. Bu proseste katranlar ve sıvı ürünler oluşmaz. Üretilen gazların ısı değeri, kullanılan havanın miktarına bağlıdır ve beslenen organik

maddenin cinsinden bağımsızdır. Tam yanma için gereken teorik hava miktarı ne kadar fazla azaltılırsa, gaz ürünün ısı değeri o kadar yüksek olmaktadır. Tam yanma için gereken teorik hava miktarının % 20, 50 ve 75'i kullanıldığında, oluşan gazların ısı değerleri sırasıyla 9.0, 4.3 ve 2.2 MJ/m³ olmaktadır[43].

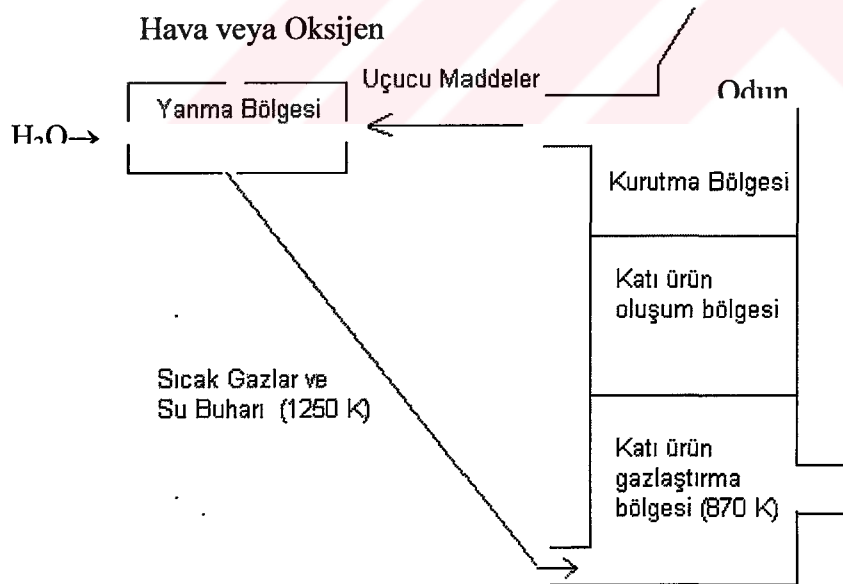
3.2.3.2 Su veya Su Buharı İçeren Gazlaştırma Süreçleri

Su buharının sıcak bir karbon yatağından geçirilmesi sonucu yakıt olarak kullanılabilen gaz ürün elde edilir. Karbon ile su buharı arasındaki tepkime şu şekilde gösterilebilir:



Su buharı kullanılarak gerçekleştirilen bu tepkime, gazlaştırma sürecinde istenmeyen bir ürün olan katı ürün oluşumunu engellemekte ve gaz ürün verimini yükseltmektedir[42].

Şekil 3.4'de gösterilen Fransız Lacotte sistemi odunun gazlaştırılması için tasarlanmıştır.



Şekil 3.4: Lacotte Sistemi

Bu sistemde, standart sistemden farklı olarak gaz ürün karışımı kolonun tabanından alınır. Lacotte sistemi hava üfleli ise gaz ürünlerin ısı değeri 8 MJ/m³, oksijen üfleli ise 11 MJ/m³ civarında olmaktadır. Bu da ısı veriminin %70-75 olduğunu göstermektedir[42].

3.2.3.3 Hidrojen ile Gazlaştırma

Bu proseste, gazlaştırma hidrojen ortamında gerçekleştirilmektedir. Hidrogazlaştırma ile ilgili olarak yürütülen araştırmaların çoğu, sonuç ürün olarak metan hedeflemektedir. Bu yaklaşım, sentez gazının ardışık olarak üretilmesini ve metan üretmek amacıyla karbonmonoksitin hidrojen ile metanasyonu kapsamaktadır. Diğer bir yol, beslemenin hidrojen ile doğrudan tepkimeye girmesidir. Bu proseste parçalanmış besleme, birinci kademedeki reaktörde, hidrojen içeren bir gaz ile relatif olarak yüksek metan konsantrasyonundaki bir gaza dönüştürülür[44].

Birinci kademe ele geçen katı ürün, hidrojen zengin sentez gazını üretmek için ikinci kademedeki reaktörde kullanılır. Saf hidrojen kullanılarak 1.72 MPa'da ve 1143 K'de serbest düşmeli ve hareketli yatak modlarındaki tek kademeli hidrogazlaştırıcılar ile elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 3.7'de gösterilmiştir[44].

Tablo 3.7: Entegre Hidrogazlaştırma Proseslerinin Birinci Kademesinden Elde Edilen Gazların Bileşimi ve Verimi [44]

Ürün	Serbest düşmeli	Hareketli yatak
Bileşim, mol %		
Hidrojen	31.90	13.30
Karbonmonoksit	45.90	51.90
Karbondioksit	10.10	16.10
Metan	10.40	17.20
Etan	1.20	1.10
Benzen	0.50	0.40
Verim, m ³ /kg kuru besleme	1.10	0.95
Metanasyondan sonra 1. kademe elde edilen toplam metan fraksiyonu	0.26	0.52

3.2.4 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, katalizör varlığında, düşük sıcaklık ve yüksek basınçta uygulanan bir termokimyasal prosestir. Bu proses sonucunda ticari bir sıvı ürün oluşur. Sıvılaştırma, orta ve yüksek sıcaklıklarda, yüksek basınçlarda hidrojen ilavesiyle gerçekleştirilir[5].

Selülozik maddelerin sulu ortamlarda ısıtılarak doğrudan sıvı ürünlere dönüştürülmesi yüz yıldan daha uzun süreden beri bilinmektedir. Saf selüloz 573 K'de 19.3 MPa basınçta 1 saat içinde sıvılaştırılır. Katalizör olarak %0.8 derişime kadar sodyum karbonat kullanılabilir. Ürün olarak çok çeşitli alifatik ve aromatik alkoller, fenoller, hidrokarbonlar, furanlar ve halkalı bileşikler oluşur[5].

Doğrudan kimyasal sıvılaştırmada düşük basınç ve sıcaklıklarda termokimyasal dönüşüm teknikleri uygulanmaktadır. Bu tekniklerin birinde 400 K'de kaynayan, azeotrop olan ve ağırlıkça %57'lik sulu HI kullanılmaktadır ve sıvılaştırma verimi 30 saniye gibi kısa tepkime sürelerinde %60- %70'lere kadar varmaktadır[5].

Kavak odunu yongalarının bir otoklavda sadece su ile 603 K' de ısıtılmasıyla besleme akımının ağırlıkça % 50' sine yakın verimde, yaklaşık %20-35 oranında oksijen içeren ve asetonda çözünebilen sıvı yağların oluşması sağlanmıştır. Bu işlemde hemen hemen hiç katı ürün oluşmamış ve yongaların fiziksel olarak parçalanmasının suyun absorplanması, şişme ile matrisin dağılması ve sıvılaşması yoluyla gerçekleştiğine inanılmaktadır ve absorplanmış su bu şekilde rejenere olmaktadır. Kavak yongaları kullanıldığında, yağın yaklaşık yarısı fenoliktir ve dörtte biri fenoldür. Fenol verimi, kuru odun bazında ağırlıkça % 6.5'dir veya lignin içeriği baz alındığında ağırlıkça % 25'dir. Alkali koşullar altında göreceli olarak daha yüksek verimde fenol elde edilmiştir[5].

Diğer bir ilgi çekici katalitik sıvılaştırma yöntemi, biyokütle-su bulamaçlarının (LBL prosesi) veya biyokütle-geri dönüşüm bulamaçlarının (PERC prosesi) yüksek sıcaklık ve basınçlarda, ağır sıvı yakıtları oluşturmak üzere sodyum karbonat ve karbon monoksit gazı ile tepkimeye sokulmasıdır. Bu yöntem ile biyokütle ve atıkların yanabilen fraksiyonu 523-698 K ve 10-28 MPa koşulları altında ağırlıkça % 40-60 verimle sıvılaştırılmıştır. Yüksek tepkime sıcaklıklarında genellikle düşük viskoziteli ürünler elde edilmiştir; katı veya yarı katı ürünler tepkime sıcaklığı 573

K' in altında olduğu için hiç oluşmamıştır. Ancak, sıvı ürünlerin sahip olduğu yüksek azot ve oksijen içerikleri ile kaynama karakteristikleri ve yüksek viskozite aralığı, bunların petrolün yerine geçmesini güçleştirmektedir. Diğer prosesler ile bu özelliklerin iyileştirilmesi gereklidir. Orijinal PERC prosesinde adımlar sırasıyla şöyledir: Odun yongalarının ince toz haline getirilmesi ve bunun için kurutularak öğütülmesi, elde edilen tozun geri dönüştürülen ürün yağı ile % 90 yağ + % 10 odun tozu oranında karıştırılması, karışımın sodyum karbonat içeren su ile harmanlanması ve bu bulamacın 27.6 MPa ve 643 K' de sentez gazı ile tepkimeye girmesidir. Modifiye edilmiş LBL prosesinde ise, odunun seyreltik sülfürik asitte kısmen hidrolizi sonucu oluşan ve çözünmüş şekerler ile yaklaşık % 20 oranında katıları içeren sulu bulamaç 27.6 MPa ve 643 K' de sentez gazı ve sodyum karbonat ile işlenmesinden oluşmaktadır. Oluşan yağ ürün 6 nolu boyler yakıtına eşdeğerdir. Ayrıca, yaklaşık % 50 oranında fenolikler, % 18 yüksek kaynama sıcaklıklı alkoller, % 18 hidrokarbonlar ve % 10 su içermektedir. Odun su bulamaçlarının LBL prosesi ile sıvılaştırılması değerlendirilmesi, küçük ölçekli ekipmanlarda gerçekleştirilebilmektedir. Sıvılaştırma sonucu elde edilen yağlar, PERC prosesi ile üretilen yağlara benzerdir; fakat, daha düşük verime sahiptir[5].

3.3 Biyolojik Dönüşüm Süreçleri

Biyokütlenin, anaerobik koşullarda mikroorganizmalar yardımıyla enzimatik olarak parçalanmasıyla çeşitli yakıtlar üretilmektedir. Biyolojik dönüşüm süreçleri ile elde edilen en önemli yakıtlar, biyogaz, etanol ve hidrojen[5].

3.3.1 Anaerobik Bozundurma ile Biyogaz Üretimi [45]

Anaerobik koşullarda organik atıkların fermentasyonu ile oluşan ve %60-70 arasında metan, %30 karbondioksit, eser miktarda hidrojen ve hidrojen sülfür içeren yanıcı gaza biyogaz denilmektedir. Tarımsal atıkların havasız ortamda fermentasyonu ile enerji kaynağı olan metanın üretilmesi; çevre kirlenmesi, organik maddelerin etkisinin azalması ve taze ahır gübresinin gübre değerinin artırılması gibi amaçlara yöneliktir.

Metan gazı üretiminde kullanılacak hammaddenin iyi seçilmesi gerekir. Hammaddenin organik madde içeriğinin yüksek olması, mikrobiyal ayrışmaya direnç

göstermemesi gerekmektedir. Bu yüzden bütün hayvanların dışkılarından yararlanıldığı gibi, insan dışkıları ve çiftlik atıkları en uygun hammaddelerdir. Biyogaz üretimi; sıvılaştırma, asitleştirme, metan üreten bakteriler tarafından metan oluşum süreçleri olmak üzere üç aşamada gerçekleşmektedir. Organik maddeleri parçalayan bakteriler Lactobacillus, Peptococcus Anaerobus, Actinomyces, Corynebacterium'dır. Metan oluşturan bakteriler ise Methanobacteri, Methanobacillus, Methanococcus ve Methanosarcina'dır.

Isıl değeri yüksek olan biyogazın bileşimi; sıcaklık, besin ortamı, toksik maddeler, pH ve yükleme hızı gibi etkenlerle değişmektedir. Biyogazın yakıt değeri tamamıyla bileşimindeki yanıcı metan gazından ileri gelmektedir ve enerji içeriği 20-26 MJ/m³ arasında değişir. Saf metan için bu değer 35 MJ/m³' tür. Biyogaz ısıtma, pişirme ve aydınlatma amacıyla kullanıldığı gibi çift yakıtlı dizel motorlarda mekanik güç sağlamak için de uygun bir enerji kaynağıdır.

Anaerobik sindiricilerin tasarımı çok çeşitlidir. Bunların en yenisi ve çiftliklerde kullanımı en uygun olanı, yüksek hızlı Slurry sindiricileridir. Bu sindirici silindir şeklindedir ve besleme akımı %3-10 katı içeren hayvan atıklarıdır. Sindirici sürekli olarak çalışır, taze atık sürekli beslenir ve sindirimi biten kalıntılar uzaklaştırılır. Çalışma koşullarının sabit tutulması mikroorganizmaların dengede kalması için önemlidir. Sıcaklığın 2-3 °C'den daha fazla değişmesi bakteri sayısını çok fazla etkiler. Bu durumun tekrarlanması gaz oluşumunu durdurabilir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen anaerobik bozundurmalarla sıcaklıktaki değişimlere karşı duyarlılık daha da artar. Sıcaklığı belirli bir değerde tutmak için gerekli ısı enerjisi sindiricinin duvarlarından olan herhangi bir ısı kaybından dolayı değildir. Bu duvarlar iyi yalıtılmıştır; ancak, ısı enerjisi ile büyük hacimdeki besleme akımı ısıtılır ve dışarı atılan kalıntı ile kaybolan ısı karşılanır. Kalıntıların atılması ile olan ısı kaybı bir ısı değiştirici kullanılarak azaltılabilir. Ancak, ısı değiştiricilerin tasarımı atıkların yapısı nedeniyle oldukça zordur, maliyeti yüksektir ve kolaylıkla tıkanabilir. Reaktör aralıklı olarak ya mekanik bir karıştırıcı ya da oluşan gaz akımı ile karıştırılır. Reaktörden çıkan atık katı-sıvı karışımı halinde uzaklaştırılır ve bir atık ayırıcısında katı ve sıvı fazlar birbirinden ayrılır. Bunun yanı sıra, sindirici reaktörün değişik bir şekilde tasarımı yapılarak; kalıntılar, tabanda katı madde oranı yüksek çamur, yukarıda ise katı madde oranı az serbest akan sıvı şeklinde uzaklaştırılabilir. Bu tip

reaktörlerde sıvı ve katı fazın ayrı ayrı kontrol edilerek uzaklaştırılması gerekir. Böylece katı madde içeriği yüksek kısım reaktörde tutularak aktif mikroorganizmaların sistemdeki miktarları artırılır ve sindirim hızlı bir şekilde gerçekleştirilir.

Biyokütlenin anaerobik sindirimi sonucu üretilen biyogaz, esas olarak, metan ve karbondioksitten oluşmakla beraber bu gazların oranı kullanılan biyokütle kaynağına göre değişebilmektedir. Biyokütle kaynağı olarak domuz gübresi kullanılırsa, üretilen biyogaz %65 metan, %35 karbondioksitten oluşur ve ısı değeri 26 MJ/m^3 tür. Biyokütle kaynağı olarak kümes hayvanlarının gübresi kullanılırsa, elde edilen biyogazın bileşimi %70 metan, %30 karbondioksitten oluşur ve ısı değeri 28 MJ/m^3 tür. Sığır gübresinin kullanılması durumunda, biyogaz yaklaşık olarak %57.5 metan içerir ve ısı değeri 23 MJ/m^3 değerine eşittir.

Bir yakıt olarak biyogazın dezavantajı, nakledilmesi ve depolanmasının zor olmasıdır. Alçak ve yüksek basınçlarda biyogaz, kullanım amacına göre depolanabilir. Biyogaz depolama ünitesi ile gaz kullanıcı alet arasına alev tuzağı konulması gereklidir. Ayrıca nem de biyogaz için istenmeyen bir bileşendir. Boru hatlarında, özellikle alçak noktalarda su halinde birikerek tıkanmalara, soğuk günlerde donmalara sebep olur. İçten yanmalı motorlarda yakıt olarak biyogaz kullanılacağı zaman karbondioksitin su ile yıkanması ve kostik kimyasal madde ilavesiyle uzaklaştırılması gerekir. Karbondioksitin uzaklaştırılmasıyla biyogazın metan oranı artar ve ısı değeri $18\text{-}24 \text{ MJ/m}^3$ ten 37.3 MJ/m^3 e kadar yükselebilir.

3.3.2 Anaerobik Bozundurma ile Etanol Üretimi

Basit şekerlerden maya fermantasyonu ile etanol üretimi çok eski, bilinen bir süreçtir ve alkol üretimi için uygulanmıştır. Alkol yakıtlar yakın geçmişte kullanılmaya başlanmıştır; ancak, kimyasal olarak etanol çok eskiden beri üretilmektedir.

Etanol üç tip biyokütle türünden elde edilebilir. Bunlar; şekerli maddeler, nişastalı maddeler ve selülozik maddelerdir[46].

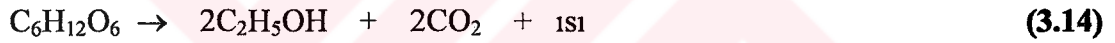
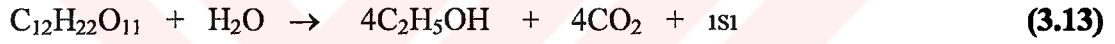
Nişastalı, selülozik ve şekerli atıkların hidrolizi ile elde edilen hidrolizatlardan anaerobik fermantasyonla etanol elde edilir. Etanol, benzin ve dizel yakıtın özellikleri Tablo 3.8' de görülmektedir[45].

Tablo 3.8: Etanol, Benzin ve Dizel Yakıtın Fiziksel Özellikleri [45]

Özellik	Etanol	Benzin	Dizel
Enerji İçeriği (MJ/l)	21	32	36.4
Özgül Ağırlık	0.79	0.73	0.85
Oktan Sayısı	89-100	>80	-
Setan Sayısı	0-5	5-10	45-55

Fermantasyon sürecini etkileyen parametreler; sıcaklık, pH, havalandırma, saf kültür fermantasyonudur. Fermantasyonda kullanılan maya ve bakterilerin aktifliklerini koruyabilmeleri için özel bir besi ortamı gereklidir[18].

Biyokütleden fermantasyon ile etanol üretimi aşağıdaki tepkimeler uyarınca gerçekleşir[42]:



Katı sakkarozun, katı glikozun ve sıvı etanolün yakılması sonucu açığa çıkan ısı miktarları sırasıyla 5.647, 2.816, 1.371 MJ/mol' dür. Yukarıdaki tepkimeler uyarınca 1 mol sakkarozdan 4 mol, 1 mol glikozdan ise 2 mol etanol üretilmektedir. Bu durumda; 5.647 MJ' lük enerji içeriğine sahip olan sakkarozdan $4 \times 1.371 = 5.484$ MJ' lük enerji içeriğine sahip etanol, 2.816 MJ' lük enerji içeriğine sahip glikozdan ise $2 \times 1.371 = 2.742$ MJ' lük enerji içeriğine sahip etanol üretilmektedir. Her iki tepkimenin %97 verimle gerçekleştiği görülmektedir. Pratikte ise şekerden üretilen etanolün verimi ağırlık olarak yaklaşık %46 civarındadır[42].

3.3.3 Anaerobik Bozundurma ile Hidrojen Üretimi [47]

Anaerobik koşullarda fotosentetik olan ve olmayan bazı bakteri ve algler tarafından hidrojen gazı elde edilmektedir. Isıl içeriğinin yüksek olması ve yanma sırasında hava kirliliğine yol açmamasından dolayı hidrojen iyi bir enerji kaynağı olarak düşünülmektedir.

Fotosentetik bakterilerle hidrojen üretimi sırasında; nitrojenaz ve hidrojenaz enzimleri rol oynar. Bakterilerden anaerobik fototrofik olanlar hidrojen üretimi için organik asitler ve indirgenmiş sülfür bileşiklerinin her ikisinden de yararlanabilmektedir. Mor sülfürsüz bakteriler ya da yeşil ve mor sülfürlü bakteriler bu karbon kaynaklarını hidrojene dönüştürmektedirler. Azot yokluğunda indüklenen nitrojenaz enzimi protonları hidrojene indirgenmektedir. Bu işlem, ışıkla uyarılan ve ATP'ye bağımlı bir reaksiyondur ve aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:



Nitrojenazdan başka hücrelerin redoks durumlarına göre hidrojen katalizi ile ilgili iki yönlü çalışan hidrojenaz ve hidrojen tüketen hidrojenaz enzimleri baskılanır ya da aktive olurlar. En iyi moleküler hidrojen (H_2) üretimi bu üç enzim aktivitesinin dengelendiği durumlarda olmaktadır. Ortamdaki organik asitler hidrojen ve karbondioksit dönüştürülmektedir.

Hidrojen üretim hızını etkileyen faktörler, hidrojen üretimine katılan enzimler, çevresel faktörler, azotlu bileşiklerin doğası ve konsantrasyonu, besi sıvısının pH derecesi, sıcaklık, tuz miktarı, ortamın oksijen içermesi ve ortamdaki farklı metallerdir. Bunun yanı sıra fotobiyoreaktörün tipi, özellikle fotobiyoreaktör tasarımıyla yüzey hacim oranı yüksek olan tiptekilerin tasarlanması gerektiği saptanmıştır

Biyolojik yolla moleküler hidrojenin elde edilmesi çalışmaları henüz başlangıç aşamasındadır. Fakat bu yolla hidrojen üretimi atıkların kullanılabilmesi nedeniyle ekonomik olmasının yanı sıra, hidrojen üretimi sırasında önemli yan ürünlerin ortaya çıkması yönüyle de avantajlıdır. Moleküler hidrojen üretimi sırasında bazı aminoasitlerce zengin proteinler, karotenoid ve vitaminler de elde edilebilmektedir. Fotosentetik bakterilerin bu değerli yan ürünleri ortaya çıkardığı ülkemizdeki ve dünya çapındaki diğer çalışmalarla da rapor edilmiştir. Örneğin; ALA (5-amino valinic acid), biyolojik yolla parçalanabilen PHB, PHA (poly-Hydroxybutarate, poly-Hydroxyalkanoate) gibi polimerler elde edilebilmektedir. Diğer organizmalarla karışması halinde kolayca belirlenebilirler. Fotosentetik bakterilerin diğer üstünlüğü de, hastalık yapıcı ya da zehirli olmamalarıdır. Atıklar bakterilerce besin olarak

kullanılabilmektedir. Şeker fabrikası, süt işleme, zeytin işleme, tofu işleme atıkları uygunluğu denenmiş, olumlu sonuç alınmış atık örnekleridir.

Moleküler hidrojen eldesinin en önemli hedeflerinden biri genetik modifikasyonlar ile ideal bir bakteri soyunun elde edilmesidir. Dünyada bir çok laboratuvar uygun genetik değişiklik için çaba sarf etmektedir. TÜBİTAK-Gen Mühendisliği ve Biyoteknoloji Enstitüsü Moleküler Biyoenerjetik Laboratuvarı da bunlardan biridir. Ayrıca güneş ışığının daha çok kullanılabilmesini sağlayan büyük ve farklı şekilde dizayn edilmiş biyoreaktörlere gereksinim vardır. Bu yöntemlerle elde edilecek hidrojenle çalışan yakıt pillerinin üreteceği elektrik, ya da yakıt pilleri ile çalışan araçlar, otobüsler ya da evlerimizin ısıtılması, artık ütöpik olmaktan çıkmış olup, ABD, Japonya, Avrupa ülkelerinde prototipleri yapılmış örnekler sergilenmektedir.



4 DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Deneysel çalışmalarda, Tokat yöresinden sağlanan vişne çekirdeği (*Prunus Cerasus*) ile Bursa yöresinden sağlanan şeftali çekirdeğinin (*Prunus Persica*) karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı koşullardaki karbonizasyon özellikleri incelenen bu numunelerin, yapısal ve yakıt özelliklerini belirlemeye yönelik analizleri de standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

4.1 Biyokütle Numunelerine Uygulanan Analizler

Biyokütle numunelerinin yakıt özelliklerini belirlemek amacıyla ısıl değer ölçümleri, kısa analizleri, elementel analizleri ASTM standartlarına [48-51] uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Aynı numunelerin yapısal özelliklerini belirlemek için ise ekstraktif madde analizleri ASTM standardına [52] göre gerçekleştirilmiştir. Lignin analizleri Van Soest yöntemi [53], holoselüloz analizleri [54] no'lu kaynakta belirtilen yöntem ve alfaselüloz analizi TAPPI standardı [55] uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Biyokütle numunelerinin ısıl değerleri Janke&Kunkel marka IKA-Calorimeter C7000 model cihaz kullanılarak ölçülmüş ve ölçüm sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde vişne çekirdeğinin üst ısıl değerinin şeftali çekirdeğinden biraz yüksek olduğu görülmektedir.

Biyokütle numunelerinin kısa analiz sonuçları incelendiğinde (Tablo 4.1), numunelerin nem içeriklerinin birbirine yakın olduğu; orijinal ve kuru temelde şeftali çekirdeğinin uçucu madde ve kül içeriğinin vişne çekirdeğinden düşük, sabit karbon içeriğinin ise yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1: Biyokütle Numunelerinin Kısa Analiz Sonuçları ve Üst Isıl Değerleri

Kısa Analiz	Vişne Çekirdeği	Şeftali Çekirdeği
Nem(%)	7.60	8.00
Uçucu Madde(%) (orijinal madde)	75.89	72.50
Uçucu Madde(%) (kuru temel)	82.13	78.80
Sabit karbon(%) (orijinal madde)	15.00	18.77
Sabit karbon(%) (kuru temel)	16.23	20.40
Kül(%) (orijinal madde)	2.50	0.73
Kül(%) (kuru temel)	2.70	0.79
Üst Isıl Değer (MJ/kg.)	21.32	20.07

Biyokütle numunelerinin elementel analizi Euro EA 3000 model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Elementel analiz deneylerinde, kalay kapsüller içine konan biyokütle numuneleri 1293 K’de saf oksijen ortamında yakılarak çıkan gazların analiziyle numunelerin C, H, N içerikleri belirlenmiştir. C, H, N ve kuru temelde kül içerikleri toplamı 100’den çıkarılarak elementel oksijen içerikleri hesaplanmıştır. Oksijen gazının ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan helyum gazının basıncı 4 bar’dır.

Biyokütle numunelerinin elementel analiz ölçüm sonuçları Tablo 4.2’de verilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında, şeftali çekirdeğinin karbon, hidrojen, azot ve oksijen içeriğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak bu analiz sonuçları her iki biyokütle numunesi için birbirine oldukça yakındır.

Tablo 4.2: Biyokütle Numunelerinin Elementel Analiz Sonuçları(Kuru Temel)[56]

Elementel Analiz	Vişne Çekirdeği	Şeftali Çekirdeği
C (%)	38.130	39.150
H (%)	5.080	6.380
O (%)	52.020	53.110
N (%)	0.160	0.310
O/C	1.020	1.020
H/C	1.600	1.960
N/C	0.004	0.007

Elementel analiz sonuçları kullanılarak vişne çekirdeğinin ampirik formülünün $CH_{1.60}O_{1.02}N_{0.004}$, şeftali çekirdeğinin ampirik formülünün ise $CH_{1.96}O_{1.02}N_{0.007}$ olduğu saptanmıştır.

Biyokütle numunelerine ait yapısal analiz sonuçları Tablo 4.3’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, şeftali çekirdeğinin lignin, holoselüloz ve alfaselüloz içeriğinin vişne çekirdeğinden yüksek, ekstraktif madde içeriğinin ise daha düşük olduğu görülmektedir. Tablo 4.3’den açıkça görüldüğü gibi numunelerin yapısal özellikleri, yakıt özelliklerine kıyasla (Tablo 4.1 ve Tablo 4.2) birbirinden oldukça farklıdır.

Tablo 4.3: Orijinal Biyokütle Numunelerinin Yapısal Analiz Sonuçları [56]

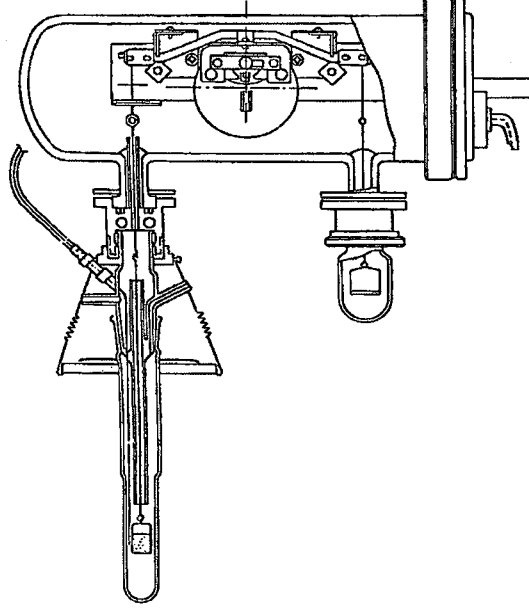
Numune Adı	Ekstraktif Madde (%)	Lignin (%)	Holoselüloz (%)	Alfaselüloz (%)
Vişne Çekirdeği	19.34	24.66	51.62	19.92
Şeftali Çekirdeği	9.77	32.01	57.22	39.96

4.2 Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyonu

Biyokütle numunelerinin karbonizasyonu; Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı ve Jenkner tipi karbonizasyon retortu kullanılarak iki farklı sistemde gerçekleştirilmiştir.

Her iki sistemde gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinin koşulları 2^3 faktöriyel tasarıma uygun olarak belirlenmiştir. Karbonizasyona etkileri incelenmiş olan 3 parametre ve bu parametreler için seçilen seviyeler aşağıdaki gibidir.

Parametreler	Üst seviye	Alt seviye
Sıcaklık (T)	823 K	723 K
Tanecik boyutu (P)	1-1.4 mm	0.250-0.355 mm
Sürükleyici gaz debisi (N)	1000 cc/dak (Jenkner tipi karbonizasyon retortu)	0 cc/dak
	40 cc/dak (TGA cihazı)	



Şekil 4.1: TGA Cihazının Kesiti

4.2.1 Kullanılan Termogravimetrik Analiz (TGA) Sisteminin Tanıtılması

Deneysel çalışmalarda kullanılan Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı, Shimadzu Firması'nın TG 41 modelidir. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1773 K'dir. Sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısıl çift Pt-Rh alaşımıdır. Numune kabının yapıldığı malzeme alüminadır; silindirik bir şekle sahip olan numune kabının çapı 10 mm, yüksekliği ise 14 mm'dir.

TGA cihazı çeşitli gaz atmosferlerinde çalışılabilecek şekilde tasarlanmıştır. Kullanılabilecek en yüksek gaz hızı 50 cc/dak' dır. Gerektiğinde 0.13 Pa' a kadar vakum altında çalışmak da olasıdır.

Isıtma veya soğutma hızı 0.1-99.9 K/dak arasında değiştirilebilmekte ve belirli bir sıcaklıktaki bekleme süresi ise 0.1-999 dak arasında olabilmektedir.

Kaydedici cihazın kağıt hızı 1.25, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0 ve 40.0 mm/dak olarak ayarlanabilmektedir. Analiz için kullanılabilecek madde miktarı en fazla 10 gram olabilmektedir ve duyarlılık 0.001 mg'dır. Kullanılan TGA cihazının kesiti Şekil 4.1'de görülmektedir.

4.2.1.1 TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deneyleri

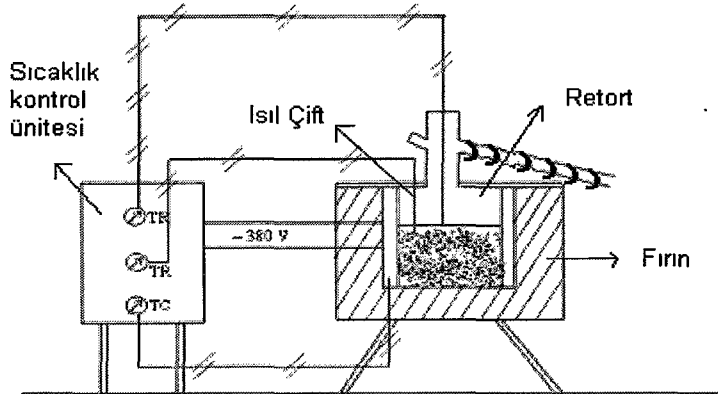
TGA sisteminde yürütülen karbonizasyon deneyleri için kaydedici kağıt hızı 2.5 mm/dak olarak seçilmiştir ve her bir deneyde 40 mg numune karbonize edilmiştir.

Karbonizasyon deneylerinde, tane boyutu 0.250-0.355 mm ve 1-1.4 mm olan biyokütle numuneleri 5 K/dak. lineer ısıtma hızı ile seçilen karbonizasyon sıcaklıklarına (723K ve 823 K) kadar ısıtılmış ve ağırlık sabit kalıncaya kadar bu sıcaklıklarda tutulmuştur.

Karbonizasyon deneyleri statik ve dinamik olmak üzere iki farklı gaz atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Statik koşullarda yürütülen deneylerde karbonizasyon öncesi sistemden 15 dakika süreyle 40 cc/dak. azot akımı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Dinamik koşullarda gerçekleştirilen deneylerde karbonizasyon süresinde sisteme sabit debide (40 cc/dak.) azot gazı beslenmiştir.

4.2.2 Kullanılan Jenkner Tipi Karbonizasyon Retortunun Tanıtılması

Biyokütle numunelerinin karbonizasyonunun gerçekleştirildiği retort, hacmi 3580 cm³ olan (Çap:13 cm; Yükseklik:27 cm) sabit yataklı Jenkner tipi retorttur. Kullanılan retort kendisini çevreleyen ısıtıcı rezistanslı, izolasyonu yapılmış 15 cm iç ve 32 cm dış çapa sahip sıcaklığı ve ısıtma hızı kontrol edilebilen bir fırın ile ısıtılmaktadır. Retort çıkış borusu karbonizasyon sırasında oluşan gaz ürünün yoğunlaşmasını önlemek amacıyla bir ısıtıcı kemerle çevrelenmiş ve 423 K sabit sıcaklıkta tutulmuştur. Şekil 4.2’de kullanılan retort şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Jenkner Tipi Karbonizasyon Retortu

4.2.2.1 Jenkner Tipi Retortta Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deneyleri

Retortta gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinde, tane boyutu 0.250-0.355 mm ve 1-1.4 mm olan yaklaşık 30 gram biyokütle numunesi kullanılmıştır. Biyokütle numunelerinin karbonizasyonu için sistem 5 K/dak. lineer ısıtma hızı ile seçilen karbonizasyon sıcaklıklarına (723 K ve 823 K) kadar ısıtılmıştır. Retortun ısıtma hızı ve çalışma sıcaklığı sıcaklık kontrol cihazı yardımıyla ayarlanmıştır. Karbonizasyon süresince retort iç ve dış sıcaklıkları ölçülmüştür. Sıcaklık istenilen değere geldikten sonra 30 dakika bu sıcaklıkta beklenmiştir.

Karbonizasyon deneyleri TGA sisteminde olduğu gibi statik ve dinamik gaz atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Statik koşullarda yürütülen deneylerde karbonizasyon öncesi sistemden 15 dakika süreyle 1000 cc/dak azot akımı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Dinamik ortamda gerçekleştirilen deneylerde ise karbonizasyon süresince sisteme sabit debide (1000 cc/dak) azot gazı beslenmiştir.

Karbonizasyon sonrası ortam sıcaklığına kadar soğuma sağlandıktan sonra retort açılarak alınan katı ürün tartılarak katı ürün verimi belirlenmiştir.

4.3 Sonuçların Değerlendirilmesi

4.3.1 TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Farklı karbonizasyon koşullarının biyokütle numunelerinin katı ürün (char) verimine etkilerini incelemek amacıyla, TGA cihazında gerçekleştirilen karbonizasyon işlemleri sonucunda elde edilen TG eğrileri Şekil 4.3-4.6'da verilmiş; katı ürün verimleri ise Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'de özetlenmiştir.

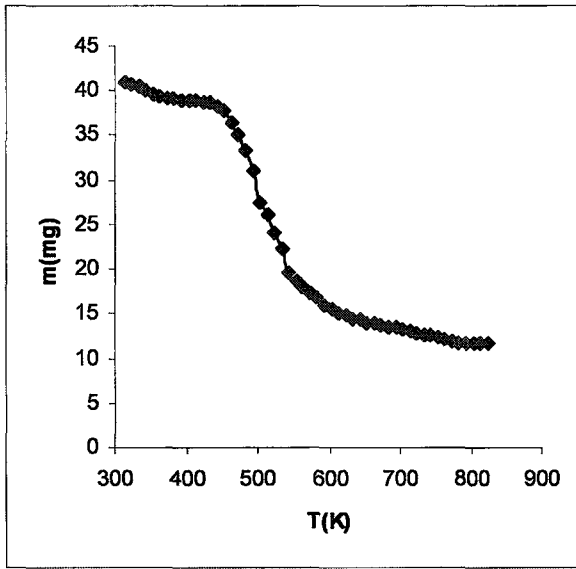
4.3.1.1 Karbonizasyon TG Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Biyokütle numunelerinin termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen TG eğrilerinin şekli, çalışma koşullarına bağlı olarak farklılıklar göstermiştir. Şekil 4.3-4.6'da gösterilen karbonizasyon TG eğrileri incelendiğinde, eğrilerin hepsinde eğimleri farklı olan iki ağırlık kayıp bölgesinin olduğu görülmektedir. Bunlardan birincisi, nem çıkışından kaynaklanmaktadır. Bu

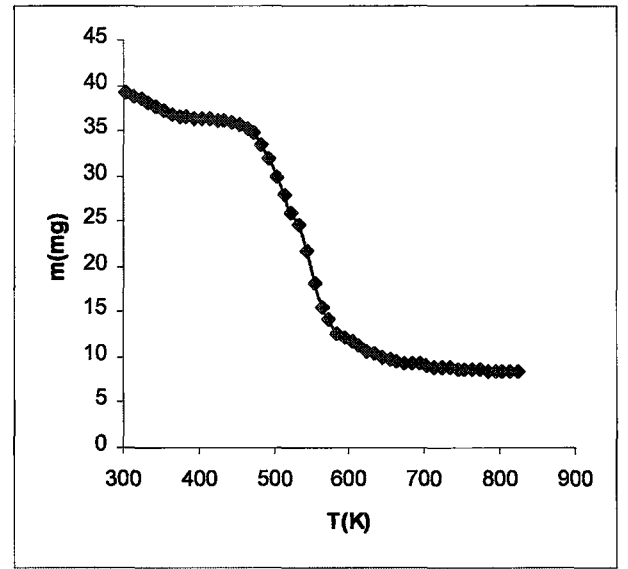
bölgenin tamamlandığı sıcaklığın biyokütle numunesinin cinsine, tane boyutuna ve karbonizasyon atmosferine bağlı olarak 373-433 K aralığında değiştiği gözlenmiştir.

Birinci ağırlık kayıp bölgesinden sonra ya hiç veya çok az bir ağırlık kaybının olduğu yataya yakın kısa bir platonun ardından, uçucu madde çıkışını karakterize eden hızlı bir ağırlık kaybı başlamakta ve numune özellikleri ile karbonizasyon atmosferine bağlı olarak değişen uzunlukta ve eğimde bir eğri oluşmaktadır. Hızlı ağırlık kaybının görüldüğü bu ikinci bölge, katran çıkışının tamamlandığı sıcaklığa kadar sürmektedir. Uçucu madde çıkışından kaynaklanan ikinci ağırlık kayıp bölgesinin, başlama ve bitiş sıcaklıklarının biyokütle numunesinin cinsine, tane boyutuna ve karbonizasyon atmosferine bağlı olarak sırasıyla, 433-483 K ve 613-823 K aralığında değiştiği belirlenmiştir.

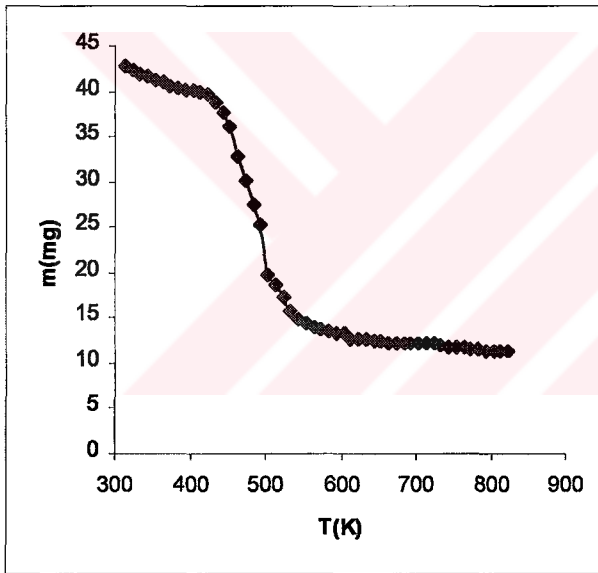




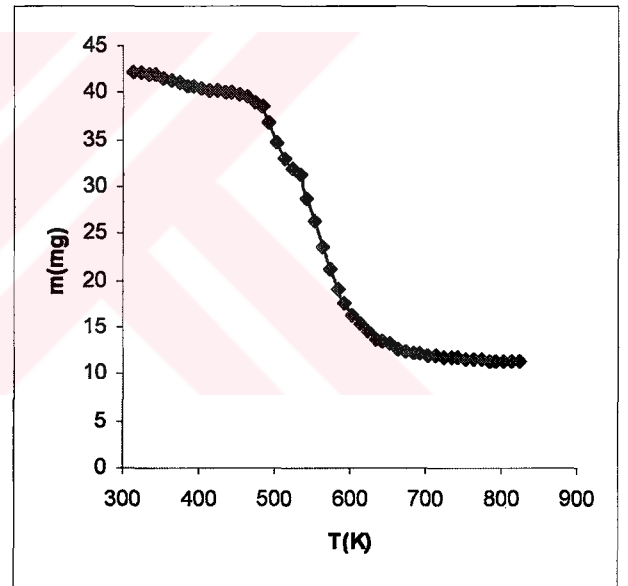
(a)



(b)



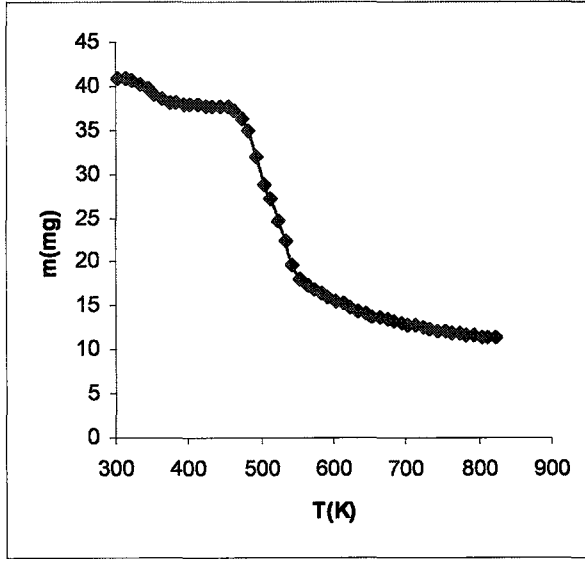
(c)



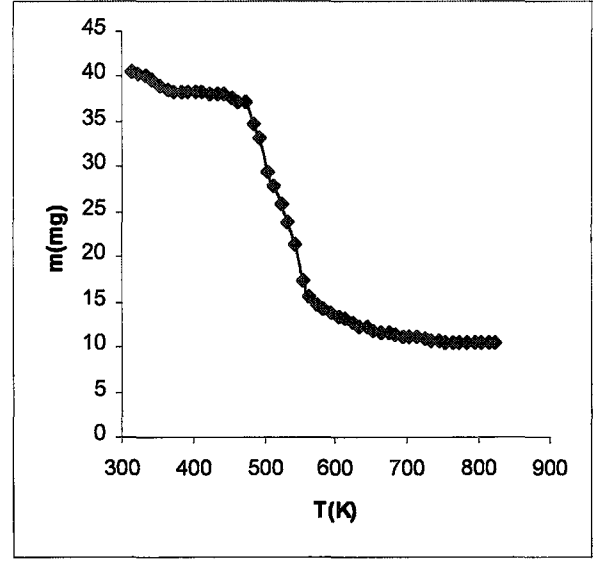
(d)

Şekil 4.3: Vişne Çekirdeğinin Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen TG Eğrileri

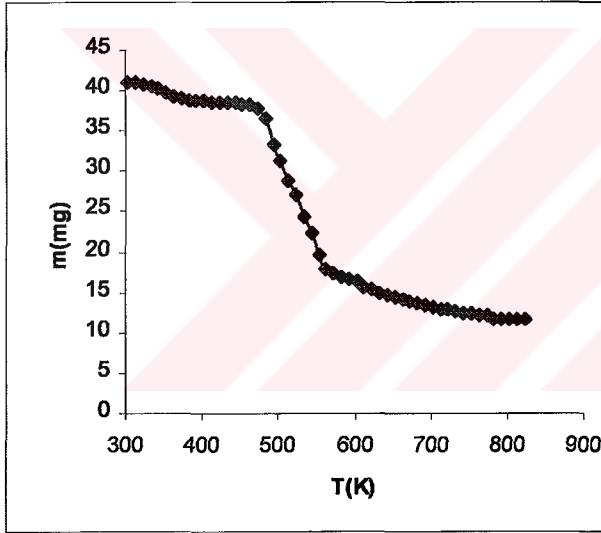
- a.** 0.250-0.355 mm, statik atmosfer
- b.** 0.250-0.355 mm, dinamik atmosfer
- c.** 1-1.4 mm, statik atmosfer
- d.** 1-1.4 mm, dinamik atmosfer



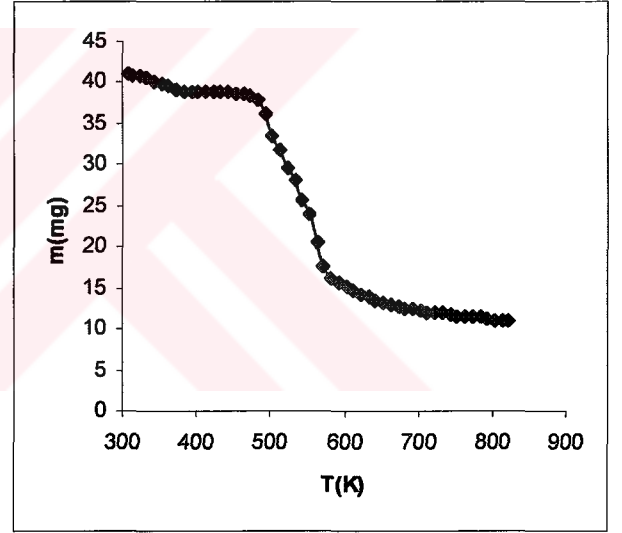
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.4: Şeftali Çekirdeğinin Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen TG Eğrileri

- a.** 0.250-0.355 mm, statik atmosfer
- b.** 0.250-0.355 mm, dinamik atmosfer
- c.** 1-1.4 mm, statik atmosfer
- d.** 1-1.4 mm, dinamik atmosfer

Tablo 4.4: Vişne Çekirdeğinin TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyonuna Ait Deney Sonuçları

Isıtma hızı	Sıcaklık	Tanecik boyutu	Azot gazı debisi	Katı ürün verimi (%)
5 K/dak	723 K	1-1.4 mm	0 cc/dak	29.04
			40 cc/dak	27.89
		0.250-0.355 mm	0 cc/dak	29.76
			40 cc/dak	24.43
	823 K	1-1.4 mm	0 cc/dak	26.93
			40 cc/dak	26.71
		0.250-0.355 mm	0 cc/dak	26.34
			40 cc/dak	23.17

Tablo 4.5: Şeftali Çekirdeğinin TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyonuna Ait Deney Sonuçları

Isıtma hızı	Sıcaklık	Tanecik boyutu	Azot gazı debisi	Katı ürün verimi(%)
5 K/dak	723 K	1-1.4 mm	0 cc/dak	31.22
			40 cc/dak	29.27
		0.250-0.355 mm	0 cc/dak	30.48
			40 cc/dak	26.72
	823 K	1-1.4 mm	0 cc/dak	27.56
			40 cc/dak	27.32
		0.250-0.355 mm	0 cc/dak	27.32
			40 cc/dak	25.25

4.3.1.2 Karbonizasyon Sıcaklığının Katı Ürün Verimine Etkisi

Biyokütle numunelerinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürünün verimi artan karbonizasyon sıcaklığı ile azalmıştır(Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). Düşük karbonizasyon sıcaklığında katı ürün veriminin yüksek olması, biyokütle numunelerinin kısmen bozunduğunun göstergesidir. Yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında, katı ürünün termal parçalanması sonucu ikincil bozunmalar başlamakta ve katı ürün verimi düşmektedir[36, 58, 59].

Yapılan çalışmalarda, lignoselülozik biyokütlenin termal bozunmasının yaklaşık 373 K'de nem çıkışı ile başladığı; ancak bozunma hızı ve miktarının 473 K'e kadar ihmal edilebilecek kadar az olduğu saptanmıştır. Biyokütledeki ekstraktif maddelerin bozunmasının 373-523 K aralığında gerçekleştiği; hemiselüloz ve selülozun amorf kısmının 483-623 K aralığında bozunarak büyük oranda metanol, asetik asit ve furfural gibi yoğunlaşabilen uçuculara dönüştüğü belirlenmiştir. Biyokütlenin selüloz ve lignin bileşiklerinin termal bozunmasının ise 623-773 K aralığında gerçekleştiği ve bu bileşenlerin yanıcı gazlara ve yoğunlaşabilen sıvı katrana dönüştüğü belirlenmiştir[59-63, 64].

4.3.1.3 Karbonizasyon Gaz Atmosferinin Katı Ürün Verimine Etkisi

Statik ve dinamik koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün verimleri karşılaştırıldığında; her iki biyokütle numunesinin dinamik koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün veriminin daha düşük olduğu görülmektedir(Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). Ancak, karbonizasyon sırasında sistemde inert sürükleyici gazın varlığı, tanecik boyutu küçük olan numunelerin karbonizasyon sonucu oluşan katı ürün verimini azalma yönünde önemli ölçüde etkilerken bu etki tanecik boyutu büyük olan numunelerde daha az olmuştur.

Sürükleyici inert gaz varlığının katı ürün veriminde meydana getirdiği bu değişimin nedeni, karbonizasyon sırasında oluşan uçucu bileşenlerin sürükleyici gaz tarafından sistemden uzaklaştırılması ve bunun sonucunda repolimerizasyon ve rekondenzasyon gibi ikincil tepkimelerin gerçekleşmemesidir. Ayrıca, açığa çıkan uçucu bileşenlerin karbonizasyon katı ürünü ile tepkimeye girerek katı üründe kalması da engellenmektedir[65-67].

Karbonizasyonun sürükleyici inert gaz varlığında gerçekleştirilmesi, ortamdaki uçucu madde derişimini düşürdüğü için uçucu madde çıkışını engelleyen kütle transfer etkileri de azalmakta ve biyokütlenin ısı bozunması artmaktadır. Ancak yapılan araştırmalar, bu etkinin biyokütlenin karbonizasyonunda kömürün karbonizasyonuna kıyasla çok daha az olduğunu göstermiştir[68-69].

4.3.1.4 Tanecik Boyutunun Katı Ürün Verimine Etkisi

Karbonizasyonu gerçekleştirilen biyokütle numunelerinin tanecik boyutunun artmasıyla genel olarak katı ürün veriminin de arttığı Tablo 4.4 ve Tablo 4.5’de görölmektedir. Söz konusu artış, dinamik koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon deneyleri için daha belirgin ve fazladır.

Karbonizasyon gibi ısı bozunma süreçlerini etkileyen en önemli parametrelerden biri karbonize edilecek numunenin tanecik boyutudur. Isı bozunma, taneciğin yüzeyinden merkezine ilerlediği için, büyük çaplı taneciklerin tamamen bozunması zordur ve fazla zaman gerektirir.

Bu çalışmada da tanecik boyutunun küçölmesi ile katı ürün veriminde meydana gelen azalmanın nedeni, küçük taneciklerin ısınmasının daha üniform olması sonucu ısı ve kütle transfer direnci ve etkilerinin azalmasıdır. Böylece, aynı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon işlemlerinde küçük taneciklerin ısı etkisiyle kütle kaybı daha fazla olmuş ve katı ürün verimi azalmıştır. Buna karşılık, iri taneciklerdeki ısı transfer direnci nedeniyle tanecik içinde oluşan sıcaklık profili uçucu madde verimini düşürürken katı ürün verimini artırmaktadır[9,26,28]. Ayrıca, iri taneciklerin karbonizasyonu sırasında oluşan uçucu bileşenlerin açığa çıkmak için geçeceği yol uzamakta ve tanecik temas süresi uzamaktadır. Bunun sonucunda katı ürün verimini arttıran ikincil tepkimeler oluşmaktadır[36].

4.3.1.5 Numune Özelliklerinin Katı Ürün Verimine Etkisi

Bu çalışmada kullanılan vişne ve şeftali çekirdeğinin aynı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyonları sonucu elde edilen katı ürün verimleri karşılaştırıldığında (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5) numune özelliklerinin etkisi açıkça görölmektedir.

Bölüm 4.1’ de belirtildiği gibi, kullanılan biyokütle numunelerinin yakıt özellikleri birbirine oldukça yakın (Tablo 4.1 ve Tablo 4.2) ancak yapısal özellikleri (Tablo 4.3)

ile kül içerikleri (Tablo 4.1) birbirinden farklıdır ve bu nedenle katı ürün verimleri farklı olmuştur.

Yapılan çalışmalarda [36, 57] biyokütle bileşenlerinden ligninin yüksek sıcaklıkta bozunması nedeniyle, biyokütlenin lignin içeriğinin artmasıyla katı ürün veriminin arttığı belirtilmiştir. Bu çalışmada da kullanılan numunelerden şeftali çekirdeğinin lignin içeriği (%32.01), vişne çekirdeğinin lignin içeriğinden (%24.66) daha yüksek olduğu için aynı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün verimi daha yüksek olmuştur. Ancak şeftali çekirdeğinin lignin içeriği vişne çekirdeğinkinden %7.35 daha fazla olmasına rağmen katı ürün veriminde vişne çekirdeğine kıyasla meydana gelen artış karbonizasyon koşullarına bağlı olarak %0.32-%2.29 arasında değişmiştir. Görüldüğü gibi katı ürün veriminde meydana gelen artış lignin içeriğindeki farkla kıyaslandığında oldukça düşüktür. Bunun nedeni, vişne çekirdeğinin kül içeriğinin (%2.50), şeftali çekirdeğinin kül içeriğinden (%0.73) fazla olmasıdır. Bilindiği gibi, numunenin kül içeriği karbonizasyon katı ürününde kalarak katı ürün miktarını artırmaktadır. Scott ve arkadaşları [70] 8 farklı biyokütle numunesinin pirolizini gerçekleştirdikleri çalışmalarında biyokütlenin kül içeriğinin artmasıyla sıvı ürün veriminin düştüğünü, katı ürün veriminin ise arttığını göstermişlerdir. Araştırmacılar, piroliz sırasında oluşan sıvı ürünün, külün katalitik etkisiyle polimerize olarak katı ürüne dönüştüğünü ileri sürmüşlerdir.

Katı ürün veriminin numune özelliklerine bağlı olarak değişmesinin bir başka nedeni, karbonizasyon sırasında meydana gelen bozunma sonucu oluşan gözenekliliğin ve buna bağlı olarak yüzey alanının numune cinsine göre farklılık gösterebilmesidir.

4.3.2 Jenkner Tipi Retortta Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Farklı karbonizasyon koşullarının biyokütle numunelerinin katı ürün verimine etkilerini incelemek amacıyla Jenkner tipi retortta gerçekleştirilen karbonizasyon deney sonuçları Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de özetlenmiştir.

Tablo 4.6: Vişne Çekirdeğinin Jenkner Tipi Retortta Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçları

Isıtma hızı	Sıcaklık	Tanecik boyutu	Azot gazı	Katı ürün
5 K/dak	723 K	1-1.4 mm	0 cc/dak	45.42
			1000 cc/dak	46.98
		0.250-0.355 mm	0 cc/dak	39.05
			1000 cc/dak	40.76
	823 K	1-1.4 mm	0 cc/dak	35.86
			1000 cc/dak	35.20
		0.250-0.355 mm	0 cc/dak	35.56
			1000 cc/dak	33.20

Tablo 4.7: Şeftali Çekirdeğinin Jenkner Tipi Retortta Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçları

Isıtma hızı	Sıcaklık	Tanecik boyutu	Azot gazı debisi	Katı ürün
5 K/dak	723 K	1-1.4 mm	0 cc/dak	42.55
			1000 cc/dak	42.53
		0.250-0.355 mm	0 cc/dak	42.28
			1000 cc/dak	42.60
	823 K	1-1.4 mm	0 cc/dak	38.06
			1000 cc/dak	36.32
		0.250-0.355 mm	0 cc/dak	37.15
			1000 cc/dak	35.60

Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'deki sonuçlar incelendiğinde ve Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'deki sonuçlar ile karşılaştırıldığında; retortta gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinde de karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla katı ürün veriminin azaldığı, tanecik boyutunun artmasıyla ise katı ürün veriminin arttığı görülmektedir. Genel olarak şeftali çekirdeğinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi vişne çekirdeğine kıyasla daha yüksek olmuştur.

Retortta gerçekleştirilen deneylerde karbonizasyon sıcaklığı ve tanecik boyutu katı ürün veriminin değişmesine neden olurken, gaz atmosferinin statik veya dinamik olması katı ürün verimini hemen hemen hiç etkilememiştir. Bunun nedeni, kullanılan retort hacminin büyük olması ve azot gazı debisinin (1000 cc/dak) yeterince yüksek olmaması olabilir. Azot gazı debisi artırılarak gaz atmosferi etkisi daha belirgin bir şekilde gözlemlenebilir.

Karbonizasyon retortunda gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün verimi (Tablo 4.6 ve Tablo 4.7), TGA sisteminde aynı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün veriminden (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5) daha yüksektir. Bunun nedeni, retortta karbonize edilen numune miktarının çok daha fazla olması (30 g) ve buna bağlı olarak ısı ve kütle transfer direncinin TGA sistemine kıyasla daha yüksek olmasıdır. İki farklı sistemde gerçekleştirilen karbonizasyonda elde edilen katı ürün verim değerleri arasındaki farkın yüksek sıcaklıkta azalması bu sonucu desteklemektedir.

Retortta katı ürün veriminin en yüksek olduğu karbonizasyon koşullarında elde edilen ürünlerin yakıt özelliklerini belirlemek amacıyla, ısııl değerleri ve kısa analizleri ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.8'de verilmiştir.

Vişne ve şeftali çekirdeğinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürünlerin gözeneklilik, yüzey alanı gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması nedeniyle içerdikleri nem miktarlarında farklılıklar meydana gelmiştir. Özellikle, tanecik boyutu küçük olan numunelerin yüzey alanı daha fazla olduğundan daha çok nem tuttuğu belirlenmiştir.

Orijinal biyokütle numuneleri ile karbonizasyon katı ürünlerinin sahip oldukları uçucu madde ve sabit karbon miktarları karşılaştırıldığında; beklenildiği gibi uçucu

madde miktarında azalma, sabit karbon miktarında artış gözlemlenmiştir. Karbonizasyon katı ürünlerinin uçucu madde içermesi, karbonizasyon sırasında ısı bozunmanın tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Ayrıca, vişne çekirdeğinden elde edilen karbonizasyon katı ürünlerinin şeftali çekirdeğinden elde edilenlere kıyasla daha fazla uçucu madde içerdiği saptanmıştır.

Karbonizasyon katı ürünlerinin orijinal biyokütle numunelerine kıyasla daha fazla kül içerdiği belirlenmiştir. Bunun nedeni, külü oluşturan bileşenlerin karbonizasyon sırasında oluşan katı üründe kalmasıdır.

Karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünün yakıt olarak kullanımını belirleyen en önemli özelliği olan ısı değeri ise orijinal biyokütle numunelerinkine (Tablo 4.1) kıyasla arttığı görülmektedir (Tablo 4.8).

Tablo 4.8: Retortta Farklı Koşullarda Elde Edilen Katı Ürünlerin Kısa Analiz Sonuçları ve Üst Isıl Değerleri

	%Nem	%Uçucu madde	%Sabit karbon	%Kül	Üst Isıl Değer (MJ/kg)
Vişne çekirdeği, 723 K, 0.250-0.355 mm	5.00	30.00	57.50	7.50	30.28
Vişne çekirdeği, 723 K, 1-1.4 mm	3.75	31.25	60.00	5.00	30.51
Şeftali çekirdeği, 723 K, 0.250-0.355 mm	10.00	27.50	61.25	1.25	28.88
Şeftali çekirdeği, 723 K, 1-1.4 mm	8.75	27.50	62.50	1.25	29.06

4.3.3 Karbonizasyon Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirilmesi

Termogravimetrik Analiz cihazı ve Jenkner tipi retort kullanılarak gerçekleştirilen karbonizasyon deney sonuçları kullanılarak katı ürün verimine etkisi incelenen parametrelerin (sıcaklık, tane boyutu ve gaz atmosferi) ayrı ayrı ve ortak etkileri 2^3 faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. 2^3 faktöriyel tasarımda, her biri iki seviyede olan üç değişkenin etkilerinin belirlendiği 8 deneyden oluşan bir deney seti söz konusudur. Vişne ve şeftali çekirdeğinin TGA sisteminde gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinde etkileri araştırılmış olan 3 faktör ve seçilen seviyeleri aşağıda verilmiştir:

T: Sıcaklık (K); 823 (üst seviye), 723 (alt seviye), 773 (temel seviye)

P: Tanecik boyutu (mm); 1-1.4 (üst seviye), 0.250-0.355 (alt seviye), 0.625-0.8775 (temel seviye)

N: Azot gazı debisi (cc/dak); 40 (üst seviye) 0 (alt seviye), 20 (temel seviye)

Faktörlerin temel seviyeleri, üst ve alt seviye belirlendikten sonra aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır[71].

$$\text{Temel seviye} = \frac{\text{Üst seviye} + \text{Alt seviye}}{2} \quad (4.1)$$

2

Temel seviye bulunduktan sonra her bir faktör (4.2), (4.3) ve (4.4) numaralı eşitlikler kullanılarak normalize edilmektedir.

$$X_T = \frac{T - \text{Temel Seviye}}{(\text{Üst seviye} - \text{Alt seviye})/2} \quad (4.2)$$

$$X_P = \frac{P - \text{Temel Seviye}}{(\text{Üst seviye} - \text{Alt seviye})/2} \quad (4.3)$$

$$X_N = \frac{N - \text{Temel Seviye}}{(\text{Üst seviye} - \text{Alt seviye})/2} \quad (4.4)$$

Bu formüllerde;

X_T : Normalize edilmiş sıcaklık,

X_P : Normalize edilmiş tanecik boyutu,

X_N : Normalize edilmiş azot gazı debisidir.

(4.1)-(4.4) numaralı eşitlikler kullanılarak; vişne ve şeftali çekirdeğinin TGA sisteminde karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleri ile tasarım matrisi oluşturulmuş ve Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.9: Vişne Çekirdeğinin TGA Sisteminde Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimi ile Tasarım Matrisi

Deney No	X_T	X_P	X_N	Katı ürün verimi (%)
1	-1	-1	-1	29.76
2	-1	-1	1	24.43
3	-1	1	-1	29.04
4	-1	1	1	27.89
5	1	-1	-1	26.34
6	1	-1	1	23.17
7	1	1	-1	26.93
8	1	1	1	26.71

Tablo 4.10: Şeftali Çekirdeğinin TGA Sisteminde Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimi ile Tasarım Matrisi

Deney No	X_T	X_P	X_N	Katı ürün verimi (%)
1	-1	-1	-1	30.48
2	-1	-1	1	26.72
3	-1	1	-1	31.22
4	-1	1	1	29.27
5	1	-1	-1	27.32
6	1	-1	1	25.25
7	1	1	-1	27.56
8	1	1	1	27.32

Vişne çekirdeğinin TGA sisteminde gerçekleştirilen karbonizasyonu için normalize edilmiş faktörlerin katı ürün verimine etkisi, “çoklu lineer regresyon” yöntemi uygulandığında (4.5) eşitliği elde edilmektedir. Ancak, varyans analizi sonucunda bazı değişkenlerin etkisinin ihmal edilebilecek boyutlarda olduğu belirlendikten sonra korelasyon katsayısı 0.99 olan (4.6) eşitliği türetilmiştir.

$$y = A_0 + A_1 \cdot X_T + A_2 \cdot X_P + A_3 \cdot X_N + A_4 \cdot X_T \cdot X_P + A_5 \cdot X_P \cdot X_N + A_6 \cdot X_T \cdot X_N + A_7 \cdot X_T \cdot X_P \cdot X_N \quad (4.5)$$

$$y_{vişne}=26.784-0.996.X_T+0.859.X_P-1.234.X_N-0.174.X_T.X_P+0.891.X_P.X_N+0.386.X_T.X_N \quad (4.6)$$

$y_{vişne}$ = Vişne çekirdeğinin TGA sisteminde karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi

(4.6) numaralı eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_N (azot gazı debisi) bağımsız değişkeni, katı ürün verimini en çok etkileyen faktördür. Azot gazı debisi etkisinden sonra sırasıyla sıcaklık, tanecik boyutu, tanecik boyutunun azot gazı debisi ile etkileşimi ($X_P.X_N$), sıcaklığın azot gazı debisi ile etkileşimi ($X_T.X_N$) ve sıcaklığın tanecik boyutu ile etkileşimi ($X_T.X_P$) de katı ürün verimini etkilemektedir. Katsayının pozitif ve/veya negatif olması, sırasıyla doğru ve veya ters orantılı bir etkinin olduğunu göstermektedir.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (4.7), (4.8), (4.9) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürülerek (4.10) numaralı gerçek regresyon eşitliği elde edilmektedir.

$$X_T=(T-773)/50 \quad (4.7)$$

$$X_P=(P-0.75)/0.45 \quad (4.8)$$

$$X_N=(N-20)/20 \quad (4.9)$$

$$y_{vişne}^*=54.006-0.034.T-6.085.P-0.436.N-0.008.T.P+0.004.T.N+0.099.P.N \quad (4.10)$$

Şeftali çekirdeğinin TGA sisteminde karbonizasyonu sonucu elde edilen deney sonuçlarının istatistiksel değerlendirilmesi yukarıda açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Katı ürün verimi ile karbonizasyon koşulları arasındaki ilişki için korelasyon katsayısı 1 olan (4.11) eşitliği türetilmiştir.

$$y_{şeftali}=28.143-1.280.X_T+0.700.X_P-1.003.X_N-0.123.X_T.X_P+0.455.X_P.X_N+0.425.X_T.X_N \quad (4.11)$$

$y_{şeftali}$ = Şeftali çekirdeğinin TGA sisteminde karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi

(4.11) numaralı eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_T (sıcaklık) bağımsız değişkeni, katı ürün verimini en çok etkileyen faktördür. Azot gazı debisi ve sıcaklık artışı katı ürün verimini negatif yönde etkilerken tanecik boyutu artışı pozitif yönde etkilemektedir. Ayrıca $X_T.X_P$, $X_P.X_N$ ve $X_T.X_N$ ikili etkileşimleri de katı ürün verimini etkilemektedir.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (4.7)-(4.9) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürülerek (4.12) numaralı gerçek regresyon eşitliği elde edilmektedir.

$$y_{\text{şeftali}}^* = 51.950 + 0.030.T + 4.774.P - 0.418.N - 0.005.T.P + 0.0004.T.N + 0.051.P.N \quad (4.12)$$

Jenkner tipi retortta elde edilen karbonizasyon deney sonuçlarının istatistiksel değerlendirilmesi de TGA sisteminde elde edilen deney sonuçlarının değerlendirilmesinde olduğu gibi 2^3 faktöriyel tasarıma göre gerçekleştirilmiştir. Vişne ve şeftali çekirdeğinin retortta gerçekleştirilen karbonizasyon deney sonuçlarına etkileri araştırılmış olan 3 faktör ve seçilen seviyeleri aşağıda verilmiştir:

T: Sıcaklık (K); 823 (üst seviye), 723 (alt seviye), 773 K (temel seviye)

P: Partikül boyutu (mm); 1-1.4 (üst seviye), 0.250-0.355 (alt seviye), 0.625-0.8775 (temel seviye)

N: Azot gazı debisi (cc/dak); 1000 (üst seviye) 0 (alt seviye), 500 (temel seviye)

Vişne ve şeftali çekirdeğinin TGA sisteminde karbonizasyonu ile elde edilen katı ürün verim değerleri ile tasarım matrisi oluşturulmuş ve Tablo 4.12 ve Tablo 4.13' de verilmiştir.

Tablo 4.11: Vişne Çekirdeğinin Jenkner Tipi Retortta Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimi ile Tasarım Matrisi

Deney No	X _T	X _P	X _N	Katı ürün verimi (%)
1	-1	-1	-1	39.05
2	-1	-1	1	40.76
3	-1	1	-1	45.42
4	-1	1	1	46.98
5	1	-1	-1	35.56
6	1	-1	1	33.20
7	1	1	-1	35.86
8	1	1	1	35.20

Tablo 4.12: Şeftali Çekirdeğinin Jenkner Tipi Retortta Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimi ile Tasarım Matrisi

Deney No	X _T	X _P	X _N	Katı ürün verimi (%)
1	-1	-1	-1	42.28
2	-1	-1	1	42.60
3	-1	1	-1	42.55
4	-1	1	1	42.53
5	1	-1	-1	37.15
6	1	-1	1	35.60
7	1	1	-1	38.06
8	1	1	1	36.32

Vişne çekirdeğinin Jenkner tipi retortta gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün veriminin karbonizasyon koşullarına bağlı olarak değişimi istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve çoklu lineer regresyon yöntemi uygulanarak korelasyon katsayısı 0.99 olan (4.13) eşitliği türetilmiştir.

$$y_{vişne} = 39.004 - 4.049.X_T + 1.861.X_P + 0.0313.X_N - 1.286.X_T.X_P - 0.786.X_T.X_N + 0.194.X_P.X_N \quad (4.13)$$

$y_{vişne}$ = Vişne çekirdeğinin Jenkner tipi retortta karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi

(4.13) numaralı eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_T (sıcaklık) bağımsız değişkeni, katı ürün verimini en çok etkileyen faktördür. Sıcaklık artışı katı ürün verimini negatif yönde etkilerken, tanecik boyutu artışı katı ürün verimini pozitif yönde etkilemektedir. Azot gazı debisi etkisinin ise ihmal edilebilir derecede olduğu görülmektedir. Ayrıca $X_T.X_P$, $X_P.X_N$ ve $X_T.X_N$ ikili etkileşimleri de katı ürün verimini etkilemektedir.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (4.7), (4.8) ve (4.14) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürülerek (4.15) numaralı gerçek regresyon eşitliği elde edilmektedir.

$$X_T = (T - 773) / 50 \quad (4.7)$$

$$X_P = (P - 0.75) / 0.45 \quad (4.8)$$

$$X_N = (N - 500) / 500 \quad (4.14)$$

$$y_{vişne}^* = 53.166 - 0.022.T + 48.163.P + 0.024.N - 0.057.T.P - 0.00003.T.N + 0.0009P.N \quad (4.15)$$

Şeftali çekirdeğinin aynı sistemde gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucunda elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi de gerçekleştirilmiş ve korelasyon katsayısı 0.99 olan (4.16) eşitliği türetilmiştir.

$$y_{şeftali} = 39.636 - 2.853.X_T + 0.228.X_P - 0.374.X_N + 0.179.X_T.X_P - 0.45.X_T.X_N \quad (4.16)$$

$y_{şeftali}$ = Şeftali çekirdeğinin Jenkner tipi retortta karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi

(4.16) numaralı eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_T (sıcaklık) bağımsız değişkeni, katı ürün verimini en çok etkileyen faktördür. Tanecik boyutunun ve azot gazı debisinin katı ürün verimine olan etkisinin ise sıcaklığa kıyasla oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (4.7), (4.8), (4.14) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürülerek (4.17) numaralı gerçek regresyon eşitliği elde edilmektedir.

$$y^*_{\text{şeftali}} = 81.452 - 0.054.T - 5.664.P + 0.013.N + 0.008.T.P - 0.0001.T.N \quad (4.17)$$

Vişne ve şeftali çekirdeğinin TGA sisteminde karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimlerinin deney koşullarına bağlı olarak değişimini ifade eden (4.6) ve (4.11) eşitlikleri karşılaştırıldığında; sıcaklık ve azot gazı debisindeki artışın katı ürün verimini negatif yönde etkilediği, buna karşılık tanecik boyutundaki artışın pozitif yönde etkilediği görülmektedir. Ancak, vişne çekirdeğinin TGA sisteminde karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimini en çok etkileyen faktör azot gazı debisi iken şeftali çekirdeği için bu faktörün sıcaklık olduğu belirlenmiştir.

Vişne ve şeftali çekirdeğinin Jenkner tipi retortta karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimlerinin deney koşullarına bağlı olarak değişimini ifade eden (4.13) ve (4.16) numaralı eşitlikler karşılaştırıldığında; her iki numunenin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimini en çok etkileyen faktörün sıcaklık olduğu ve bu etkinin negatif yönde olduğu görülmektedir. Azot gazı debisinin katı ürün verimine etkisinin her iki numune için ihmal edilebilir derecede olduğu; ayrıca, tanecik boyutundaki artışın vişne çekirdeğinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimini pozitif yönde belirgin olarak etkilerken şeftali çekirdeğinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimini çok az etkilediği görülmektedir.

5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Vişne ve şeftali çekirdeğinin, iki farklı sistemde gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün veriminin sıcaklık, tane boyutu ve gaz atmosferine bağlı olarak değişiminin incelendiği bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1.Çalışmada kullanılan biyokütle numunelerinin yakıt özellikleri ile elementer bileşiminin birbirine yakın olduğu; ancak yapısal özelliklerinin ve kül içeriklerinin birbirinden farklı olduğu belirlenmiştir.

2.Biyokütle numunelerinin karbonizasyon TG eğrilerinin şekli çalışma koşullarına bağlı olarak farklılıklar göstermiş; ancak, eğrilerin hepsinde eğimleri farklı olan iki ağırlık kayıp bölgesinin olduğu görülmüştür.

3.Biyokütle numunelerinin TGA sisteminde ve retortta karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi artan karbonizasyon sıcaklığı ile azalmış, numunenin tanecik boyutunun artmasıyla ise artmıştır.

4.TGA sisteminde statik ve dinamik koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün verimleri karşılaştırıldığında; her iki biyokütle numunesinin dinamik koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün veriminin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ancak retortta gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinde gaz atmosferinin statik veya dinamik olması katı ürün verimini hemen hemen hiç etkilememiştir.

5.Vişne ve şeftali çekirdeğinin aynı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimlerinin numune özelliklerine bağlı olarak değiştiği ve birbirinden farklı olduğu belirlenmiştir. Şeftali çekirdeğinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün veriminin vişne çekirdeğinkinden yüksek olduğu belirlenmiştir.

6. Retortta karbonize edilen numune miktarının fazla olması ve buna bağlı olarak ısı ve kütle transfer direncinin yüksek olması nedeniyle karbonizasyon sırasında ısı bozunmanın tam olarak gerçekleşmediği, bu nedenle katı ürün veriminin TGA sistemine kıyasla daha yüksek olduğu ve oluşan katı ürünün uçucu madde içerdiği belirlenmiştir.

7.Vişne çekirdeğinin TGA sisteminde farklı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün veriminin %23.17 ile %29.76 aralığında değiştiği; retortta gerçekleştirilen karbonizasyon için ise %33.20 ile %46.98 aralığında değiştiği belirlenmiştir.

8.Şeftali çekirdeğinin TGA sisteminde farklı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün veriminin %25.25 ile %31.22 aralığında

değiştirdi; retortta gerçekleştirilen karbonizasyon için ise %35.60 ile %42.60 aralığında değiştiği belirlenmiştir.

9.Vişne çekirdeğinin TGA sisteminde ve retortta gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleriyle karbonizasyon koşulları (sıcaklık, tane boyutu ve gaz atmosferi) arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucunda korelasyon katsayıları 0.99 olan ampirik bağıntılar elde edilmiştir.

10.Şeftali çekirdeğinin TGA sisteminde ve retortta gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleriyle karbonizasyon koşulları (sıcaklık, tane boyutu ve gaz atmosferi) arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucunda korelasyon katsayıları sırası ile 1.00 ve 0.99 olan ampirik bağıntılar elde edilmiştir.

ÖNERİLER

1.Biyokütle numunelerinin TGA sisteminde gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen veriler kullanılarak karbonizasyon kinetiği incelenebilir.

2.Karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünün aktif karbon olarak kullanılabilirliği incelenebilir.

3.Karbonizasyon sırasında oluşan sıvı ürünün yakıt olarak kullanılabilirliğine yönelik bir çalışma yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] BP Enerji Raporu 2003,
http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/publications/energy_reviews/STAGING/local_assets/downloads/pdf,20/07/2005.
- [2] Energy Information Administration resmi web sitesi, <http://www.eia.doe.gov>, 18/08/2005.
- [3] Vizyon 2023 Teknoloji Öngörü Projesi Enerji ve Doğal Kaynaklar Paneli Raporu
http://vizyon2023.tubitak.gov.tr/teknolojiongorusu/paneller/enerjivedogalkaynaklar/raporlar/enerji_son_surum.pdf, 18/08/2005.
- [4] **Küçükbayrak, S., Karaosmanoğlu, F., Meriçboyu, A.**, 1994. Biyokütle Enerjisi, Termodinamik.
- [5] **Klass, D.L.**, 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, London.
- [6] **Türe, S.**, 2001. Biyokütle Enerjisi, Tübitak Matbaası, Ankara.
- [7] **Shafizadeh, F.**, 1982. Introduction to Pyrolysis of Biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **3**, 283-305.
- [8] **Demirbaş, A.**, 2001. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals, *Energy Conversion and Management*, **42**, 1357-1378.
- [9] The Research Progress of Biomass Pyrolysis Processes
<http://www.fao.org/docrep/T4470E/t4470e0a.htm>, 20/07/2005.
- [10] **Russel, E.W.**, 1977. The role of organic matter in soil fertility, Agricultural Efficiency, The Royal Society, London.
- [11] **Ader, G., Buck, F.R.**, 1979. Organic Wastes as an Energy Source, Study for Energy Technology Support Unit, Harwell, UK.
- [12] **Robertson, A.M.**, 1977. Farm Wastes Handbook Scottish farm Buildings, Investigation Unit.
- [13] **Ültanır, M.Ö.**, 1996. Türkiye'nin Biyokütle Enerji Stratejisi Ne Olmalıdır?, *Bilim ve Teknik*, 342.
- [14] **Steward, D.J.**, 1978. Energy Biogas; Production from Crops at Interway Energy Farm, New Zealand Ministry of Agriculture and Fishers.
- [15] **Szego, G.C., Kemp, G.C.**, 1973. Energy forests and fuel plantations, *Chemtech*, May, 275, American Chemical Society.
- [16] **Saraçoğlu, N.**, Yenilenebilir Çevre Dostu Enerji Kaynağı: Enerji Ormancılığı,
<http://dergi.emo.org.tr/altindex.php>, 10/08/2005.

- [17] **Greco, J.R.**, 1977. Energy recovery from municipal wastes, Fuels and Energy from Renewable Resources, Academic Press, New York.
- [18] **White, L.G.**, 1981. Biomass as Fuel, Academic Press, London.
- [19] **Riegel, E.R.**, 1933. Industrial Chemistry, The Chemical catalog Company, Inc., New York.
- [20] **Bridgwater, A.V., Grassi, G.**, 1991. Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, Elsevier Applied Science, London, England.
- [21] **Boyles, O.**, 1984. Bio-Energy, Ellis Horwood Limited, England.
- [22] **Reed, R.J.**, 1983. North American Combustion Handbook, Ed.2, North American Mfg. Co. Cleveland, OH.
- [23] **Hamrick, J.T.**, 1987. In Energy from Biomass and Wastes X, p. 517, Ed. Klass, D.L., Institute of Gas Technology, Chicago.
- [24] **Deglise, X., Magne, P.**, 1987. Pyrolysis and Industrial Charcoal in *Biomass* 221-228, (Eds: D.O. Hall and R.P. Overend), John Wiley & Sons, London.
- [25] **Mattucci, E., Grassi, G., Palz, W.**, 1989. Pyrolysis as a Basic Technology for Large Agro-Energy Projects, Commission of the European Communities, CD-NA-11382-EN-C, Brussels.
- [26] **Goldstein, I.S.**, 1983. Organic Chemicals from Biomass, CRC Press. Inc., Second Printing, Florida.
- [27] **Lewis, F.M., Ablow, C.M.**, 1976. Pyrolysis of Biomass in "Capturing The Sun Through Bioconversion" 34, Washington Center for Metropolitan Studies, Washington D.C., USA.
- [28] **Knight, J.A.**, 1976. Pyrolysis of Fine Sawdust, 172nd American Chemical Society National Meeting, San Francisco, USA.
- [29] **Bridgwater, A.V., and Bridge, S.A.**, 1991. Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, p. 11, Eds. Bridgwater, A.V. and Grassi, G., Elsevier Applied Science, New York.
- [30] **Epstein, E., Kostrin, H., and Alpert, J.**, 1978. In *Energy from Biomass and Wastes*, s. 769, Eds. Klass, D.L. and Waterman, W.W., Institute of Gas Technology, Chicago.
- [31] **Raveendran, K., Ganesh, A., Khilar, C.**, 1995. Influence of Mineral Matter on Biomass Pyrolysis Characteristics, *Fuel*, **74**, 1812-1822.
- [32] **Bridgwater, A.V. ve Peacocke, G.V.C.**, 2000. Fast Pyrolysis Processes for Biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**, 1-73.
- [33] **Diebold, J.P., Chum, H.L., Evans, R.J., Milne, T.A., Reed, T.B., and Scahill, J.W.**, 1987. In Energy from Biomass and Wastes X, s.801, Ed. Klass, D.L. Institute of Gas Technology, Chicago.
- [34] **McKendry, P.**, 2002. Energy Production from Biomass (Part 2): Conversion Technologies, *Bioresource Technology*, **83**, 47-54.
- [35] **Nikitin, N.I., et al**, 1962. The Chemistry of Cellulose and Wood, (translated in 1966 from Russian by J.Schmorak, Israel Program for Scientific

Translations Jerusalem, Israel), Academy of Sciences of the USSR, Institute of High Molecular Compounds, Moscow, Leningrad.

- [36] **Katyal, S.**, 2003. Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics, *Renewable Energy*, **28**, 713–725.
- [37] **Chen, G., Andries, J., Luo, Z., Spliethoff, H.**, 2003. Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects, *Energy Conversion and Management*, **44**, 1875-1884.
- [38] **Demirbaş, A.**, 2001. Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products, *Energy Conversion and Management*, **42**, 1229-1238.
- [39] **Lappas, A.A.**, 2002. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals, *Fuel*, **81**, 2087-2095.
- [40] **Açıkgöz, C., Onay, O., Koçkar, O.M.**, 2004. Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**, 417-429.
- [41] **Fisher, T.F., Kasbohm, M.L., and Rivero, J.R.**, 1976. In Clean Fuels from Biomass, Sewage, Urban Refuse, Agricultural Wastes, s.213, Ed. Ekman, F., Institute of Gas Technology, Chicago.
- [42] **Campbell, T.**, 1983. Biomass, Catalysts and Liquid Fuels, Holt Rinehart and Winston Ltd., Lancaster, Pennsylvania.
- [43] **Yosim, S.J., and Barclay, K.M.**, 1976. In Preprints of Papers, 171st National Meeting, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, Vol.21, No. 1, s.73, April 5-9, Washington, D.C.
- [44] **Feldman, H.F., Choi, P.S., Conkel, H.N., and Chauhan, S.P.**, 1981. In Biomass as a Nonfossil Fuel Source, s.351, Ed. Klass, D.L., ACS Symposium Series 144, American Chemical Society, Washington, D.C.
- [45] **Büyükgüngör, H., Böke, H.**, 1986. Türkiye 4. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri-I, İzmir.
- [46] **Kohli, H.S.**, 1980. Renewable Energy: Alcohol from Biomass, Finance and Development, 18-22.
- [47] **Mandacı, S.**, 2002. Biyolojik Hidrojen Üretimi, TÜBİTAK-Gen Mühendisliği ve Biyoteknoloji Araştırma Enstitüsü (GMBAE), Moleküler Biyoenerjetik Laboratuvarı.
- [48] **ASTM-D 4442**, 1992. Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [49] **ASTM-E 872**, 1982. Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [50] **ASTM-E 1755**, 1995. Ash in Biomass, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [51] **ASTM-E 711**, 1987. Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter, *Annual Book of ASTM Standards*.

- [52] **ASTM-D 1105**, 1984. Preparation of Extractive-Free Wood, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [53] **Soest, V.P.J.**, 1963. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds, A Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin, *Journal of A.O.A.C*, Cornell University Press, Ithaca.
- [54] **Huş, S.**, 1958. Selüloz ve Selüloz Odununun Kimyasal Analiz Metotları, 12, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [55] **TAPPI T203 om-88**, 1988. Alpha-, Beta- and Gamma-Cellulose in Pulp.
- [56] **Meteoğlu, M.**, 2005. Çeşitli Biyokütle Numunelerinin Yanma Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [57] **Pütün, A.E., Özcan, A., Gerçel, H.F., Pütün, E.**, 2001. Production of biocrudes from biomass in a fixed-bed tubular reactor: product yields and compositions, *Fuel*, **80**,1371-1378.
- [58] **Zandersons, J., Gravitis, J., Kokorevics, A., Zhurinsh, A., Bikovens, O., Tardenaka, A., Spince, B.**, 1999. Studies of Bazilia sugarcane bagasse carbonization process and products properties, *Biomass and Bioenergy*, **17**, 209-219.
- [59] **Aimen, S., Stubington, J.F.**, 1993. The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates, *Biomass and Bioenergy*, **5(2)**, 113-120.
- [60] **Nassar, M.M.**, 1985. *Wood Fiber Science*, **17(3)**, 266-273.
- [61] **Nassar, M.M., Ashour, E.A., Wahid, S.S.**, 1996. Thermal characteristics of bagasse, *Journal of Applied Polymer Science*, **61**, 885-890.
- [62] **Roque-Diaz, P., Shemet, V.Z., Lavrenko, V.A., Khristich, V.A.**, 1985. Studies on thermal decomposition and combustion of bagasse under non-isothermal conditions, *Thermochimica Acta*, **93**, 349-352.
- [63] **Varhegyi, G., Antal, M.J., Szekly, T., Szabo, P.**, 1989. Kinetics of thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse, *Energy and Fuels*, **3**, 329-335.
- [64] **Bilba, K., Ouensanga, A.**, 1996. Fourier transform infrared spectroscopy of thermal degradation of sugarcane bagasse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **38**, 61-73.
- [65] **Yorgun, S., Şensöz, S., Koçkar, O.M.**, 2001. Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse, *Biomass and Bioenergy*, **20**, 141-148.
- [66] **Koçkar, O.M., Onay, O., Pütün, A.E., Pütün, E.**, 2000. Fixed bed pyrolysis of hazelnut shell: A study on the mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil, *Energy Sources*, **22**, 913-924.
- [67] **Seebauer, V., Petek, J., Standinger, G.**, 1997. Effect of particle size, heating rate and pressure on measurement of the pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis, *Fuel*, **76(13)**, 1277-1282.
- [68] **Bolton, C., Snape, C.E., O'Brien, R.J., Kandiyoti, R.**, 1987. *Fuel*, **66**, 1413.
- [69] **Ekinci, E., Pütün, A.E., Çtrollu, M., Love, G.D., Lafferty, C.J., Snape, C.E.**,

1991. International Conference on Coal Science, Newcastle-upon-Tyne, s. 520-523.
- [70] **Scott, D.S., Piskorz, J., and Radieln, D.**, 1985. Liquid products from the continuous flash pyrolysis of biomass, *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, **24**, 581-588.
- [71] **Montgomery, D.C.**, 1992. Design and Analysis of Experiments, Third Edition, s. 278-288.



ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbul’ da doğan Berrin Bay, ilk öğrenimini Şehit Kamil Balkan İlkokulu’ nda, orta öğrenimini Kabataş Lisesi’ nde tamamladı. 1998 yılında girdiği İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü’nden, 2003 yılında mezun oldu. Aynı yıl İTÜ, Enerji Enstitüsü, Enerji Bilimi ve Teknolojileri Programı ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen bu öğrenimine devam etmektedir.

