

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÜŞEY BORU FIRINDA BİYOKÜTLENİN
TERMAL DAVRANIMLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ahmet BAYKAN**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÜŞEY BORU FIRINDA BİYOKÜTLENİN
TERMAL DAVRANIMLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ahmet BAYKAN
(506071003)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Ocak 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Serdar YAMAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Seniha GÜNER (İTÜ)
Prof. Dr. Ülker BEKER (YTÜ)**

OCAK 2011

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında görüş ve düşüncelerinin yanı sıra laboratuvar çalışmalarında da yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Serdar YAMAN ve Prof. Dr. Hanzade AÇMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bilgi ve deneyimleriyle bana destek olan ve en uygun çalışma koşullarının oluşmasında çok büyük emekleri olan değerli hocalarım Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK'a ve Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarına katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Melek EROL'a, Dr. Ayşe ARİFOĞLU'na, Kimya Yük. Müh. Yasemin DÖŞEMEN'e, Kimya Yük. Müh. Abdullah Zahid TURAN'a ve Kimya Müh. Ayşen AKTÜRK'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana destek olan çalışma arkadaşlarım, Kimya Yük. Müh. Seza Özge GÖNEN'e, Kimya Müh. Fulya ULU'ya, Kimya Müh. Dilek KOPUZ'a ve Kimya Müh. Fatih ÇAKIROĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca deneysel çalışmalarında yapılan analizlerde bana yardımcı olan İncekaralar A.Ş'ye de teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak maddi manevi her türlü desteklerini hayatım boyunca hissettiğim aileme en içten şükranlarımı sunarım.

Ocak 2011

Ahmet Baykan
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. BİYOKÜTLE ENERJİSİ	5
2.1 Biyokütle Enerjisine Giriş	5
2.2 Biyokütle Kaynaklarının Sınıflandırılması	5
2.2.1 Tarımsal kökenli biyokütle	5
2.2.2 Ormansal biyokütle	6
2.2.3 Atık	7
2.3 Biyokütle Enerjisinin Yararları	7
2.4 Biyokütle Enerjisinin Sınırlamaları.....	8
2.5 Türkiyede Biyokütle Enerjisi	9
2.5.1 Enerji ormancılığı.....	10
2.5.2 Enerji tarımı ve tarımsal atıklar	11
2.5.3 Hayvansal ve kentsel atıklar	12
2.5.4 Tarıma dayalı endüstriyel atıklar.....	13
2.6 Dünyada Biyokütle Enerjisi.....	14
2.7 Biyokütlenin Yapısı.....	14
2.7.1 Selüloz	16
2.7.2 Hemiselüloz	17
2.7.3 Lignin.....	18
2.7.4 Ekstraktif maddeler	19
3. BİYOKÜTLENİN YANMASI.....	21
3.1 Biyokütlenin Yanma Kademeleri.....	21
3.2 Biyokütle Yakma Sistemleri	25
3.2.1 Sabit yatakta yakma sistemleri.....	26
3.2.2 Akışkan yatakta yakma sistemleri	27
3.2.2.1 Kabarcıklı akışkan yataklı kazanlar	28
3.2.2.2 Dolaşımli akışkan yataklı kazanlar	29
3.2.3 Pulverize yakıt yakma sistemi.....	31
3.2.4 Düşey boru fırın yakma sistemi	31
3.3 Fındık Kabuğuyla ve Düşey Boru Fırında Yapılmış Literatür Çalışmaları.....	32
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
4.1 Kullanılan Numunenin Tanıtılması	39
4.2 Numunelere Uygulanan Analizler	40

4.2.1 Termogravimetrik analiz sisteminin tanıtılması ve kısa analiz	41
4.2.2 Yanma analizi	41
4.2.3 Yüzey alanı ölçümleri	42
4.2.4 Isıl değer analizleri.....	43
4.2.5 Mikroyapısal analiz (SEM)	43
4.2.6 FTIR ölçümleri	44
4.2.7 Elementel analiz	44
4.2.8 Düşey boru fırın yanma deneyleri.....	44
5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE YORUMLANMASI	47
5.1 Numunelerin Kısa, Elementel ve Yapısal Analiz Sonuçları ile Isıl Değerleri .47	
5.1.1 Yapısal bileşenlerin elementel analizi ve ısı değerleri	53
5.2 Numunelerin Yanma Sonuçları	54
5.2.1 Orijinal numunelerin yanma sonuçları.....	54
5.2.2 Orijinal numunenin yapısal bileşenlerinin yanma sonuçları	59
5.2.2.1 Ekstrakte edilmiş numunelerin yanma sonuçları	59
5.2.2.2 Holoselüloz numunelerinin yanma sonuçları.....	63
5.2.2.3 Alfa selüloz numunelerinin yanma sonuçları	67
5.2.2.4 Lignin numunelerinin yanma sonuçları.....	71
5.2.2.5 Orijinal numuneler ile yapısalın yanma sonuçlarının karşılaştırılması	75
5.2.3 Düşey boru fırın numunelerinin yanma sonuçları	86
5.2.3.1 600 °C düşey boru fırın numunelerinin yanma sonuçları	86
5.2.3.2 700 °C düşey boru fırın numunelerinin yanma sonuçları	90
5.2.3.3 800 °C düşey boru fırın numunelerinin yanma sonuçları	94
5.2.3.4 900 °C düşey boru fırın numunelerinin yanma sonuçları	98
5.2.3.5 Orijinal ve düşey boru fırın numunelerinin yanma sonuçlarının karşılaştırılması	102
5.3 Yüzey Alanı Ölçümü (BET) Sonuçları, SEM Görüntüleri ve FTIR Ölçüm Sonuçları.....	108
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	123
KAYNAKLAR.....	129

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BET	: Brauner-Emmet-Teller
DSC	: Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DTF	: Düşey Boru Fırın
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
FTIR	: Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi
MTEP	: Milyon Ton Eşdeğeri Petrol
OECD	: Organization for Economic Co-operation and Development
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TG	: Termogravimetri
TGA	: Termogravimetrik Analiz

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Türkiye'nin yıllık enerji kaynağı tüketimi	9
Çizelge 2.2 : Türkiye'nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli	10
Çizelge 2.3 : Türkiye'nin orman potansiyeli	11
Çizelge 2.4 : Türkiye'de yetişen bazı tarım ürünlerinin yıllık üretim miktarları.....	12
Çizelge 2.5 : Türkiye'de yetişen bazı tarım ürünleri atıklarının enerji potansiyelleri... ..	12
Çizelge 2.6 : Türkiye'nin hayvansal atık ve enerji potansiyelleri.....	13
Çizelge 2.7 : Türkiye'nin tarıma dayalı endüstriyel atık potansiyeli	13
Çizelge 5.1 : Orijinal numunelerin kısa ve elementel analiz sonuçları ile ısı değerleri	49
Çizelge 5.2 : Düşey boru fırın yanma numunelerinin kısa ve elementel analiz sonuçları ile ısı değerleri.	49
Çizelge 5.3 : Orijinal numunenin yapısal analiz sonuçları	52
Çizelge 5.4 : Ekstrakte edilmiş numunelerin elementel analizi ve ısı değerleri	53
Çizelge 5.5 : Holoselüloz numunelerinin elementel analizi ve ısı değerleri	53
Çizelge 5.6 : Alfa selüloz numunelerinin elementel analizi	54
Çizelge 5.7 : Lignin numunelerinin elementel analizi ve ısı değerleri.....	54
Çizelge 5.8 : Orijinal numunelerin tutuşma sıcaklıkları.....	58
Çizelge 5.9 : Orijinal numunelerin yanma özellikleri	58
Çizelge 5.10 : Ekstrakte edilmiş numunelerin tutuşma sıcaklıkları	62
Çizelge 5.11 : Ekstrakte edilmiş numunelerin yanma özellikleri	63
Çizelge 5.12 : Holoselüloz numunelerinin tutuşma sıcaklıkları	67
Çizelge 5.13 : Holoselüloz numunelerinin yanma özellikleri	67
Çizelge 5.14 : Alfa selüloz numunelerinin tutuşma sıcaklıkları	71
Çizelge 5.15 : Alfa selüloz numunelerinin yanma özellikleri	71
Çizelge 5.16 : Lignin numunelerinin tutuşma sıcaklıkları.....	75
Çizelge 5.17 : Lignin numunelerinin yanma özellikleri	75
Çizelge 5.18 : DTF 600 °C numunelerinin tutuşma sıcaklıkları	87
Çizelge 5.19 : DTF 600 °C numunelerinin yanma özellikleri	90
Çizelge 5.20 : DTF 700 °C numunelerinin tutuşma sıcaklıkları	91
Çizelge 5.21 : DTF 700 °C numunelerinin yanma özellikleri	94
Çizelge 5.22 : DTF 800 °C numunelerinin tutuşma sıcaklıkları	95
Çizelge 5.23 : DTF 800 °C numunelerinin yanma özellikleri	98
Çizelge 5.24 : DTF 900 °C numunelerinin tutuşma sıcaklıkları	99
Çizelge 5.25 : DTF 900 °C numunelerinin yanma özellikleri	102
Çizelge 5.26 : Orijinal numune ve bileşenlerinin BET yüzey alanı ölçüm sonuçları (m ² /g).....	109

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Biyokütlenin yapısı.	15
Şekil 2.2 : Selülozun yapısı.	16
Şekil 2.3 : Hemiselülozu oluşturan birimler.	17
Şekil 2.4 : Hemiselülozun genel yapısı.	18
Şekil 2.5 : Ligninin yapısı.	18
Şekil 3.1 : Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri.	21
Şekil 3.2 : Biyokütlenin yanma süreçleri.	22
Şekil 3.3 : Çeşitli biyokütlelerin termal analizinde ayrışma süreçleri.	24
Şekil 3.4 : Temel yakma sistemleri.	26
Şekil 3.5 : Sabit yataklı yakıcılar.	27
Şekil 3.6 : Kabarcıklı akışkan yataklı kazan.	29
Şekil 3.7 : Dolaşımli akışkan yataklı kazanın şematik gösterimi.	30
Şekil 4.1 : Retsch AS 200 elek sistemi.	39
Şekil 4.2 : Orjinal fındık numunesinin kümülatif elek analizi sonucu.	40
Şekil 4.3 : TG ünitesi kesiti.	41
Şekil 4.4 : Termal analiz cihazı.	42
Şekil 4.5 : Yüzey alanı ölçüm cihazı.	43
Şekil 4.6 : IKA C2000 model kalorimetre.	43
Şekil 4.7 : Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve S modülü.	45
Şekil 4.8 : Düşey boru fırın ve alt aparatlı yanma sistemi.	45
Şekil 5.1 : Numunelerin ısı değerlerinin uygulanan sıcaklığa göre değişimi: (a)Orijinal ana numune. (b)+10 mm. (c)10-5 mm. (d)5-2 mm. (e)2-1 mm. (f). 1-0.5 mm. (g)0.5-0.25 mm.	52
Şekil 5.2 : Orijinal numunelerin TG eğrileri.	55
Şekil 5.3 : Orijinal numunelerin DTG eğrileri.	55
Şekil 5.4 : Orijinal numunelerin DTA eğrileri.	56
Şekil 5.5 : Orijinal numunelerin DSC eğrileri.	56
Şekil 5.6 : Ekstrakte edilmiş numunelerin TG eğrileri.	60
Şekil 5.7 : Ekstrakte edilmiş numunelerin DTG eğrileri.	60
Şekil 5.8 : Ekstrakte edilmiş numunelerin DTA eğrileri.	61
Şekil 5.9 : Ekstrakte edilmiş numunelerin DSC eğrileri.	61
Şekil 5.10 : Holoselüloz numunelerinin TG eğrileri.	64
Şekil 5.11 : Holoselüloz numunelerinin DTG eğrileri.	64
Şekil 5.12 : Holoselüloz numunelerinin DTA eğrileri.	65
Şekil 5.13 : Holoselüloz numunelerinin DSC eğrileri.	65
Şekil 5.14 : Alfa selüloz numunelerinin TG eğrileri.	69
Şekil 5.15 : Alfa selüloz numunelerinin DTG eğrileri.	69
Şekil 5.16 : Alfa selüloz numunelerinin DTA eğrileri.	70
Şekil 5.17 : Alfa selüloz numunelerinin DSC eğrileri.	70
Şekil 5.18 : Lignin numunelerinin TG eğrileri.	73

Şekil 5.19 : Lignin numunelerinin DTG eğrileri	73
Şekil 5.20 : Lignin numunelerinin DTA eğrileri	74
Şekil 5.21 : Lignin numunelerinin DSC eğrileri.....	74
Şekil 5.22 : Orijinal numune ve yapısallarının DTG eğrileri	76
Şekil 5.23 : Orijinal numune ve yapısallarının DTA eğrileri	76
Şekil 5.24 : Orijinal numune ve yapısallarının DSC eğrileri.....	77
Şekil 5.25 : Orijinal numune ve yapısalların +10 mm tane boyutunda DTG eğrileri.....	77
Şekil 5.26 : Orijinal numune ve yapısalların +10 mm tane boyutunda DTA eğrileri.....	79
Şekil 5.27 : Orijinal numune ve yapısalların +10 mm tane boyutunda DSC eğrileri.....	79
Şekil 5.28 : Orijinal numune ve yapısalların 10-5 mm tane boyutunda DTG eğrileri.....	81
Şekil 5.29 : Orijinal numune ve yapısalların 10-5 mm tane boyutunda DTA eğrileri.....	81
Şekil 5.30 : Orijinal numune ve yapısalların 10-5 mm tane boyutunda DSC eğrileri.....	82
Şekil 5.31 : Orijinal numune ve yapısalların 5-2 mm tane boyutunda DTG eğrileri.....	82
Şekil 5.32 : Orijinal numune ve yapısalların 5-2 mm tane boyutunda DTA eğrileri.....	84
Şekil 5.33 : Orijinal numune ve yapısalların 5-2 mm tane boyutunda DSC eğrileri.....	84
Şekil 5.34 : Orijinal numune ve yapısalların 0.5-0.25 mm tane boyutunda DTG eğrileri.....	85
Şekil 5.35 : Orijinal numune ve yapısalların 0.5-0.25 mm tane boyutunda DTA eğrileri.....	85
Şekil 5.36 : Orijinal numune ve yapısalların 0.5-0.25 mm tane boyutunda DSC eğrileri.....	86
Şekil 5.37 : DTF 600 °C numunelerinin TG eğrileri	88
Şekil 5.38 : DTF 600 °C numunelerinin DTG eğrileri.....	88
Şekil 5.39 : DTF 600 °C numunelerinin DTA eğrileri.....	89
Şekil 5.40 : DTF 600 °C numunelerinin DSC eğrileri	89
Şekil 5.41 : DTF 700 °C numunelerinin TG eğrileri	92
Şekil 5.42 : DTF 700 °C numunelerinin DTG eğrileri.....	92
Şekil 5.43 : DTF 700 °C numunelerinin DTA eğrileri.....	93
Şekil 5.44 : DTF 700 °C numunelerinin DSC eğrileri	93
Şekil 5.45 : DTF 800 °C numunelerinin TG eğrileri	96
Şekil 5.46 : DTF 800 °C numunelerinin DTG eğrileri.....	96
Şekil 5.47 : DTF 800 °C numunelerinin DTA eğrileri.....	97
Şekil 5.48 : DTF 800 °C numunelerinin DSC eğrileri	97
Şekil 5.49 : DTF 900 °C numunelerinin TG eğrileri	100
Şekil 5.50 : DTF 900 °C numunelerinin DTG eğrileri.....	100
Şekil 5.51 : DTF 900 °C numunelerinin DTA eğrileri.....	101
Şekil 5.52 : DTF 900 °C numunelerinin DSC eğrileri	101
Şekil 5.53 : Orijinal ana numune ve orijinal DTF ana numunelerinin DTG eğrileri.....	103
Şekil 5.54 : Orijinal ana numune ve orijinal DTF ana numunelerinin DTA eğrileri.....	103

Şekil 5.55 : Orijinal ana numune ve orijinal DTF ana numunelerinin DSC eğrileri	104
Şekil 5.56 : Orijinal numune ve orijinal DTF numunelerinin 5-2 mm tane boyutunda DTG eğrileri	104
Şekil 5.57 : Orijinal numune ve orijinal DTF numunelerinin 5-2 mm tane boyutunda DTA eğrileri	106
Şekil 5.58 : Orijinal numune ve orijinal DTF numunelerinin 5-2 mm tane boyutunda DSC eğrileri	106
Şekil 5.59 : Orijinal numune ve orijinal DTF numunelerinin 0.5-0.25 mm tane boyutunda DTG eğrileri	107
Şekil 5.60 : Orijinal numune ve orijinal DTF numunelerinin 0.5-0.25 mm tane boyutunda DTA eğrileri	107
Şekil 5.61 : Orijinal numune ve orijinal DTF numunelerinin 0.5-0.25 mm tane boyutunda DSC eğrileri	108
Şekil 5.62 : Orijinal numunelerin SEM görüntüleri (a. Orijinal ana numune, b. 5-2 mm tane boyutunda orijinal numune)	110
Şekil 5.63 : Ekstrakte edilmiş numunelerin SEM görüntüleri (a. Orijinal ekstrakte edilmiş numune, b. 5-2 mm tane boyutundan ekstrakte edilmiş numune, c. 0.5-0.25 mm tane boyutundan ekstrakte edilmiş numune)	110
Şekil 5.64 : Holoselüloz numunelerinin SEM görüntüleri (a. Orijinal holoselüloz numunesi, b. 5-2 mm tane boyutundan holoselüloz numunesi, c. 0.5-0.25 mm tane boyutundan holoselüloz numunesi)	111
Şekil 5.65 : Lignin numunelerinin SEM görüntüleri (a. Orijinal lignin numunesi, b. 5-2 mm tane boyutundan lignin numunesi, c. 0.5-0.25 mm tane boyutundan lignin numunesi)	111
Şekil 5.66 : DTF 900 °C numunelerinin SEM görüntüleri (a. 900 °C orijinal numune, b. 5-2 mm tane boyutunda 900 °C orijinal numune, c. 0.5-0.25 mm tane boyutunda 900 °C orijinal numune)	112
Şekil 5.67 : DTF 800 °C numunelerinin SEM görüntüleri (a. 800 °C orijinal numune, b 5-2 mm tane boyutunda 800 °C orijinal numune, c. 0.5-0.25 mm tane boyutunda 800 °C orijinal numune)	113
Şekil 5.68 : DTF 700 °C numunelerinin SEM görüntüleri (a. 700 °C orijinal numune, b 5-2 mm tane boyutunda 700 °C orijinal numune, c. 0.5-0.25 mm tane boyutunda 700 °C orijinal numune)	113
Şekil 5.69 : DTF 600 °C numunelerinin SEM görüntüleri (a. 800 °C orijinal numune, b. 5-2 mm tane boyutunda 600 °C orijinal numune, c. 0.5-0.25 mm tane boyutunda 600 °C orijinal numune)	114
Şekil 5.70 : Orijinal numunelerin FTIR ölçüm sonuçları	115
Şekil 5.71 : Ekstrakte edilmiş numunelerin FTIR ölçüm sonuçları	115
Şekil 5.72 : Holoselüloz numunelerin FTIR ölçüm sonuçları	117
Şekil 5.73 : Alfa selüloz numunelerin FTIR ölçüm sonuçları	117
Şekil 5.74 : Lignin numunelerin FTIR ölçüm sonuçları	119
Şekil 5.75 : DTF 900 °C numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları	119
Şekil 5.76 : DTF 800 °C numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları	120
Şekil 5.77 : DTF 700 °C numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları	120
Şekil 5.78 : DTF 600 °C numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları	121

DÜŞEY BORU FIRINDA BİYOKÜTLENİN TERMAL DAVRANIMLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Biyokütle ateşin icat edilmesinden bu yana bilinen en eski enerji kaynağıdır. Daha fazla enerji temin etmek amacıyla zamanla kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlara yöneliş olsa da, günümüzde biyokütle bazı küresel sorunların çözümünde rol oynayabileceği için yeniden önem kazanmış bulunmaktadır. Biyokütle, bir ekolojik sistem içerisinde üretilen ve yenilenebilir özellikteki tüm biyolojik maddeleri kapsamaktadır. Bu sistem; karbon, hidrojen, azot ve oksijen gibi temel bileşenleri içeren organik maddeleri yapısında bulunduran bitki, hayvan ve mikro-organizmaların yanı sıra, bu canlı yapıların atıklarını da içermektedir.

Gelişmekte olan pek çok ülke gibi, önemli bir biyokütle potansiyeline sahip olan Türkiye’de de enerjide dışa bağımlılığın azalması için biyokütleye daha fazla önem vermek gerekmektedir. Fındık Türkiye’nin en önemli tarım ürünlerinden biridir. Dünya fındık üretiminin %80’ini Türkiye karşılamaktadır. Buna bağlı olarak, her yıl büyük miktarda odunsu fındık kabuğu açığa çıkmaktadır.

Biyokütlenin düşey boru fırında yakılması, biyokütlenin yakma sistemini kısa sürede terk etmesi nedeniyle, yakma işleminin saniyelerle ifade edilebildiği gerçek yakma sistemlerindeki koşullara benzeyen bir ortamda çalışma avantajı sunmaktadır. Bu açıdan, biyokütlenin gerçek yakma sistemlerindeki termal davranımının belirlenmesi açısından düşey boru fırın kullanılması büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada farklı tane boyutlarındaki fındık kabuğu, düşey boru fırında çeşitli sıcaklıklarda kuru hava atmosferinde yakılarak yanma verimi belirlenmiş ve elde edilen yanmış/yanmamış kalıntının yapısal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, orijinal numunenin yapısal bileşiminin yanmaya etkisi araştırılmış ve termogravimetrik analiz yöntemi ile kuru hava atmosferindeki yanma profili oluşturularak, düşey fırındaki yanma özelliğinin yorumlanmasında yararlanılmıştır.

INVESTIGATION OF THE THERMAL BEHAVIOUR OF BIOMASS IN DROP TUBE FURNACE

SUMMARY

Since the invention of fire, biomass is the oldest energy source of human being. Although the fossil energy sources such as coal, petroleum, and natural gas have been used to provide much more heat, nowadays biomass presents an opportunity for taking part in the solving of some global issues which are related to energy. Biomass can be defined as any biological materials which are renewably produced in an ecological system. As well as their residues, this system includes plants, animals, and micro organisms that are comprised of some essential components such as carbon, hydrogen, oxygen and nitrogen.

Like developing countries, Turkey which is rich in biomass species needs to take more advantage of biomass for decreasing foreign dependency on energy. Besides, hazelnut is one of the most important agricultural products of Turkey that it produces about 80 % of world production. So a huge amount of woody shells of hazelnut is formed every year.

Combustion of biomass in a drop tube furnace offers an advantage since biomass leaves the combustion medium immediately which is similar to the conditions of real combustion systems in which the combustion process ends in intervals which take only seconds. From this point of view, usage of drop tube furnace is very important in order to predict the thermal behavior of biomass in real combustion systems. In this study, hazelnut shells with different particle sizes were subjected to combustion conditions in a drop tube furnace at various temperatures under dry air flow to investigate the burning yield, and subsequently to characterize the structural features of burned/unburned residue. Moreover, effects of structural properties of the original sample on the combustion performances have been studied and the burning profiles which obtained by means of Thermogravimetric Analysis (TGA) method have been used to interpret the combustion characteristics in drop tube furnace.

1. GİRİŞ

Enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtların yenilenebilir özellikte olmamaları nedeniyle rezervlerinin her geçen gün giderek azalması ve bu yakıtların büyük miktarlarda yakılmaları sonucunda atmosfere bırakılan emisyonların dünyanın ekolojik sistemini tehdit eder boyutlarda olması nedeniyle, alternatif enerji kaynaklarının toplam enerji tüketimi içerisindeki payının artırılması, üzerinde uzlaşılan bir konudur. Enerji gereksiniminin büyük bölümünü fosil yakıtlardan sağlamak atmosferdeki karbondioksit emisyonlarının hızla artmasının yanı sıra, bu yakıtların temin güvenliği, yakıt fiyatlarında dalgalanmalar ve uluslararası sorunlar gibi diğer etkileri de beraberinde getirmektedir. Alternatif enerji kaynaklarından biri olan biyokütlenin ise fosil yakıtların aksine atmosferdeki net karbondioksit birikimi üzerinde herhangi bir etkisi bulunmamaktadır.

Ancak biyokütle kullanılmasında bazı sınırlamalar vardır. Bazı türleri içerdiği nem itibarıyla kurutma işlemi uygulamadan veya farklı bir yakıtla karıştırmadan konvansiyonel yakma sistemlerinde yakmak mümkün olmamaktadır. Bazı sistemlerde yakmak mümkün olsa da, yüksek nem içeriğine sahip olmaları nedeniyle yakma sisteminde tutuşma zorluğu ve ulaşılabilen teorik alev sıcaklığının düşük olması gibi sorunlar yaşanmaktadır. Buna rağmen biyokütlenin doğrudan yakılması, içerdiği enerjiden yararlanmak için en etkin yoldur [1].

Özellikle odunsu atıklardan bazıları; uygun nem içeriği ve yüksek yoğunluk gibi özelliklere sahip olması nedeniyle doğrudan yakılmak için oldukça elverişlidir. Dünya fındık üretiminin % 80'lik kısmı ülkemiz tarafından gerçekleştirilmektedir. Bunun sonucu olarak, büyük miktardaki fındık kabuğu her yıl açığa çıkmaktadır. Odunsu yapıya sahip olan ve ısı değeri yüksek olan bu yenilenebilir nitelikteki atığın enerji amaçlı olarak kullanılması ülkemiz açısından oldukça önemlidir [2].

Belirli bir biyokütle türünü etkin bir şekilde yakabilecek uygun bir yakma sisteminin seçilebilmesi için, biyokütlenin yanma ile ilgili tüm karakteristik özelliklerinin ayrıntılı şekilde bilinmesine ihtiyaç vardır.

Düşey boru fırında biyokütlenin yakılması, önceden belirli bir sıcaklığa ısıtılmış fırının üst ucundan belirli tane boyutundaki biyokütlenin serbest düşmesi sırasında sıcaklık etkisi ile yanarak aşağıya kül olarak düşmesi esasına dayanmaktadır. Uygulanan sıcaklığın yeterince yüksek olmaması veya tane boyutunun yeterince küçük olmaması halinde yanma işlemi tam gerçekleşmemekte ve yarı yanmış biyokütle fırının alt ucundaki toplama ünitesinden alınmaktadır. Biyokütlenin sıcak ortamla etkileşimi bir saniyeden daha kısa sürdüğünden, akışkan yataklı yakma sistemleri gibi katı yakıtların çok kısa sürelerde yandığı yakma sistemlerindeki koşullara yakın koşullar altında çalışmak mümkün olmaktadır.

Biyoküteller; lignin, hemiselüloz, selüloz, ekstraktif madde vb birçok bileşenden meydana gelmiş, karmaşık yapıları organik maddelerdir. Bu bileşenlerin her biri, yakma koşulları altında farklı şekilde davranmaktadır. En reaktif bileşenler olan hemiselülozlar ve onu takiben selüloz bileşenleri en hızlı yanma özelliğine sahipken, lignin gibi termal açıdan daha kararlı aromatik bileşenler ise daha geç yanma özelliği göstermektedir. Termogravimetrik analiz gibi, hassas şekilde kontrol edilebilen yakma koşulları altında bu bileşenlerin yanma özelliklerinin ayrı ayrı tespit edilmesi mümkündür.

Bu çalışma kapsamında, Türkiye’de önemli bir biyokütle potansiyeline sahip olan fındık kabuğunun farklı boyut fraksiyonlarının, çeşitli sıcaklıklarda ve kuru hava atmosferinde düşey boru fırında yanma deneyleri gerçekleştirilecektir. Farklı tane boyutundaki numunelerin ve yakma sonrası elde geçecek kalıntının sabit karbon içerikleri ve yanma özellikleri termal analiz yöntemleri uygulanarak belirlenecektir. Ayrıca farklı tane boyutundaki fındık kabuğu numunelerinin yapısal özelliklerinin yanma özelliklerine etkilerini incelemek amacıyla her bir tane boyutundaki fındık kabuğu numunesinin holoselüloz, alfa selüloz, ekstraktifi giderilmiş madde ve lignin analizleri yapılarak bu bileşenlerin yanma özelliklerine etkileri incelenecektir. Tüm numunelerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla BET yüzey alanı ve FTIR ölçümleri yapılacak ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri çekilecektir. Bu çalışma neticesinde, farklı tane boyutundaki orijinal fındık kabuğu

numunelerinin düşey boru fırında yakılması sırasında, yapısal özelliklerinin ve yakma koşullarının yanma özelliklerine etkileri saptanacaktır.

2. BİYOKÜTLE ENERJİSİ

2.1 Biyokütle Enerjisine Giriş

Biyokütle enerjisi, maddenin elementer bileşenlerine ayrışması sırasında açığa çıkan ısıdan elde edilmekte olup, doğal süreçleri hızlı ve yenilenebilir bir görünüş ile ifade eder [3]. Biyokütle için çeşitli tanımlamalar yapılmıştır [4, 5]:

- Dünya üzerindeki tüm yaşayan maddelerdir.
- Suyun ve karbondioksitin fotosentez ile organik maddelere dönüştürülmesi yoluyla üretilen bitkisel maddelerdir.
- Bitkilerden (algler de dahil), ağaçlardan, tarım ürünleri ve atıklarından gelen tüm organik maddelerdir.
- Bitkilerden ya da onların işlenmiş bir biçimi olan hayvansal gübreden türevlenen tüm maddelerdir.
- Yanma için elverişli olan bitkisel ya da hayvansal kökenli her türlü organik maddedir.
- Bitkisel büyümenin bir çeşidi olarak doğrudan ya da dolaylı yoldan üretilen tüm maddelerdir.

2.2 Biyokütle Kaynaklarının Sınıflandırılması

Biyokütle kaynakları çok çeşitli olmakla birlikte; tarımsal kökenli biyokütle, ormansal kökenli biyokütle, enerji mahsulleri ve atıklar olmak üzere dört ana gruba ayrılabilir [6]. Yakıt olarak kullanılan başlıca biyokütle kaynakları; tarımsal atıklar, odun, çar ve gübredir [3].

2.2.1 Tarımsal kökenli biyokütle

Tarımsal kökenli biyokütle; tarımsal ürünleri ve atıkları kapsayan bir biyokütle kaynağı olarak tanımlanabilir. Şeker kamışı, mısır, buğday, süpürge darısı ve bitkisel

yağ içeren ekinler (ayçiçeği, kolza tohumu, soya fasülyesi vb.) gibi tarımsal ürünler, biyodizel gibi sıvı yakıtların üretiminde kullanılmaktadır [3]. Ancak, bu ürünlerin enerji kaynağı olarak kullanımı gıda endüstrisi gibi diğer sanayiler ile rekabet etmektedir.

Tarımsal atıklar ise; saplar, samanlar ve kabuklar gibi tarımsal esaslı yan ürünlerdir. Bu atıklar; hasat sonrasında tarlada kalan ürün atıklarından (pamuk sapları gibi) oluşabileceği gibi ürün işleme sanayisinin bir yan ürünü (pirinç kabuğu gibi) de olabilirler [7]. Genellikle, enerji sağlama amaçlı kullanılmadıkları durumlarda, toprağa gömülür, yakılır ya da stoklanarak hayvan gıdası olarak kullanılırlar. Ancak, bu atıklardan da katı yakıt üretimi mümkündür. Genel olarak; pirinç kabuğu, şeker kamışı lifi (küspe), hindistan cevizi kabuğu, palm yağı lifi, yerfıstığı kabuğu ve hububat sapı enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır [3].

Tarımsal atıklar, ucuz, yerel, çevreyle dost ve bol bulunan enerji kaynakları olduklarından; en umut verici seçeneklerdir. Ancak, düşük yığın yoğunlukları ve heterojen yapıları nedeniyle, depolanmaları, taşınmaları ve kullanımları sırasında bir takım sorunlara neden olurlar. Briketleme teknolojisinin kullanımıyla, bu problemlerin önlenmesi sağlanabilmektedir [8].

2.2.2 Ormansal biyokütle

Ormansal biyokütle; ormansal ürünleri ve atıkları içeren biyokütle kaynağı olarak tanımlanabilir. Ormansal ürünler; ağırlıklı olarak odundan oluşur. Odun; tüm dünyada önemli bir yenilenebilir enerji kaynağı olmuştur. Katı yakıt olarak yakılabileceği gibi çar üretiminde de kullanılabilir [3]. Ancak, doğal ormanlardan odun üretiminin yaygınlaşması, ormanların yok olmasına neden olacağı kadar ekolojik ve sosyal pek çok ciddi soruna da neden olabileceğinden; Küba gibi bazı ülkelerde odunun biyokütle olarak kullanımı sınırlandırılmıştır [9].

Ormansal atıklar ise; talaş, ağaç kabuğu, yonga gibi ormansal yan ürünlerdir. Bu atıklar, genellikle hiçbir amaç için kullanılmadan oldukları yerde çürümeye bırakılırlar. Ancak, bu atıkların katı yakıt üretimi amacıyla toplanması da mümkündür [3].

2.2.3 Atık

Atıklar; hayvansal atıklar, biyokatılar, sanayi atıkları ile kentsel katı atıklardan oluşan biyokütle kaynağı olarak tanımlanabilir. Hayvansal atıklar; domuz, tavuk ve sığır gibi çiftlik hayvanlarının dışkılarını içerir. Bu dışkılar, koku ve su kirliliği ile ilgili çevresel kısıtlamalar, atık yönetimi için yeni uygulamalara olan gereksinimi doğurana kadar gübre olarak kullanılmışlardır. Ancak, anaerobik sindirim yoluyla, bu atıklardan gaz yakıt üretimi de mümkündür. Benzer şekilde, biyokatı atıkları da anaerobik sindirim yöntemi kullanılarak gaz yakıt üretiminde kullanılabilir. Ayrıca, geriye kalan biyokatı atığının yakılması ya da pirolizi ile biyogaz ya da biyo-yag üretimi de gerçekleştirilebilir [3].

Sanayi atıkları; endüstriyel tesislerin katı (meyvelerin ve sebzelerin parçaları ve kabukları, şeker ya da nişasta ekstraksiyonunun posası ya da lifleri, filtre çamuru, kahve telvesi ve standartlara uygun kalite özellikleri taşımayan gıdalar gibi) ya da sıvı (et, meyve ve sebze yıkama işlemlerinin, meyve ve sebze haşlama işlemlerinin, et ve balık ön pişirme işlemlerinin, ve şarap imalatının atık akımları gibi) formdaki atıklarını ya da yan ürünlerini içerir. Sanayi tesislerine ait atıkların giderilmesi, firmalar için ciddi bir problemdir. Ancak, katı atıkların katı yakıtların; sıvı atıkların ise anaerobik sindirim ve fermentasyon aracılığıyla, sırasıyla, gaz ve sıvı yakıtların üretimlerinde kullanılması mümkündür [3].

Kentsel katı atıkları; tarımsal atıklar, biyokatı ve sanayi atıkları haricindeki tüm atıklar ifade eder. Bu atıklar; tehlikesiz ya da çok zehirli atıklardan oluşabilir; bileşimleri de, yere ve toplama tipine bağlı olarak değişiklik gösterir. Doğrudan yakılabilecekleri gibi anaerobik olarak da parçalanabilirler [3].

2.3 Biyokütle Enerjisinin Yararları

Kömür ve biyokütle aynı temel bileşenleri farklı oranlarda içerdiklerinden; bu iki maddenin yanma davranışları da birbirinden farklıdır. Örneğin; biyokütle, kömüre kıyasla yaklaşık dört kat daha fazla oksijen içerir; kükürt ve azot içerikleri de daha düşüktür. Buna bağlı olarak; uçucu madde içeriği ile reaktivitesi daha yüksektir [3]. Bundan dolayı; daha iyi tutuşma ve yanma özellikleri gösterirken; yanma hızı da daha yüksektir [7, 10].

Kömürün yanması sırasında atmosfere salınan kükürt dioksit ve azot oksitler gibi kirletici emisyonlar asit yağmurlarına ve ozon tabakasının incelmeyeine sebep olurlar [4, 7, 11]. Ayrıca, biyokütle, ihmal edilebilir bir kükürt içeriğine sahip olduğundan; oluşturacağı SO₂ emisyonları kömür yakılması durumuna göre oldukça düşük derişimlerde olmaktadır [3]. Ayrıca, kömürün yanması sırasında küresel ısınmaya neden olan sera gazı emisyonları (CO₂, tam yanma gerçekleşmemesi halinde CO ve CH₄ gibi) da atmosfere salınır. Buna karşın; biyokütle, yanması sırasında, gelişimi sırasında atmosferden tuttuğu kadar CO₂ açığa çıkardığından; atmosferdeki CO₂ derişiminin artmasında olumsuz rol oynamaz. Bundan dolayı; biyokütlenin kömür ile karıştırılması, fosil temelli CO₂ emisyonlarını azaltır [4, 7, 11].

Biyokütle, kömüre kıyasla daha düşük miktarlarda kül (%0,5–12,5) üretir ve üretilen bu kül, hiçbir zararlı madde içermediğinden; yapısındaki potasyum ile fosfor elementlerinin değerlendirilmesi amacıyla gübre olarak kullanılabilir [3, 5].

Biyokütle, petrolden ve doğal gazdan farklı olarak yerli bir enerji kaynağı olduğundan; dünyadaki yakıt fiyatlarının dalgalanmalarından ve ithal edilen yakıtların tedariğindeki belirsizliklerden etkilenmez [3, 12]. Bununla birlikte, petrole bağımlılığı düşürür; enerji güvenliğine ve ekonomiye katkıda bulunur [4]. Ayrıca, tarımsal ve ormansal atıklar ile kentsel katı atıkların biyokütle kaynağı olarak kullanılması, atıkların geri kazanımı için etkili bir yöntem olup, atık giderimine bağılı sorunları da azaltır [3].

2.4 Biyokütle Enerjisinin Sınırlamaları

Biyokütle, %50'ye varan nem içeriği nedeniyle, kömürden daha düşük yığın yoğunluğuna sahiptir [3, 5]. Geleneksel kazanlar, nem içeriğinin %15'in altında olmasını gerektirdiğinden; biyokütlenin yanması sırasında özel kazanlara ya da su giderme/kurutma işlemlerine ihtiyaç vardır [5]. Bununla birlikte; mikroorganizmaların yüksek nem içeriğine bağılı olarak biyokütle üzerinde kolaylıkla gelişmesi, depolama süresini kısaltır; yakıt kalitesini düşürür [13]. Sonuç olarak; biyokütlenin taşınması, depolanması ve işlenmesi, kömüre kıyasla daha zor ve daha pahalıdır [3, 5, 14].

Biyokütlenin bazik bileşenleri (özellikle potasyum olmak üzere, kalsiyum ve fosfor) ve klor (saman, yaprak ve ağaç kabuğu için) içerikleri de kömürden oldukça

yüksektir. Bazık bileşenlerinin ve klor içeriğinin yüksek olması, yanma sırasında kazan yüzeylerinde tortu birikmesine ve korozyona sebep olur. Biyokütle külünün yumuşama sıcaklığının (750–1000 °C), kömür külünün yumuşama sıcaklığından (≥ 1000 °C) daha düşük olması da, biyokütlenin yanması sırasında kazan yüzeylerinde kömürün yakılmasına kıyasla daha hızlı tortu birikmesine bağlı tıkanma ve cüruflaşma gibi sorunlara yol açar [5, 7].

Biyokütle enerjisi ile diğer alanlar (gıda sanayisi gibi) arasındaki kaynak rekabeti, biyokütlenin mevsimsel mevcudiyeti, politik ve kurumsal sınırlamalar (enerji politikaları, vergiler ve ödenekler v.b.) gibi kısıtlamalar da biyokütlenin yakıt olarak kullanılmasını sınırlar [3, 14].

2.5 Türkiye’de Biyokütle Enerjisi

Türkiye’nin en önemli enerji kaynakları linyit, su ve biyokütledir. Elektrik genel olarak, taşkömürü, linyit, doğal gaz, fuel-oil ve jeotermal enerjinin kullanıldığı termik santraller ile hidroelektrik santrallerde üretilmektedir. Çizelge 2.1’de Türkiye’nin son yıllardaki enerji kaynaklarının tüketim miktarları ve geleceğe yönelik projeksiyonu görülmektedir.

Çizelge 2.1 : Türkiye’nin yıllık enerji kaynağı tüketimi [15].

	2000	2005	2010	2020
Kömür (Mton)	7,1	15,4	30,1	93,5
Linyit (Mton)	10,6	15,8	16,0	16,6
Petrol (Mton)	29,9	37,1	43,2	61
Asfaltit (Mton)	0,035	0,1	0,1	0,1
Doğal gaz (Mm ³)	6.532	15.903	19.812	25.405
Elektrik (GWh)	100.453	174.304	250.342	483.462
Jeotermal Isı (MTEP)	0,1	1,3	2,9	6,3
Güneş (MTEP)	0,1	0,75	1,3	2,7
Odun (Mton)	16,9	13,8	11,3	10,2
Gübre (Mton)	5,9	5,1	4,5	3,7
Kalitesiz Kömür (Mton)	2	6,3	9,1	19,9
Toplam Tüketim (MTEP)	62,2	92,9	122,7	217,1
Büyüme hızı (%)		8,3	5,7	5,9

Bazı teknolojik ve ekonomik eksiklikler nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye’de henüz geniş uygulama alanları bulunmamaktadır. Buna karşın 28 milyon hektar ekilebilir toprak ve 8,5 milyon hektar ekonomik olarak sulanabilir alan ile büyük bir biyokütle potansiyeline sahiptir. Yapılan bir ön hesaplama göre,

Türkiye’deki yıllık tarımsal ürün atığının miktarı 60 milyon ton civarındadır ve bunun yaklaşık 30-40 milyon tonu enerji üretiminde kullanılabilir niteliktedir. Çizelge 2.2’de Türkiye’nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli görülmektedir [15,16].

Çizelge 2.2 : Türkiye’nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli [15].

Biyokütle türü	Yıllık potansiyel (milyon ton)	Enerji potansiyeli (MTEP)
Yıllık ürünler	55	14,9
Çok yıllık ürünler	16	4,1
Orman atıkları	18	5,4
Tarımsal atıklar	10	3
Ağaç atıkları	6	1,8
Hayvansal atıklar	7	1,5
Diğer	5	1,3
Toplam	117	32

Türkiye’de klasik yöntemle dayanarak odun, bitki ve hayvan artıkları ilkel ve ekonomik olmayan yollarla kullanılmaktadır. Modern biyokütle kaynakları ise, enerji ormancılığı ürünleri ile orman ve ağaç endüstrisi atıkları, enerji (bitkileri) tarımı (bir yetiştirme sezonunda ürün alınan enerji bitkileri), tarım kesimindeki bitkisel ve hayvansal atıklar, kentsel atıklar, tarıma dayalı endüstri atıkları olarak sıralanır [17].

2.5.1 Enerji ormancılığı

Enerji ormancılığı Türkiye’de beşinci büyük ve kırsal kesimin en önemli enerji kaynağıdır. Orman alanı % 27 oranı ile 20,7 milyon hektar alan kapsamaktadır. Bunun 5 milyon hektarlık çok bozuk baltalık orman alanı enerji ormancılığı yapılabilir niteliktedir. Uygun olan alanların 2,6 milyon hektarlık kısmı sürekli ve verimli bir şekilde kullanılırken geri kalan kısımda ise sürekli bir üretim görülememektedir. Orman Genel Müdürlüğü tarafından 2008 yılına kadar Doğu, Güneydoğu, İç Anadolu ve Trakya bölgelerinde çok bozuk meşe baltalıklarında yaklaşık 620.000 hektar bu şekilde klasik enerji ormanı olarak tesis edilmiştir. 5-10 yıllık üretim süreleri sonunda kesilen sürgünler (yaklaşık 1 ton/yıl-ha) yöre halkı tarafından yakacak olarak kullanılmaktadır [17, 18].

Modern enerji ormancılığı uygulanan ülkelerde birim alandan en yüksek verimde odun üretimi için makinalı modern yöntemler kullanılmaktadır. Dikilen fidanlar 3-5 yıllık süre sonunda 30-60 ton/ha ürün vermekte olup klasik yöntemden oldukça verimli olduğu görülmektedir. Türkiye’de ekonomik değeri yüksek ve hızlı büyüyen

yerli ağaç türleri arasında akkavak, titrek kavak, kızılağaç, kızıl çam, meşe, dişbudak, fıstık çamı, karaçam, sedir ve servi ağaçları modern enerji ormancılığı için oldukça uygundur. Enerji ormancılığı için uygun alanın % 15'i değerlendirilmiş olup, geri kalan % 85 alan uygulama beklemektedir. Bu nedenle en kısa zamanda ülke çapında modern enerji ormanları ve biyokütle santrallerinin kurulması, ülkemiz enerji açığının azaltılmasında büyük katkı sağlayacaktır [18,19]. Türkiye'nin orman potansiyeli Çizelge 2.3'te görülmektedir.

Çizelge 2.3 : Türkiye'nin orman potansiyeli [4].

	Kaynaklar (bin m ³)	Senelik büyüme (bin m ³)
Orman potansiyeli		
Yüksek verimli (toplam)	847.032	25.605
Orman	88.300	4.813
Diğer baltalık alanlar	758.732	20.792
Düşük verimli (toplam)	88.479	2.459
Orman	34.129	1.115
Diğer baltalık alanlar	54.350	1.344
Toplam	935.511	28.064

2.5.2 Enerji tarımı ve tarımsal atıklar

Bir tarım ülkesi olan Türkiye, tarımsal atıklar ve ürün atıkları bakımından zengin kaynaklara sahiptir. OECD ülkeleri arasında Türkiye, ürün atıklarından hesaplanan toplam enerji potansiyelinde 9,5 milyon ton petrol eşdeğeriyle (MTEP) dördüncü sırada yer almaktadır [19]. Biyokütle türlerinden tahıl atıkları, buğday sapı ve fındık kabuğu tarımsal atıklarda önemli bir yer tutmaktadır. Bu ürünler gazlaştırma yöntemi ile hidrojenle zengin gaz ürünlere dönüştürülebilirler. Fındık kabuğu potansiyel olarak önemli bir enerji kaynağı olup, üst ısı değeri 19,2 MJ/kg ve kalorifik eşdeğeri 1,9x10⁶ kWh değerindedir [17]. Türkiye'de yetişen belli başlı tarım ürünlerinin 2006 yılı üretim miktarları Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Türkiye'de motor biyoyakıtı uygulaması için gerekli olan, enerji tarımının aynı oranda yaygınlaşmasıdır. Örnek olarak biyoetanol üretiminde, buğday, nişasta ve selülozik atıkların kullanımı gereklidir. Şeker pancarı gibi tarım ürünleri yakıt alkolü üretiminde bu nedenle önemli bir kaynaktır. Ülkemizde biyoetanol üretimine yönelik şeker pancarı ekimi yapılabilecek olan alan 4,5 milyon dekar olup bu potansiyel iyi bir planlama ile ihracat gücüne dönüştürülebilir.

Zeytin atıkları ve yağlı tohum bitkilerinden kanola, soya, aspir gibi enerji bitkilerinin atıkları ve yağları ile biyodizel üretimi yapılması mümkündür. Türkiye’de küçük ve orta kapasiteli fabrikalarda biyodizel üretimi yapılmakta ve büyük kapasiteli tesis kurma çalışmaları da sürdürülmektedir [19].

Çizelge 2.4 : Türkiye’de yetişen bazı tarım ürünlerinin yıllık üretim miktarları [20].

Ürün Adı	Üretim Miktarı (ton/yıl)	Ürün Adı	Üretim Miktarı (ton/yıl)
Buğday	20.010.000	Fındık	661.000
Arpa	9.551.000	Ceviz	129.614
Çavdar	271.000	Kiraz	310.254
Yulaf	208.787	Şeftali	552.775
Mısır	3.811.000	Erik	214.416
Pirinç	417.600	Kayısı	460.182
Nohut	551.746	İncir	290.151
Fasulye	195.970	Üzüm	4.000.063
Mercimek	622.624	Çilek	211.127
Şeker pancarı	14.452.162	Muz	178.205
Pamuk (saf)	976.540	Zeytin	1.766.749
Ayçekirdeği	1.118.000	Turunçgil	3.220.435
Çiğit	1.476.556	Havuç	394.725
Soğan (kuru)	1.765.396	Kavun-Karpuz	5.570.911
Patates	4.397.305	Domates	9.854.877
Kuru Çay	201.866	Salatalık	1.799.613

Türkiye’de yetişen önemli bazı tarım ürünlerinin 2006 yılı üretim miktarı ve oluşan tarımsal atıkların ısı değerleri ise Çizelge 2.5’te verilmiştir.

Çizelge 2.5 : Türkiye’de yetişen bazı tarım ürünleri atıklarının enerji potansiyelleri [20].

	Ürün	Üretim miktarı (ton)	Atık miktarı (ton)	Kullanılabilir atık (ton)	Toplam ısı değeri (GJ)
Tarla Ürünleri	Mısır	3.811.000	11.862.052	7.117.230	131.471.403
	Buğday	20.010.000	23.429.907	3.514.486	62.909.300
	Pamuk	2.292.988	3.252.501	2.097.945	36.688.861
	Arpa	9.551.000	10.279.936	1.541.990	26.984.834
	Ayçekirdeği	1.118.000	3.020.197	1.812.117	25.732.077
	Tütün	181.382	410.778	246.467	3.968.113
	Pirinç	417.600	361.824	236.679	3.661.129
Meyveler	Fındık	661.000	2.868.459	2.294.768	43.637.909
	Zeytin	1.766.749	1.500.478	1.142.073	22.954.931
	Fıstık	42.926	223.618	171.89	3.267.012
	Kestane	115.698	126.272	85.873	1.703.147

2.5.3 Hayvansal ve kentsel atıklar

Türkiye hayvansal üretim açısından oldukça zengindir. Çizelge 2.6’da hayvansal atıkların enerji potansiyeli görülmektedir. Yıllık toplam kuru atık miktarı 46 milyon ton olup, bu miktarın %10’u gübre olarak, %30’u mera alanlarında, %60’ı ise ısıtma

ve yemek pişirme amaçlı kullanılmaktadır. Türkiye’de kentsel atıklara yönelik bir istatistik tutulmamaktadır. Ancak genel bir yaklaşımla kişi başına çöp miktarı günlük 500 g olarak alınabilir. Dolayısıyla bu yaklaşımdan yıllık atık miktarı sadece İstanbul için yaklaşık 2,5 milyon ton olarak hesaplanabilir.

Türkiye’ de biyogaz üretim potansiyeli 1,5-2 MTEP, 2,5-4 milyar m³, 25 milyon kWh olarak öngörülmektedir. Toplam biyogaz potansiyelinin %85’i gübre gazından kalanı ise katı atık düzenli depolama sahası gazındandır. Gübre gaz potansiyelinin %50’si koyundan, %43’ ü büyük baş hayvanlardan ve %7’ si kümes hayvanlarından elde edilmektedir.

Hayvan gübrelerinden ve çöpten biyogaz eldesi konusuna dikkate değer bir ilgi yerel yönetimlerde, özel sektörde ve çiftçilerde bulunmaktadır. Ülkemizdeki günlük 65 bin ton endüstriyel ve evsel çöpün ayrıştırılarak düzenli depolanması ve anaerobik fermentasyonu ile %40-%70 metan içerikli biyogaz üretimi için Tarım Bakanlığı’nın da katılımıyla halkın yönlendirilmesi, tesisler için teşvik uygulanması yararlı olacaktır. Bazı belediyelerde bu yönde fizibilite çalışmaları yapıldığı bilinmektedir [19, 21].

Çizelge 2.6 : Türkiye’nin hayvansal atık ve enerji potansiyeli [17].

Hayvan türü	Toplam hayvan sayısı (bin)	Toplam enerji potansiyeli (MTEP)	Kullanılabilir enerji potansiyeli (MTEP)
Sığır,Manda	10.811	2,8	0,8
Eşek, At, Katır, Deve	517	0,15	0,05
Kümes hayvanları	234.082	0,6	0,2
Küçükbaş hayvanlar	26.877	1,2	0,4
Toplam	—	4,75	1,45

2.5.4 Tarıma dayalı endüstriyel atıklar

Çizelge 2.7’de tarıma dayalı endüstriyel atıkların yıllık miktarı görülmektedir.

Çizelge 2.7 : Türkiye’nin tarıma dayalı endüstriyel atık potansiyeli [21].

	Atık miktarı (ton/yıl)		Atık miktarı (ton/yıl)
Süt endüstrisi		Şeker endüstrisi	
Peynir suyu	76.000	Şeker pancarı posası	1.300.000
Meyve sebze endüstrisi		Alkollü içecek endüstrisi	
Konserve	2.300	Bira	13.000
Meyve suyu	4.500	Şarap	500
Salça	4.500	Rakı	33.000
Yağ endüstrisi			
Zeytin suyu	915.000		

2.6 Dünyada Biyokütle Enerjisi

Dünya nüfusunun artışıyla ve gelişen teknolojiyle birlikte enerjiye olan ihtiyaç da sürekli artmaktadır. Dünya enerji ihtiyacının %13–14’  biyokütleden, %6’sı hidroelektrik, %5’i nükleer, %33’  petrol, %24’  kömür, %19’u doğal gazdan sağlanmaktadır [21]. Fosil enerji kaynak rezervlerinin sınırlı ve yakın bir gelecekte tükenecek olması, günümüzde alternatif enerji kaynaklarının değerlendirilmesi mecburiyetini ortaya çıkarmıştır. Dünyada birçok ülke tükenebilir enerji kaynakları yerine, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelme çabası içine girmiştir.

Günümüzde biyokütle, Dünya nüfusunun dörtte üçünün yaşadığı gelişmekte olan ülkelerde en önemli enerji kaynağıdır. Biyokütle; her yerde yetiştirilebilmesi,  vrenin korunmasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıt araçları için yakıt elde edilebilmesi nedeniyle stratejik bir enerji kaynağı sayılmaktadır. Bu nedenle hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkeler için biyokütle büyük önem taşımaktadır.

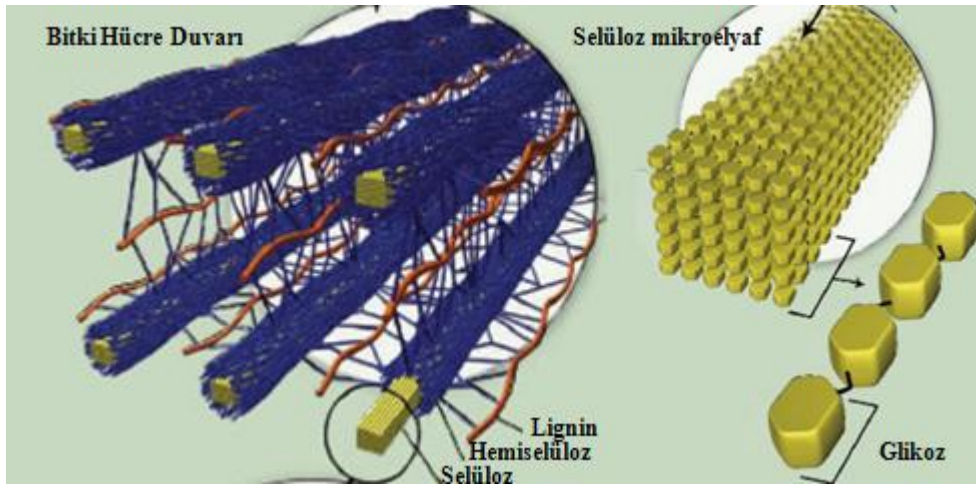
Biyokütle gelişmekte olan ülkelerin bu günkü enerji ihtiyacının yaklaşık olarak üçte birini karşılamaktadır. Bu oran Uganda ve Tanzanya gibi ülkelerde %90, Hindistan’da %45,  in ve Brezilya’da %30, Meksika ve Güney Afrika’da ise %10-15 civarındadır. Bazı gelişmiş ülkeler de başlıca enerjilerinin önemli bir kısmını biyokütleden sağlamaktadırlar; bu ülkelerden A.B.D. enerji ihtiyacının %4’ n , Avusturya %14’ n , İsveç %18’ini, Finlandiya %20’sini biyokütleden karşılamaktadır [21].

2.7 Biyokütlenin Yapısı

Bitkilerin ana yapısı olan yaprakların, gelişmeleri için gerekli olan maddeleri ve suyu taşımalarının yanısıra gerekli olan gıda maddelerini de üretmek gibi temel bir görevleri vardır. Bu fonksiyonları yerine getirebilmesi için gerekli olan güneş enerjisinin ancak %10’u bitkilerin taneli kısımlarında ürüne d n şt r lebilirken, ağaçlarda ise bu %1’lere kadar düşmektedir. Bunun sonucunda yapraklar farklı oranlarda klorofil ve karatenoidler, karbonhidratlar, mineraller ve yağlar içerirler [22]. Biyokütleler farklı oranlarda holoselüloz (selüloz ve hemiselüloz), lignin ve düşük oranlarda ekstraktif madde içerirler. Odunsu bitkiler yavaş büyüyen ve yapısal olarak sert bir dış yüzeye

sahip olmasına neden olan sıkıca bağlanmış liflerden oluşurlar. Otsu bitkiler ise daha serbest bağlanmış liflere sahip olan, çok yıllık bitkilerdir. Bu durum, selülozik liflerle birlikte bağlanan lignin oranının düşük olmasına neden olur. Selüloz ve lignin uzun zincirli doğal polimerler olan polisakkaritlerdir. Bir bitkideki selüloz/lignin oranı, bitkinin enerji bitkisi olarak kullanılmasının uygun olup olmayacağını belirleyen faktörlerden birisidir [23].

Alfa selüloz genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan bir polisakkarit olup 300.000-500.000 arası ortalama bir molekül ağırlığına sahiptir. Kağıt endüstrisinin hammaddesini ağaç selülozu hemiselülozu ve lignin oluşturmaktayken, pamuk başlı başına saf bir α -selüloz kaynağıdır. Genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan nişastalar da bazı biyokütlelerdeki karbonhidratın kaynağıdır ve D-glikoz birimlerinden oluşan polisakkaritlerdir [24].



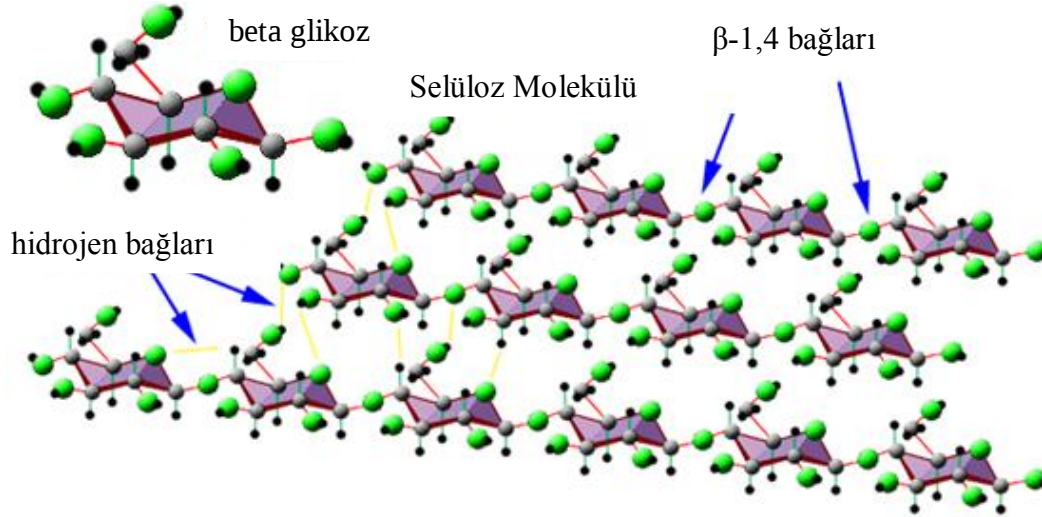
Şekil 2.1 : Biyokütlenin yapısı [25].

Bitkiler her biri hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanan 40 selüloz molekülünden oluşan mikro elyaflardan oluşmuşlardır. Bu selüloz molekülleri seyreltik alkalilerde çözünürler ve hemiselülozlar ile sarılmışlardır. Birlikte holoselüloz olarak adlandırılırlar. Bu yapı kimyasal bağlar ile ligninlere bağlanarak şeker ve alkole parçalanması engellenir. Ligninler ağaç türü biyokütlelerin hücre duvarlarında bulunan mono nükleer aromatik polimerlerdir. Holoselüloz ile oluşturdukları lignoselülozik yapı kimyasal ajanlara ve mikrobiyolojik sistemlerde dönüştürmeye karşı oldukça dayanıklıdır. Bu yapı derişik sülfürik asit çözeltisi ile lignin içeriği ayrıştırılarak ancak bozunabilir hale gelir. Lignin içeriği ağaç türlerinde %20-40

arasında değişirken otsu bitkilerde %10'lara kadar düşebilmektedir. Biyokütle yapısı Şekil 2.1'de görülmektedir [22, 24].

2.7.1 Selüloz

Selüloz, doğrusal 1,4-D-glukopiranoz molekül zincirlerinin birleşerek oluşturduğu glikoz polimeridir. Genel olarak biyokütlenin ağırlıkça en yüksek payına sahip olup %40-50 oranlarındadır [23].



Şekil 2.2 : Selülozun yapısı [30].

Selülozun β -1,4 bağları oldukça kararlı bir yapıda olup zincirler arasındaki hidrojen bağları nedeniyle kimyasal etkilere karşı dayanıklıdır. Bu bağlar sayesinde polimer molekülleri daha sert yapıda olup glikozidiklerin ayrışması sırasında gereken molekül esnekliğini azaltır [22]. Hidrojen bağları su tarafından kırılmazlar. Selülozun şişmesi ve çözünmesi ancak kuvvetli asit ve bazlar ile konsantre tuz çözeltileriyle mümkündür [26]. %18'lik NaOH çözeltisi ile çözünebilen selülozun, bu alkalide çözünemeyen kısmına α -selüloz, çözeltiye geçen kısmın asetik asit ile çöktürülen kısmına β -selüloz, ve asetik asit ile çökmeyen kısmına γ -selüloz denilmektedir [27]. X ışınları kırınım yöntemi ile selülozun kısmen kristalsi (%45-65), kısmen de amorf (%35-55) bölgelerden ibaret olduğu anlaşılmıştır. Bitki kaynağına bağlı olarak selüloz zincirlerinin polimerleşme derecesine göre amorf/kristal bölge oranlarında farklılıklar bulunmakta, bunun sonucunda farklı kaynaklardan elde edilen selüloz aynı reaksiyon koşullarında farklı tepkiler vermektedir [28].

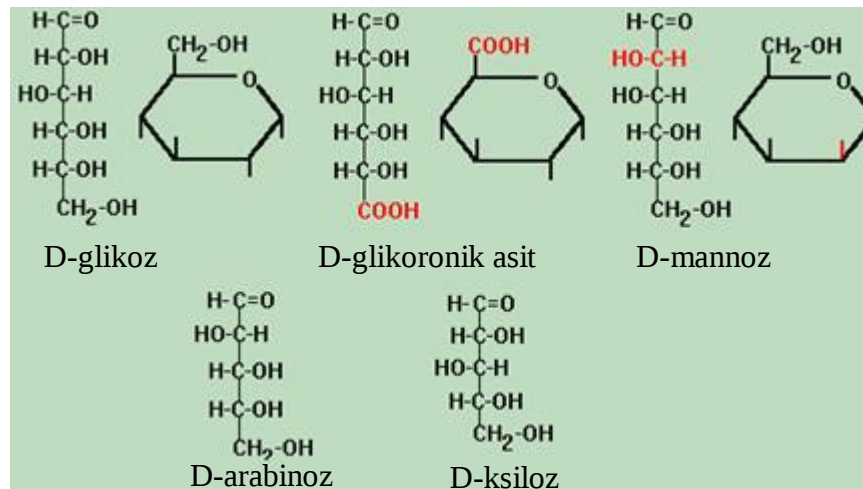
Selüloz en fazla ve saf halde %95 üzeri bir oranda pamukta bulunmaktadır. Farklı lignoselülozik bitkilerde lignin, hemiselüloz ve ekstraktif maddelerle birlikte %30-70 arası bulunurken, az gelişen yosunsu bitkilerde %10'lara kadar gerilemektedir [29]. Selülozun yapısı Şekil 2.2'de görülmektedir.

2.7.2 Hemiselüloz

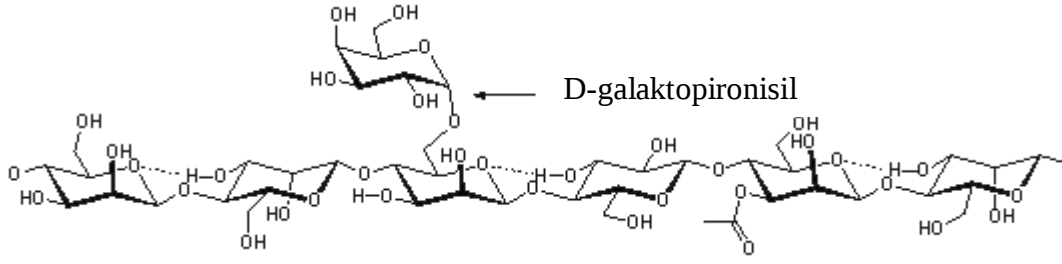
Hemiselüloz, hücre duvarında selüloz ile birlikte yer alan kompleks polisakkarit olmasına karşın seyreltik alkalide çözünebilir, odunsu ve otsu bitkilerin değişik türlerinde farklı şekillenen dallanmış bir yapıya sahiptir Genel formülü $(C_5H_8O_4)_n$ olup 50-100 monomer birimi ve şeker kalıntıları taşırlar. En bol bulunan türü ksilandır. Ksilanlar yumuşak ve sert odunsularda kuru ağırlığın %10 ile %30'unu teşkil etmektedirler [24].

Selüloza göre daha amorf bir yapıya sahip olan hemiselülozun molekül ağırlığı da daha düşüktür. Hidroliz işlemine karşı daha duyarlıdır ve yüksek çözünürlüğe sahiptir [31].

Polimerik zincirde D-glukoz ve D-mannozdan 30:70 oranında oluşan glukomannaz ve 2:10:30 oranlarındaki D-galaktoz ve D-mannozdan oluşan galaktoglukomannaz diğer hemiselülozlardır. Mannanlar kuru ağırlıkta yumuşak ve sert odunsularda %15 ve daha düşük değerdedirler [33]. Hemiselülozu oluşturan birimler Şekil 2.3'te ve hemiselülozun genel yapısı Şekil 2.4'te görülmektedir.



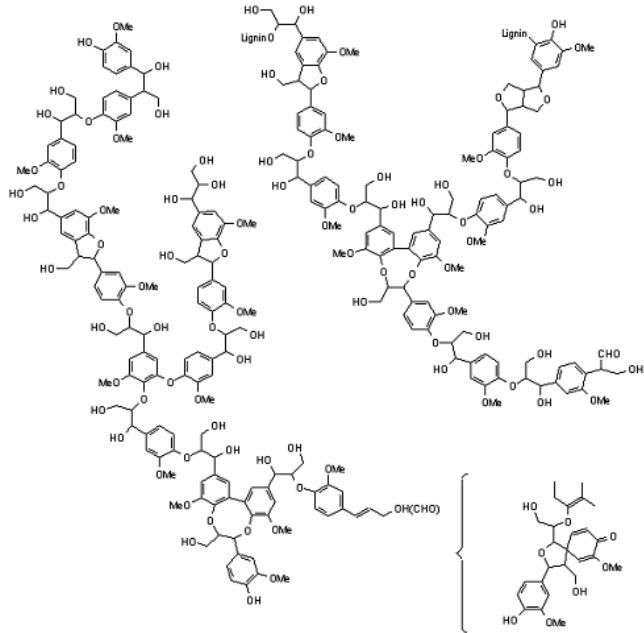
Şekil 2.3 : Hemiselülozu oluşturan birimler [32].



Şekil 2.4 : Hemiselülozun genel yapısı [34].

2.7.3 Lignin

Lignin fazla dallanmış, biyokütle hücre duvarlarında bulunan, selülozik lifler ile lignoselülozik kompleks oluşturan aromatik bileşenlerdir. Bu yapı kuvvetli sülfürik asit ile kırılarak lignin içeriği ayrıştırılabilir. Lignin makromolekülü, 3 adet aromatik alkol olan p-coumaryl alkol, coniferyl alkol ve sinapyl alkolün polimerizasyonu ile oluşmaktadır. Bu yapıyı oluşturan gruplara uygun dört tip bağ vardır. Bunlar, doymuş alifatik gruplar, karbonil grubu, aromatik halkalardan oluşan aromatik grup ve hidroksil grubu bağlarıdır [26, 33].



Şekil 2.5 : Ligninin yapısı [36].

Güneş enerjisinin depolanması için bitki sistemlerindeki ana bir bileşik olmayı tamamlayan lignin, odunda kompozit bir materyal bileşiği olarak önemli bir rol oynar. Enerji, kağıt, levha, kimyasal dönüşüm ürünleri, çözelti sistemlerinde pıhtılaştırıcı, polimerlerde katkı maddesi, toprak ve gübre uygulamaları gibi alanlarda kullanılabilir [35]. Kuru bazda yumuşak ve sert odunsularda lignin içeriği

ağırlıkça %20-%40 oranları aralığında değişmektedir [33]. Lignin yapısı Şekil 2.5'te görülmektedir.

2.7.4 Ekstraktif maddeler

Ekstraktif maddeler; hücre içinde ve aralarındaki boşluklarda bulunup, hücre duvarı yapısına katkısı olmayan, çok sayıda kimyasal bileşenden oluşan yapılardır. Bazı ekstraktifler, terpenler gibi uçucu hidrokarbonlardır. Ekstraktif maddelerde bulunan diğer bileşenler; polar olmayan alifatik bileşikler ve bazı polar fenolik bileşikler olabilmektedir. Bununla beraber, ekstraktif maddelerin odunun sağlamlığında bir rolleri yoktur; fakat, değerli kimyasalların eldesinde önem taşıyıp, aynı zamanda biyokütle yakıtlarının enerji değerine katkıda bulurlar.

Odunsu biyokütlelerde başlıca ekstraktif maddeler; alifatik bileşikler (yağlar ve vakslar), terpenler (sterol ve reçine) ve terpenoidler, yağ asitleri, tannin, quinin, aldehit, alkol, renk verici pigmentler, steroidler ve fenolik bileşiklerdir. Ekstraktifler çeşitli organik bileşiklerin bir karışımı olup, petrol eteri, eter, diklorometan, benzen, etanol, aseton ve su gibi çözücülerle bitkisel yapıdan ekstrakte edilebilmektedirler. Bu bileşikler, birincil ve ikincil yapılar olarak sınıflandırmak mümkündür. Birincil yapılar, düşük molekül ağırlıklı şekerler, aminoasitler, basit yağlar ve karboksilik asitlerdir. İkincil yapılar, daha karmaşıktır ve oluşumları muhtemelen tersinirdir. Çoğunlukla bitkileri parazitler ve benzerlerine karşı koruyucu fonksiyonlara sahiptirler. Terpenler ve fenolik bileşikler ikincil yapılara örnektir.

Ekstraktifleri sınıflandırmanın diğer bir yolu da lipofilik ve hidrofilik olarak ayırmaktır. Lipofilik olanlar; polar olmayan petroleteri, eter ve benzen gibi çözücülerde çözünürken, hidrofilikler suda çözündükleri gibi, genelde aseton ve etanol gibi çözücülerde de çözünürler. Bununla birlikte, bu iki grup dışında bazı fenolik bileşikler de ekstraktifler arasında yer alır. Çok sayıdaki organik bileşik tipi için önemli bir lipofilik grup da reçinelerdir. Reçine kanallarında bulunan reçineler; reçine asitleri ve monoterpenler başta olmak üzere, terpenoidler ve yağ asidi esterlerini de içerirler. Bu reçineler odunu biyolojik zararlılara karşı korumaktadır. Yağlar, vaks ve sterollerce zengin parenkima hücrelerinde bulunanlar reçinelerdir ve yedek besin temin ederler. Sert odunlar sadece bu tip reçine içermektedirler.

Ekstraktiflerin miktarı odun türleri arasında değiştiği gibi, aynı ağacın değişik kısımları için de farklı olabilmektedir. Lipofilik ekstraktifler genellikle alifatik

bileşikler (başlıca yağ ve vakslar), terpenoidler, steroidler ve fenolik bileşikler olarak ayrılırlar. Bazı fenolik benzeri bileşikler olan tanninler ve fenolik glikozidler oldukça hidrofiliktir ve suda çözünebilirler.

Genelde odun içerisinde düşük miktarlarda da olsa başka tip polisakkaritler de mevcuttur. Odunların ve çoğu bitkinin hücre duvarlarında pektinler adı verilen pektik maddeler bulunmaktadır. Bunlar polisakkaritlerin kompleks bir grubu olup, ana polimerin temel bileşeni galakturonik asitlerdir.

Ayrıca, biyokütlelerin yapısında çeşitli mineral tuzları da bulunmaktadır. Mineral tuzlar bitkinin kökleri yardımıyla su ile topraktan emilmektedir. Mineral tuzlarını biyokütlenin ekstraktif maddeleri arasında saymak mümkündür [21].

3. BİYOKÜTLENİN YANMASI

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:

- Biyoyakıtların enerji içerikleri oldukça düşüktür.
- Yanmayı engelleme, yanma sırasında yüksek enerji kaybı ve depolama sırasında çürüme gibi istenmeyen etkilere neden olan yüksek oranda nem içerirler.
- Düşük yoğunluklu, fazla hacimli olduklarından taşıma, depolama ve yakma sırasında sorunlara neden olurlar.
- Biyokütle genelde heterojen yapıdadır [37].

Biyokütlenin sahip olduğu bu dezavantajları Şekil 3.1’de özetlenen çeşitli dönüşüm süreçleri ile ortadan kaldırmak olasıdır [33].

BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

1. Fiziksel Süreçler	2. Termokimyasal Süreçler	3. Biyolojik Süreçler
a. Su Giderme ve Kurutma	a. Doğrudan Yakma	a. Anaerobik Bozundurma
b. Boyut Küçültme	b. Karbonizasyon ve Piroliz	ile Hidrojen Üretimi
c. Yoğunluk Artırma	c. Gazlaştırma	b. Anaerobik Bozundurma
d. Ayırma	d. Sıvılaştırma	ile Etanol Üretimi
		c. Anaerobik Bozundurma
		ile Biyogaz Üretimi

Şekil 3.1: Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri [33].

Bu bölümde, biyokütleye uygulanan termokimyasal yakma süreci detaylı olarak ele alınmıştır.

3.1 Biyokütlenin Yanma Kademeleri

Günümüzde biyokütleden sağlanan enerjinin % 95’inden fazlası biyokütlenin doğrudan yakılması ile elde edilmektedir. Biyokütlenin doğrudan yakılması,

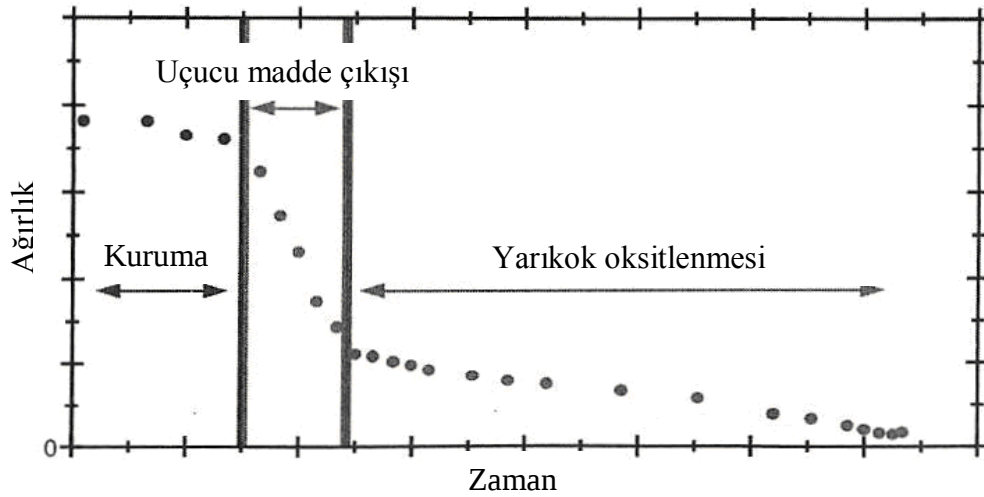
biyokütle ile oksijenin hızlı kimyasal tepkimesi sonucu ısının açığa çıkması, eşzamanlı olarak da biyokütlenin organik kısmının son oksitlenme ürünleri olan su ve karbondioksit dönüşmesidir. Yanma tepkimesi sonucu açığa çıkan enerjinin miktarı biyokütlenin yanma entalpisinin bir fonksiyonudur [38].

Doğrudan yakma, biyokütleden enerji üretiminde uygulanan en basit yöntemdir ve aşağıdaki tepkime denklemi ile ifade edilebilmektedir [39].



Biyokütlenin yanmasının üç basamaktan oluştuğu kabul edilmektedir;

1. Biyokütlenin ısınması sonucunda uçucu madde çıkışı ve karbonizasyon,
2. Uçucu maddenin gaz fazında yanması,
3. Karbonca zengin yarıkokun yanması [40].



Şekil 3.2 : Biyokütlenin yanma süreçleri [39].

Şekil 3.2’de katı biyokütlenin yanmasına ait mekanizmanın adım adım ilerleyen bir süreç olduğu görülmektedir. Önce biyokütlenin fiziksel olarak içerdiği nem buharlaşır. 150-200 °C’de katı biyokütlenin termal bozunması ve bunun sonucu meydana gelen uçucu çıkışı biyokütle yüzeyinden başlar ve bu yanıcı gaz karışımı yanar. Biyokütlenin uçucu madde içeriği yüksek olduğu için en fazla ağırlık kaybı bu basamakta gerçekleşir. Uçucu çıkışı sonucu geriye kalan karbonlu kalıntıdaki yakıt bileşenleri, 400-800 °C veya daha yüksek sıcaklıklarda oksijenin yüzeye difüzyonu ile yanmaktadır. Yakma kamarasına giren taze yakıtın kuru olması ve yakma

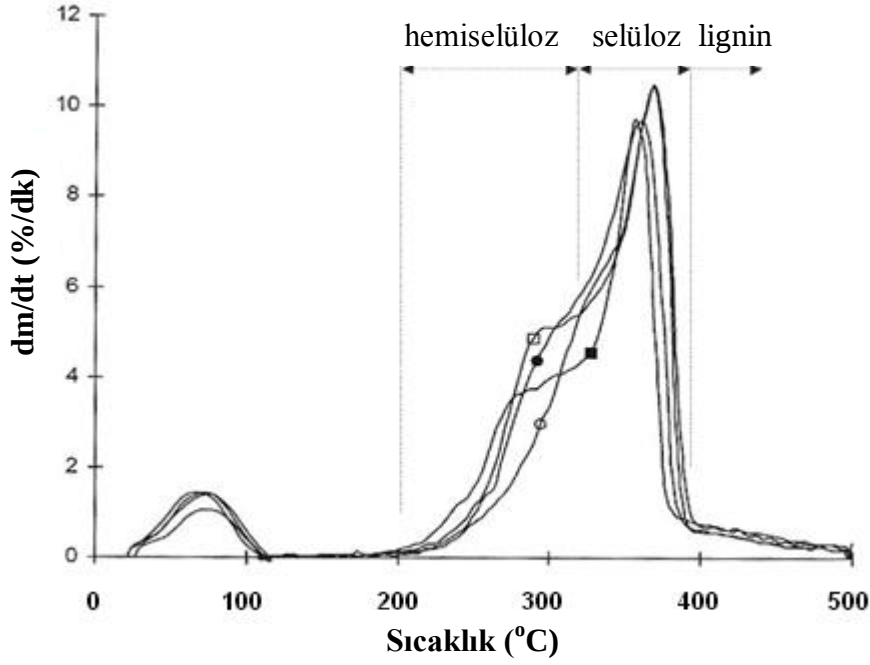
prosesinin dikkatlice kontrol altında tutulması durumunda 1546 °C gibi yüksek sıcaklıklara ulaşmak mümkündür [39, 41].

Uçucu maddenin çıkışı ve yanması çok hızlı gerçekleşirken, yarıkokun yanması oldukça yavaştır. Bu nedenle biyokütlenin yanma kinetiğini yarıkokun yanma basamağı kontrol eder [39].

Biyokütlelerin organik yapısı selüloz, hemiselüloz, lignin, suberin ve çitin gibi biyopolimerlerden oluşmaktadır. Biyopolimerlerin büyük bir kısmını selüloz ve ligninin oluşturmasından dolayı, biyokütlenin yanma sürecinde selüloz ve ligninin yanma aşamaları etkili olmaktadır [21].

Şekil 3.3’de farklı biyokütle numunelerine ait termal analiz sonuçlarına bakıldığında biyokütle türlerinin benzer ısıl davranımlar gösterdiği görülmektedir. Sıcaklık artışıyla beraber öncelikle hemiselüloz ve ardından selüloz parçalanması gerçekleşir [39]. Selülözün yanma sürecini iki kademe de açıklamak mümkündür. Birinci kademe, 300 °C’den düşük sıcaklıklarda gerçekleşmekte olup; suyun uzaklaşması, depolimerizasyon, parçalanma tepkimeleri ve kok oluşumuna öncülük eden oksidasyon olaylarını kapsar. İkinci kademe ise, 300 °C’den yüksek sıcaklıklarda meydana gelen yapısal parçalanma neticesinde katranımsı anhidro şekerler oluşur ve uçucu maddelerin çıktığı tepkimeler gerçekleşir. Bu kademe selülözden 1,4-anhidrit, 1,6- anhidro-β-D-galaktopiranoz (galoktasan) ve 1,6 anhidro-β-D-mannopiranoz (mannosan) oluşmaktadır. 1,4-anhidrit, reversibl bir tepkime ile 1,6-anhidro-β-D-glukopiranoza (levoglukoza) ve 1,6-anhidro-β-D-glukofuranoz ve 1,4:3,6-dianhidro-β-D-glukopiranoza dönüşmektedir [21].

400 °C’de uçucu maddelerin çoğu ayrılır ve uçucu madde çıkış hızı, hızla düşer. Fakat 400-600 °C arasında uçucu madde çıkış hızı gözlemlenmeye devam eder. Bunun nedeni ligninin parçalanmasıdır. Lignin bozulması bütün sıcaklık aralıklarında olmasına rağmen, ligninin bozulduğu esas bölge yüksek sıcaklık aralığıdır [39]. Ligninin bozunması neticesinde coumaryl, vanillyl ve syringyl yapıları oluşmaktadır. Sert odunsuların lignin yapısı, sinapyl alkol ürünlerince zengindir. Yumuşak odunsularda ise coniferyl alkol ürünleri fazla miktarda bulunur ve daha az oranda sinapyl alkol bileşeni içermektedirler. Otsu biyokütleler ise, başlıca p-coumaryl alkol içermektedirler [21].



Şekil 3.3 : Çeşitli biyokütlelerin termal analizinde ayrışma süreçleri [39].

Biyokütlenin yanması ile açığa çıkan bileşenler; selülozun parçalanması sonucu oluşan monosakkarit türevleri, ligninin parçalanması sonucu oluşan fenolikler ve bunlara eşlik eden daha az miktardaki alifatik ve oksijenlenmiş bileşikler, reçineler ve diğer biyopolimerler olarak sınıflandırılabilir [21].

Biyokütlenin yakıldığı sistemlerde dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır. Öncelikle, biyokütle ısı değeri genelde kömürden daha düşük, tanecik yoğunluğunun kömürün yaklaşık yarısı, yığın yoğunluğunun kömürün yaklaşık beşte biri olması, aynı hacimdeki biyokütle ve kömürden biyokütlenin yaklaşık % 90 daha az enerji girdisine sahip olması anlamına gelmektedir. Bu yüzden, biyokütlenin enerji katkısı başına düşen nakliye, depolama ve sahada taşıma maliyetleri yükselmektedir [42]. Bunun yanı sıra, düşük yoğunluklu ve yüksek nem içerikli biyokütlenin enerji yoğunluğunu artırma amaçlı; küçük parçalara ayırma, sıkıştırma (yoğunlaştırma) ve kurutma işlemleri gerekmektedir. Aksi durum, yakma ünitelerinin daha büyük boyutlu olmasını gerektirir [37].

Biyokütle yakıtının bileşimine bağlı olarak, biyokütledeki mineral maddenin oksidasyonu sonucu oluşan külün miktarı, minör veya majör yanma ürünü olabilmektedir [21]. C, H, ve O haricindeki yakıt bileşenleri kirliliğe, tortu oluşumuna, korozyona ve kül oluşumuna neden oldukları için, yakıtta bulunmaları arzu edilmemektedir. Odun; düşük azot ve kül içeriği nedeniyle en çok tercih edilen

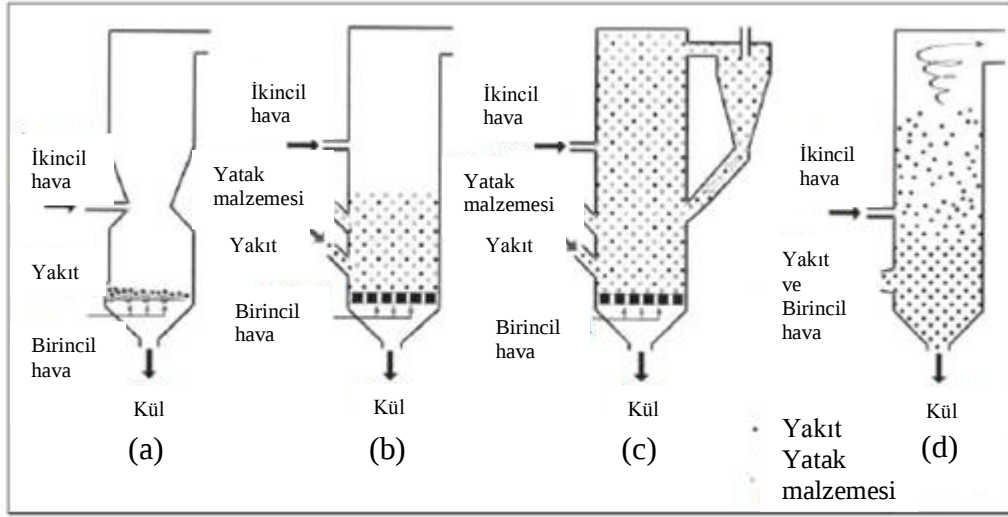
biyoyakıttır. Otsu biyokütleler genellikle, yüksek N, S, K, Cl içeriğine sahiptirler. [21]. Ayrıca, sodyum ve potasyum külün ergime noktasını düşürerek, ısı aktarım yüzeylerinde istenmeyen birikimlerin oluşmasına ve tortulaşmaya neden olmaktadır [15].

Yakma esnasında, biyokütlenin çeşitli organik bileşenlerindeki kimyasal bağlı karbon ve hidrojen oksitlenmektedir. Bununla birlikte, biyokütlerde kimyasal olarak bağlı bulunabilen azot ve kükürt de oksitlenerek, azot ve kükürt oksitlerini meydana getirmektedir. Bu oksitlerin büyük bir bölümünü SO₂ ve NO oluştururken, bir miktar da SO₃ ve NO₂ oluşmaktadır [21]. Biyokütlenin yanması sonucu oluşan kirleticiler; SO_x, NO_x, CO; partikül (uçucu kül); asit halojenürler (HBr, HCl, HF); organik bileşikler (VOCs, PAHs, klorlu dioksinler, furanlar) ve iz metalleri olarak sayılabilir [39]. Biyokütle, çoğu zaman düşük kükürt içeriğine sahip olması nedeniyle, genellikle yüksek SO_x salınımlarına yol açmaz. NO_x ise, yakıtın azot içeriği yanı sıra yakma şartlarıyla da doğrudan ilgili olduğu için değişkenlik gösterir [43]. Kentsel katı atıklar ve bazı biyokütlelerde nispeten yüksek konsantrasyonlarda bulunabilen klor gibi elementler ise odunsu biyokütlelerde oldukça düşük konsantrasyonlarda bulunurlar ve bu elementler HCl gibi klorlu bileşiklere dönüşürler. Klorlu bileşiklerin çoğu, kirleticiler olarak kabul edilmektedir [21].

3.2 Biyokütle Yakma Sistemleri

Biyokütlenin doğrudan yakıldığı sistemlerin çoğu için uygun donanım; 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 ısı değeri ve sayısal değerleri ile değişim aralıkları; biyokütlenin kullanım, kurutma ve öğütme ekipmanları; fırın tasarımı ve buna bağlı olarak ısı transfer ihtiyacı ve yapı 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 [33,38].

Biyokütle yakma sistemleri; Şekil 3.4’de de görüldüğü gibi, sabit yatak, akışkan yatak ve pulverize yakıt yakma sistemleri şeklinde sınıflandırılmaktadır [39].

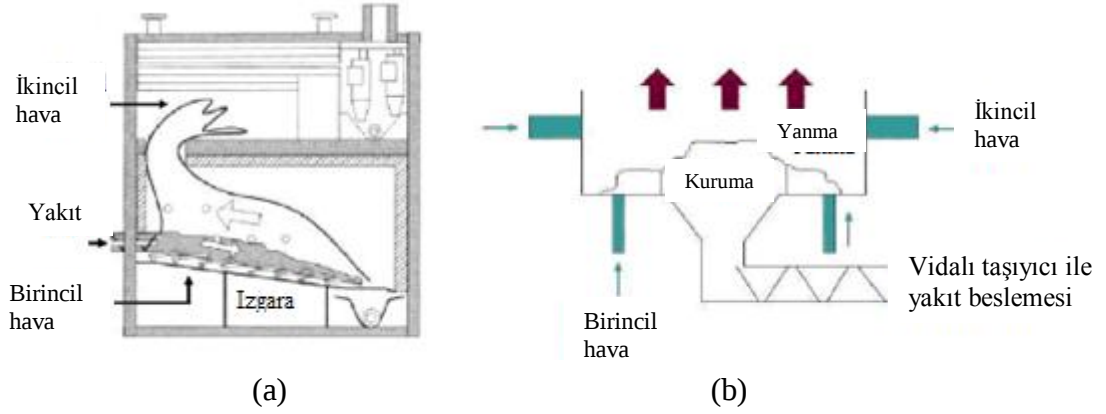


Şekil 3.4 : Temel yakma sistemleri; (a) sabit yatakta yakma, (b) kabarcıklı akışkan yatakta yakma, (c) dolaşimli akışkan yatakta yakma, (d) pulverize yakıt yakma [39].

3.2.1 Sabit yatakta yakma sistemleri

Izgaralı yakma sistemleri olarak da bilinen sabit veya kesikli yatakta yakma sistemleri klasik sistemler olarak adlandırılır [44]. Sabit yatak sistemlerini elle yüklemeli ve mekanik yüklemeli olarak iki ana grupta toplamak mümkün olduğu gibi büyük ve küçük kapasiteli sistemler olarak da ayırmak mümkündür. Şekil 3.5’te sabit yatağın en yaygın iki türü izgaralı yakıcı ve alttan beslemeli yakma sistemleri görülmektedir.

Izgaralı kazanlarda parçacık boyutu pulverize kazanlara göre epeyce yüksektir (25-30 mm). Parçacıklar hareketli izgaranın üstünde havanın ve yanma gazlarının içinden aktığı sabit bir yatak oluşturur. Sıcaklıkların 1600 °C’ı aştığı bu sistemlerde yakıtın ocak içinde kaldığı süre izgaranın hızına bağlıdır. Sabit yataklarda yanma süresi tanecik büyüklüğüne bağlı olarak dakikalardan saatlere kadar değişebilir. Her ne kadar yatak bağımsız parçalardan oluşmuşsa da, ahenkli bir gözenekli blok gibi davranır. Sabit yatak yakma sistemlerinin üst bölümüne yerleştirilen hava jetleri giren katı yakıtın üniform ateşlenmesini sağlar. Beslenen birincil hava yatak boyunca ilerlerken kuruma, gazlaşma ve yarıkok yanması gerçekleşir. Oluşan yanabilir gazlar ise ikincil hava beslemesi ile yanar[44, 45].



Şekil 3.5: Sabit yataklı yakıcılar; (a) ızgaralı (b) alttan beslemeli.

3.2.2 Akışkan yatakta yakma sistemleri

Akışkan yatakta yakma teknolojisinde parçacık boyutu pulverize yakıt yakma ve sabit yatakta yakma sistemindeki parçacık boyutunun ortasına düşmektedir. Genel olarak 12 mm'den küçük boyuta kırılan yakıt, yatak malzemesi içindeki oranları yaklaşık %2 olacak şekilde beslenerek, yukarı doğru akan hava sayesinde akışkanlaşan yatak malzemesi içinde tutuşarak yanmaya başlar. Yatak malzemesi, yakıtın külü, SO_2 gazının tutulması için yatak bölgesine beslenen kireçtaşı, kalsiyum sülfat ve bazen de kumdan oluşmaktadır. Yataktaki katıların sıcaklığı $750-900^{\circ}C$ aralığında olurken, hava ve yakıt besleme hızı ayarlanarak gereken miktarda enerjinin elde edilmesinde süreklilik sağlanır [46].

Katı yakıtın sistemde kalma süresinin uzun olması ve yüksek kütle transferi sayesinde akışkan yataklı yakıcılarda kömür ya da diğer katı yakıtlar, konvansiyonel yakma proseslerinden çok daha düşük sıcaklıklarda verimli olarak yakılabilir [46].

Yakıt parçacıkları yandıkça boyutları küçülür ve havanın kaldırma kuvveti ağırlıklarını yenecek boyuta ulaştıklarında, hava tarafından taşınarak yanma odasının dışına çıkarlar. Uçucu kül diye adlandırılan bu parçacıklar çıkışta tutularak yatağa geri gönderilebilir ve bu durumda yanmasını tamamlamamış parçacıklar için yeni yanma süresi sağlanmış olur. Bu sebeplerden dolayı, akışkan yatakta karbon yanma verimi %98'in üstünde olmaktadır [46].

Akışkan yataklı yakma sistemlerinin pulverize yakma sistemlerine göre birçok üstünlükleri bulunmaktadır. Akışkan yataklı sistemlerde alttan verilen hava ile aktif yatak içerisindeki yakıt tanecikleri serbestçe hareket edebilmekte ve yanmaları için gerekli oksijen ile çok iyi temas olanağı bulabilmektedir. Klasik sistemlerde ise yakıt

ile oksijenin teması iyi olmamaktadır. Ayrıca, akışkan yataklarda taneciklerin serbestçe hareket edebilmesi homojen bir sıcaklık dağılımı da sağlamaktadır.

Akışkan yataklarda yatak içindeki yüksek ısı transfer katsayıları nedeniyle ısı transfer yüzeyleri konvansiyonel sistemlerden %30-40 daha az olup, yanma odası hacmi küçültülmüş ve yatırım masrafları azaltılmıştır.

Akışkan yataklı sistemlerde pulverize sistemlere göre ön hazırlık daha basittir ve yakıtın taneciğinin boyutu daha büyük olduğundan, ileri öğütme maliyeti azalır.

Akışkan yataklı yakıcılarda SO₂ yayılım miktarı yatağa kireç taşı veya dolomit ilave edilerek kolayca ve etkili bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Akışkan yataktaki düşük yanma sıcaklığı azot oksitlerinin oluşumunu azaltmakta ve azot oksit yayılımını pulverize yakma sistemine göre daha düşük olmaktadır [45].

Akışkan yataklı kazanlar akışkanlaştırma koşullarına bağlı olarak kabarcıklı (KAYK) ve dolaşımli (DAYK) akışkan yataklı kazanlar olmak üzere ikiye ayrılır.

3.2.2.1 Kabarcıklı akışkan yataklı kazanlar

Akışkan yataklı kazanlarda, yakıcıya beslenen, kırıcılardan geçirilmiş yakıt ve kireçtaşı parçacıkları, alttaki dağıtıcı plakadan geçerek yanma odasına giren ve yukarı doğru akmakta olan hava akımında asılı kalırlar. Minimum akışkanlaşma koşullarını sağlayan gaz debisinin üstüne çıkıldıkça, yatak içerisinde kabarcıklar ortaya çıkmaya başlar. Kabarcıkların, taneciklerin yatak içerisinde dolaşımını sağlaması ile katı taneciklerin kazan içerisinde mükemmel bir şekilde karışması mümkün olur. Bu kazanlarda katı-gaz karışımının gerçekleştiği yatak bölgesi ile yukarıda bulunan serbest bölge arasında kalan yatak yüzeyi oldukça belirgindir. Yanma sonucu oluşan uçucu kül, gazla beraber sürüklenir ve nispeten daha iri parçalar siklonda, ince taneler de daha ileride bir elektrostatik ya da torba filtrede tutulur. Siklonda tutulan uçucu külün, gerekli görüldüğünde yatak bölgesine tekrar beslenmesiyle, yanma ve kükürt tutma verimlerinin artması sağlanır [47].



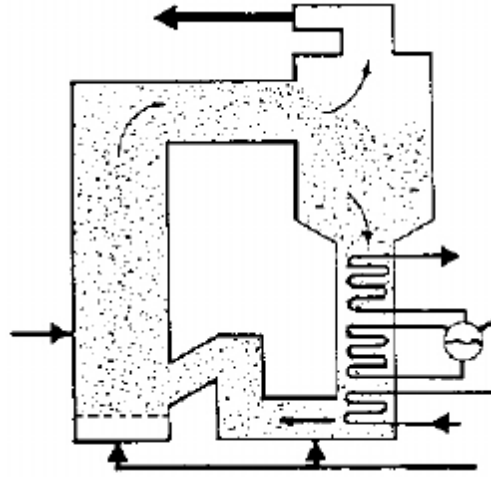
Şekil 3.6: Kabarcıklı akışkan yataklı kazan [47].

Kabarcıklı akışkan yataklı kazanlarda (Şekil 3.6), kazan borularının bir bölümü yanmanın gerçekleştiği yatak bölgesinin içine yerleştirilerek 800-900 °C civarında sabit sıcaklık sağlanır. Kazanın diğer bölümlerinde uygun yerlere de baca gazlarının ısısından maksimum seviyede istifade edilecek şekilde kazan boruları yerleştirilir. Kabarcıklı akışkan yataklı kazanlar özellikle yüksek kapasitelerde uygulanmazken, dolaşımli sistemler tercih edilmektedir [47].

3.2.2.2. Dolaşımli akışkan yataklı kazanlar

Şekil 3.7’de gösterilen dolaşımli akışkan yataklı kazanlarda, küçük tanecik boyutu ve yüksek gaz hızları sebebiyle yatak ve serbest bölge ayrımı belirgin bir şekilde yapılamaz. Bir başka deyişle, gaz hızları kabarcıklı sistemlerdekinin ($\sim 2\text{m/s}$) 2-3 katı daha fazla olduğu için, parçacıkları rahatlıkla sürükleyerek, taneciklerce yoğun ve seyrek bölgeleri ayıran belirli bir yüzeyin oluşması engellenir. Bu sistemlerde, yanma havasının kademeli olarak beslenmesiyle yanmanın tüm kazan boyunca sürmesi sağlanır. En alttan giren hava miktarı toplam havanın %60 - %75’ini oluştururken, geri kalan hava daha yukarı seviyelerden ikincil hava olarak sisteme verilir. Yanma 840-900 °C’da gerçekleşirken, ince tanecikler (<450 mikron) 4-6 m/s yanma gazı hızıyla yakıcının dışına taşınırlar. Bu parçacıklar genelde yanma odası çıkışına yerleştirilen siklon tarafından tutularak yanma odasına geri gönderilir. Böylece ‘dolaşım’ gerçekleşmiş olur. Parçacık dolaşımı, parçacıkların ısısından maksimum yararlanarak yakıcı duvarlarına verimli ısı transferini ve kazanı terk eden

parçacıkların geri dönmesi ile yakıta yanma, kireçtaşına da kükürt tutması için yakıcı içinde daha uzun kalma süresini sağlamış olur. Ayrıca, geri döndürülen parçacık debisinin yanma gazı debisinden çok daha yüksek olması, yanma odası sıcaklığının stabil kalmasını sağlar. Yatağın içine yerleştirilmiş kazan boruları bulunmayan bu sistemlerde borular yanma odasının duvarlarına ve gaz yolu üzerine yerleştirilir. Kazan duvarlarındaki borular gereken ısıyı sistemden alırken, sıcaklığın da belirtilen düzeyde kalması için dengeyi sağlarlar [46].



Şekil 3.7 : Dolaşimli akışkan yataklı kazanın şematik gösterimi [47].

Akışkan yataklı kazanların teknolojisi gereği, hem kabarcıklı hem de dolaşimli sistemlerde yakıt bünyesindeki kükürdün çok büyük bir bölümü yatakta kireçtaşı ile reaksiyona girerek tutulmuş olduğundan, baca gazlarının kükürt içeriği düşüktür. Yatakta oluşan gazların kükürttten arındırılmış olması, düşük sıcaklıkta korozyon tehlikesini ortadan kaldırarak, kazan çıkışında baca gazı sıcaklığının diğer tip kazanlara göre daha düşük seçilebilmesini, bu da baca gazı ısısından en yüksek oranda yararlanılabildiğini sağlar. Bu durum akışkan yataklı kazanların verimini artırır [47].

Dolaşimli sistemlerin bir başka avantajı da kademeli hava beslemesi sayesinde yakıt kaynaklı azot oksit oluşumunun kabarcıklı sistemlere göre daha az oluşudur. Yanma için gerekli havanın tamamının alttan beslenmesi, yatak bölgesinde indirgeyen atmosfer oluşmasını ve yakıt bazlı azotun atmosferik azota indirgenmesini sağlamaktadır [47].

3.2.3 Pulverize yakıt yakma sistemi

Güç üretim tesislerinde kullanılan, katı yakıtın yakma havasının bir kısmı ile taşındığı, sürüklemeli sistemlere pulverize yakma sistemleri denir. Katı yakıt çok küçük boyutlara öğütülür (taneciklerin %80'i 200 µm'dan küçüktür), sonra primer hava ile yakma başlığına sürüklenir ve yanma odasına püskürtülür. Tanecik boyutu çok küçük olduğundan 1400 °C'ye kadar alev sıcaklığının olduğu yakma kamarasına girdiğinde uçucu maddeler yakıttan çok çabuk ayrıldığı için taneciğin içine doğru ısınma hızı artar. Taneciklerin boyutu çok küçük olduğundan, kazan içinde kalma süreleri yanma gazlarınıninkine çok yakındır [48].

Bu yakma metodunun dezavantajı, sıcaklığın 1400°C'ye yükselmesi sonucu külde bulunan bazı minerallerin ergiyerek bir tabaka oluşturmasıdır. Kül tanecikleri kazanın konvektif ısı transfer bölümüne girdiğinde hala ergimiş halde ise, soğutma tüpleri üzerinde yapışkan tortular oluşturur ve yüksek sıcaklıkta korozif etki gösterir [48].

3.2.4 Düşey boru fırın yakma sistemi

Düşey boru fırınlar genellikle laboratuvar ölçekli olan, kömür, biyokütle benzeri yakıtların yanma özelliklerinin incelenmesinde kullanılan ünitelerdir. Genellikle tozlaştırılmış kömür, kok kömürü, yarı kok ve çeşitli biyokütle türlerinin uçucu kül oluşumu, sinterleşme, yanma ve gazlaştırma reaktivitesi gibi karakteristik özelliklerinin incelenmesinde kullanılırlar. Gelişmiş yakma sistemlerine oranla maliyeti düşüktür ve kısa zamanda daha çok veri elde edilebilme imkanına sahiptir. Düşey boru fırınlarda operasyon parametreleri, beslenen tanelerin boru içerisinde kalma süresi, yanma atmosferinin bileşimi, gaz besleme hızı, oluşturulan yanma bölgeleri ve bu bölgelerin sıcaklıkları şeklinde sıralanabilir [49]. Biyokütlenin düşey boru fırında yakılması, yakma sistemini kısa sürede terk etmesi nedeniyle, yakma işleminin saniyelerle ifade edilebildiği gerçek yakma sistemlerindeki koşullara benzeyen bir ortamda çalışma avantajı sunmaktadır. Bu açıdan, biyokütlenin gerçek yakma sistemlerindeki termal davranımının belirlenmesi açısından düşey boru fırın kullanılması büyük önem arz etmektedir.

3.3 Fındık Kabuğuyla ve Düşey Boru Fırında Yapılmış Literatür Çalışmaları

Bu bölümde fındık kabuğu ve yapısal bileşenleri olan hemiselüloz, selüloz, lignin, ekstraktif maddeler ile ilgili çalışmaların yanı sıra, tanecik boyutunun yanma, piroliz gibi termal dönüşüm süreçlerine olan etkileriyle ilgili literatür çalışmalarına da yer verilmiştir. Ayrıca düşey boru fırında, fosil yakıtlar, çeşitli biyokütle numuneleri ve biyokütle fosil yakıt karışımlarına uygulanan termal dönüşüm süreçleriyle ilgili yapılmış olan literatür çalışmalarına yer verilmiştir.

Türkiye’de üretilen fındık kabuğunun 0,25 mm altı tanecik boyutunda farklı ısıtma hızlarındaki yanma profilleri termogravimetrik analiz yöntemi ile Yaman tarafından incelenmiştir. Sırasıyla 5, 10, 20, 30, 40, ve 50 °C/dk. ısıtma hızı ile 900 °C sıcaklığa çıkılmıştır. Sonuç olarak kütle kaybı hızının ısıtma hızıyla doğru orantılı olduğu ve yanma profillerinin düşük ısıtma hızlarında daha fazla girintili olduğu belirlenmiştir. Düşük ısıtma hızlarında, verilen piklerde dahi çok düşük kütle kaybı olmasının sebebi biyokütlenin düzensiz yapısı ve içeriğindeki maddelerin kendi karakteristik özelliklerini piklerde yansıtmasına bağlanmıştır. Ayrıca ısıtma hızının yükselmesi ile son yanma sıcaklığı 900 °C’de dahi tam yanma mümkün olmamış ve bu sıcaklık ısıtma hızının yüksekliğine bağlı olarak daha üst sınırlara çıkarılmıştır. Toplam dönüşüm oranı ısıtma hızı 5-10 °C/dk. da sırasıyla %90-99 olarak tespit edilmiştir. 5 °C/dk. ısıtma hızında ısı ve kütle transferinde sınırlamalar olabileceği üzerinde durulmuş ve yüksek ısıtma hızlarında dönüşüm oranının düştüğü gözlenmiştir [50].

Haykırı Acma ve Ç.A.’nın yaptığı çalışmada fındık kabuğunun kimyasal yöntemler ile ayrıştırılmış olan, ekstrakte edilmiş kısmı, holoselüloz ve lignin bileşenlerinin yanma özellikleri incelenmiş ve orijinal numunenin yanma özelliklerine etkileri karşılaştırılmıştır. Bileşenlerin fiziksel karakterizasyonu SEM tekniği ile belirlenirken, TGA, DTG, DTA ve DSC termal analiz teknikleri ile yanma özellikleri araştırılmıştır. SEM görüntülerine göre ekstraktif maddelerden arındırılmış orijinal numunenin yapısı lifli ve dallı bir yapıdan düzgün ve sıkıca kenetlenmiş bir yapıya dönüşmüştür. Lignin bileşeninin yapısı pirolitik çarlar gibi poröz ve oldukça girintilidir. Holoselülozun yapısı ise partiküller arasında bağlayıcı eleman yokmuş gibi çıkmıştır. Lignin içeriği olmayan kısmın yanması yavaş gerçekleşmiş ve orijinal numunenin yanmasında mümkün olmayan yüksek sıcaklıklara kadar sürmüştür. Bu durum holoselüloz ve lignin etkileşiminin, ligninin daha hızlı yanmasına sebep

olmasına bağlanmıştır. Holoselülozun tutuşma sıcaklığı orijinal numuneye oranla daha düşük sıcaklıklarda olurken, diğer bileşenlerinkilerde artış gözlenmiştir. Yanmanın gerçekleştiği en yüksek sıcaklık bölgesinin değeri orijinal numuneye ait olup, bu durum diğer bileşenlerin etkileşimleri ile reaktiviteyi arttırmalarına bağlanmıştır. Termal analiz teknikleri ile bileşenlerin reaktivlikleri grafiklerden sırasıyla holoselüloz, ekstrakte edilmiş kısım, orijinal numune, ve lignin şeklinde sıralanmıştır [51].

Haykırı Acma ve Ç.A.'nın yaptığı bir diğer benzer çalışmada fındık kabuğunun kimyasal yöntemler ile izole edilmiş holoselüloz ve lignin bileşenlerinin piroliz koşullarındaki termal reaktiviteleri incelenmiştir. Özetle termal reaktiviteleri, kütle kaybı karakteristik özellikleri, ısı akış hızları ve aktivasyon enerjileri, sentetik bileşenlerin özellikleriyle benzeşmekte olduğu saptanmıştır. Lignin bozunmasının kararlı ve uzun bir süreç olduğu, holoselülozun ise dar bir sıcaklık aralığında ve yüksek hızlarda bozunduğu görülmüştür. Ligninin daha ekzotermik özellikte olduğu, holoselülozun ısı akış karakterini ve yarıkok eldesini hemiselülozun etkilediği, holoselülozun pirolizi için aktivasyon enerjisinin lignin ve orijinal numuneden yüksek olduğu varılan diğer sonuçlardır [52].

Gani ve Naruse tarafından yapılan bir çalışmada, termogravimetrik analiz yöntemi ile birkaç farklı biyokütle örneği için yanma ve piroliz karakteristikleri incelenmiş, selüloz ve lignin içerikleri analiz edilmiştir. Gerçek biyokütle örneklerinden elde edilen sonuçlar lignin ve selüloz karışımının simülatörle oluşturulan değerleriyle karşılaştırılmıştır. Biyokütlerdeki bu ana bileşenler selüloz ve lignindir. Çalışmada selüloz oranı lignin içeriğinden daha fazla olduğu örnekler seçilmiştir. Piroliz işlemi iki aşamada gerçekleştirilmiş olup, bunlardan ilki piroliz örneklerinin buharlaştırılması ve diğeri oluşan katı ürünün direkt olarak yakılmasıdır. İlk aşamada selüloz parçalanmasından dolayı hızlı bir kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İkinci aşamada ise lignin piroliz aşamasında bozundurulmuş ve oluşan katı ürünü direkt olarak yakılmıştır. Biyokütle örnekleri için piroliz işlemine tabi tutulan biyokütlenin selüloz içeriği ne kadar fazlaysa piroliz hızının da o kadar fazla olduğu gözlenmiş, buna karşın lignin içeriği arttıkça piroliz hızının da azaldığı gözlenmiştir. Piroliz özelliklerini değerlendirmek için selüloz ve lignin içeriklerinin de önemli olduğu belirlenmiştir. Biyokütlenin yanma karakteristiğinin oluşan odun kömürünün morfolojisine bağlı olduğu gözlemlenmiştir [53].

Biswas ve Ç.A.'nın yapmış oldukları çalışmada 3 farklı Hint kömürü numunesinin düşey boru fırında yanması sonucu oluşan kül içeriği incelenmiştir. Çalışmada kömür numuneleri %80'i 0,127 mm tane boyutu altında olmak üzere öğütülmüş, 110 °C'de kurutularak 1,5 kg/h debi ile boru fırına beslenmiştir. Kullanılan DTF seramik olup, 2500 mm uzunluk ve 100 mm çapa sahip 5 farklı ısınma bölgesinden oluşmaktadır. Her bölge 1100 °C sıcaklığa çıkabilmekte ve her bölgenin çıkışında katı partiküllerin alınabilmesi için soğutucu bulunmaktadır. Çalışmada ara bölgelerden alınan yarıkoklar incelenerek her bölgede yanan sabit karbon miktarı da belirlenmiştir. Çalışma sonucunda düşük verimli kömür numunelerinin üst bölgelerde alt bölgelere oranla daha iyi yandığı saptanmış bu durum yarıkok morfolojilerindeki çeşitli mineral bileşenlerin fraksiyonlarına bağlanmıştır [54].

Biswas ve Ç.A.'nın yapmış oldukları bir başka çalışmada farklı oranlarda kül içeriğine sahip 2 çeşit Hindistan kömürü ve farklı oranlardaki karışımlarının TGA ve DTF yanma davranımları incelenmiştir. Çalışmada [54] no'lu kaynaktaki kullanılan DTF kullanılmıştır. Kömür numuneleri DTF için 3 mm üstü, TGA ve DSC deneyleri için 0,3 mm altı tane boyutunda hazırlanmıştır. TGA ve DSC işlemleri 20 mg numune ile 750 °C de 10 °C/dk. artışla ve 50 ml/dk. hava akışıyla gerçekleştirilmiştir. Numuneler 850 °C'deki DTF'ye 1.5 kg/h debiyle beslenmiştir. Numunelerin fırın içerisinden 3,5-3,6 m/s hız ile düştüğü ölçülmüştür. TGA'dan elde edilen sonuçlara göre daha düşük kül içeriği olan kömür, diğer kömür numunesine göre DTG eğrilerinde yüksek sıcaklıklarda pik vermiş daha düşük kütle kaybı hızı görülmüştür. Kül içeriği yüksek olan kömürce zengin karışımlarda, yanma verimi düşerken eşit miktarda karıştırılmış numunelerde yanma verimi yükselmiş ve elde edilen yarıkok ürünündeki sabit karbon miktarı azalmıştır. DTF'de ise bu durum tam tersi olarak gözlenmiş ve alt bölgelere inerken külün maskeleyici etkisi yaparak yanma verimini düşürebileceği şeklinde yorumlanmıştır [55].

Cloke ve Ç.A. dünyanın farklı bölgelerinden 14 kömür numunesinin yanma özelliklerini düşey boru fırın kullanarak incelemişlerdir. Numunelerin 2 farklı tane boyutunda (53-75 ve 106-205 µm) DTF ile % 1 oksijen içeren azot ortamında 1300 °C sıcaklıkta 200 ms pirolize uğratarak nem ve uçucu maddesi giderilmiştir. Elde edilen yarıkok ürünü %5 oksijen içeren azot ortamında ve 1300 °C sıcaklıkta bu kez yakılmıştır. Kömür ana numuneleri, elde edilen yarıkok ürünleri ve yanmış kalıntılar arasındaki ilişki incelenmiştir. Buna göre yüksek uçucu madde içeren bitümlü

kömürlerde yanmış kalıntılar ile yanma verimi arasındaki bağlantı mantıklı bulunmuştur. İstisna olan düşük uçucu içerikli bazı numuneler beklenenden daha verimli yanmışlardır [56].

Grønly odunsu biyokütlenin kinetiği üzerine düşük ısıtma hızlarında çalışmalar yapmıştır. Sonuç olarak kullanılan numunelerin %20'si civarında yarıkok elde etmiştir. Püskürtmeli sistemde ise taneciklerin ısınma hızı daha hızlı olup yarıkok eldesi azalmıştır. 0,8-1 mm tanecik boyutu aralığında 800 °C sıcaklığında düşey boru fırında yaptığı piroliz denemelerinde ise elde ettiği yarıkok ürünün ana numunenin sadece %5'i kadar olduğunu belirlemiştir. Piroliz hızları farklı ısıtma hızlarında denenip karşılaştırılmıştır. Piroliz endotermik ısısı uçucu madde oranı ile birlikte artmış ve yarıkok oranı düşmüştür. Ufak tanecikler, büyüklere oranla daha hızlı ısındığından ve uçucu madde oranı arttığında piroliz ufak tane boyutları için daha yüksek endotermik olmaktadır. Yapılan hesaplamalarda endotermik değeri 400 kJ/kg olarak uygulanmıştır [57].

Saastamoinen ve Ç.A. tarafından sürüklemeli düşey boru fırında kömür ve biyokütlenin yanma modellemesi üzerine yapılan çalışmada, amaç kömür yanması için dizayn edilmiş olan büyük ölçekte bir boyler ünitesinde uygun tanecik boyutu, tanecik düşme yörüngesi, kalma süresi ve yanma veriminde biyokütle yanmasının gerçekleşmesidir. Kullanılan biyokütleler 180-350 µm tane boyutu aralığında kereste ve saman, 180-250 µm aralığında ağaç kabuğu olup sırasıyla % 83,2, 72,9 ve 76,7 uçucu madde içeriğine sahiptir. Kül oranları ise sırasıyla %0,5, 3,0 ve 5,2'tir. Referans olarak 200-250 µm aralığında Leh kömürü kullanılmıştır. Biyokütle tanecikleri daha hızlı yandığından daha büyük tane boyutunda kullanılmaları öngörülmüştür. Büyük ölçekli ünitenin boyutu 46 m olup, alt kısımdan 12, 17, 22, 27 m sınırları olmak üzere 4 farklı yanma bölgesi oluşturulmuştur. Sonuç olarak 500 mm tanecik boyutundaki biyokütleler 1100 °C sıcaklıkta 200 mm tanecik boyutunda kömürün yanması ile aynı yanma özelliklerini göstermiştir. Fırının en alt kademesinde yanma gerçekleştiğinde yanmamış tanecikler uçucu küllere geçmemekte ancak yanmamış tanecikler alt kısma düşmektedir. 2. kademedeki gerçekleşen yanmada tam yanma gerçekleşmiş ve daha az alt kısma geçiş gözlenmiştir. 1. kademedeki gerçekleşen yanmada ise tam yanma gerçekleşmiş ancak yanmamış taneciklerin uçucu küllere geçişi gözlenmiştir [58].

Chen ve Wu'nun yapmış olduğu çalışmada yüksek fırınlarda kullanılan toz kömür yerine pirinç kabuğu kullanılma potansiyelinin belirlenmesi için belirli oranlarda kömür/pirinç kabuğu karışımlarının orijinal halleri ile düşey boru fırında elde edilmiş yarıkoklarının termal davranımları incelenmiştir. Orijinal karışımların termogravimetrik analizinde, sıcaklığın artmasıyla birlikte reaksiyon 3 ayrı aşamada gerçekleşmiştir. Pirinç kabuğu içeriğinin artmasıyla birlikte ilk aşamada çift pik gözlenmiş, bu durum hemiselüloz, selüloz ve ligninin termal bozunmasıyla açıklanmıştır. Sinerjik etkiler gözardı edildiğinde biyokütle karıştırma oranı ile yarıkok eldesi arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmiştir. Bu durum karışımların içerisinde bulunan uçucu madde miktarına bağlı olarak yüksek fırınlarda yakılabileceğini göstermiştir. Çalışmaya karışımların düşey boru fırından geçirilerek elde edilen yanmamış yarıkoklarının termogravimetrik analiziyle devam edilmiş; sonuçta ilk durumdan farklı olarak biyokütle karışım oranı ile yanmış yarıkok eldesi arasında doğrusal yerine ikinci dereceden bir polinom ilişkisi gözlenmiştir. Bu durum, yanmamış yarıkokların açık bir şekilde sinerjik etkilerden etkilendiğini göstermektedir. Ayrıca biyokütle karışım oranı %50'den az olduğu durumlarda yanmamış yarıkoklardan termal analiz sonucu kalan yanmış kalıntıların benzer özellikler gösterdiği sonucuna varılmıştır [59].

Rapagna ve Latif'in sürekli sistemde akışkan yataklı reaktörde badem kabuklarının su buharı ile gazlaştırması üzerine yaptıkları çalışmada 600-800 °C yatak sıcaklığı aralığında tanecik boyutunun ürün özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Çalışmada tanecik boyutu aralığı 300 µm – 1 mm aralığında değişmektedir. Sonuç olarak küçük tane boyutlarında ve yüksek sıcaklıklarda ürün özelliklerinde değişim gözlenmemiştir. 1 mm üzeri tane boyutunda sıcaklık arttıkça ürün miktarında artış gözlenmiş ancak küçük tane boyutu ile elde edilen ürün miktarına ulaşamamıştır [60].

Haykırı Acma tarafından yapılan bir çalışmada fındık kabuğunun 20 °C/dk. ısıtma hızıyla 900 °C sıcaklıkta azot atmosferinde yavaş pirolizine tanecik boyutunun etkisi incelenmiştir. Fındık kabuğu tanecik boyutu 0,15 mm altı ve 1,4 mm üstü aralığında değişmektedir. Çalışmada biyokütlenin hemiselüloz, selüloz, lignin ve ekstraktif madde içeriği analiz edilmiştir. Tane boyutlarının yüzey alanı ölçümleri BET analizi ile, üretilen yarıkok ürünlerinin mikroyapısal analizi SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak büyük tane boyutundaki fındık kabukları küçük

yüzey alanına sahip olduklarından pirolizin tamamlanması için yüksek aktivasyon enerjisi gerektirdiği belirlenmiştir. Tane boyutu küçüldükçe bileşenlerin birbirine yakın sıcaklıklarda yanması nedeniyle yanma eğrisindeki tepe noktaları seçilememiş ancak maksimum koklaşma hızı daha düşük olmuştur. Ayrıca düşük bozunma hızı, yüksek yüzey alanı nedeniyle uçucu madde oluşumu daha kolay olduğundan yarıkok eldesinin azalması, görünür aktivasyon enerjisinin düşük olması gibi sonuçlar da küçük tane boyutunun etkilerine bağlanmıştır [61].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Numunenin Tanıtılması

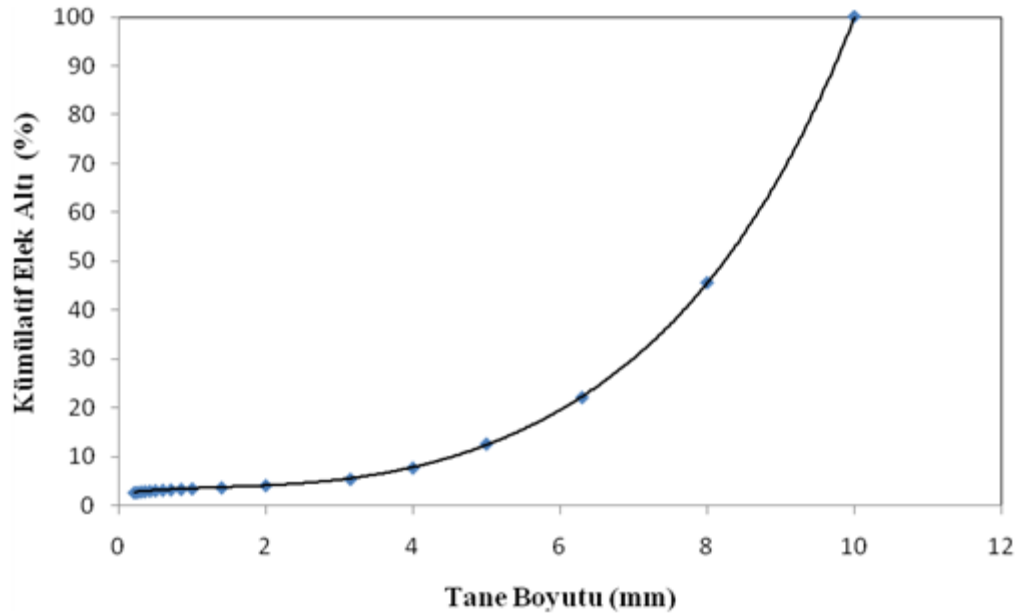
Bu çalışmada Giresun yöresinden getirilmiş olan fındık kabuğu numunesi kullanılmıştır. Fındık kabuğu numuneleri ilk olarak laboratuvar ortamında havada kurutulmuştur. Daha sonra 10, 5, 2, 1, 0,5 ve 0,25 mm elek açıklıklarına sahip eleklerden oluşan bir sistemde ana numune de dahil olmak üzere 7 farklı tane boyutuna göre sınıflandırılmıştır. Kullanılmış olan Retsch AS 200 model eleme sistemi Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Sınıflandırma işleminden sonra her bir tane boyutundan homojen olarak numuneler alınmış ve öğütülerek 250 µm altına indirilmiştir. Numunelere uygulanan analizler ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1 : Retsch AS 200 elek sistemi.

4.2 Numunelere Uygulanan Analizler

7 farklı tane boyutundaki fındık kabuğu numunelerine öncelikli olarak kümülatif elek analizi uygulanmış ve ortalama tanecik boyutu belirlenmiştir. Orijinal numuneye ait kümülatif elek analizi sonucu Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 : Orjinal fındık numunesinin kümülatif elek analizi sonucu.

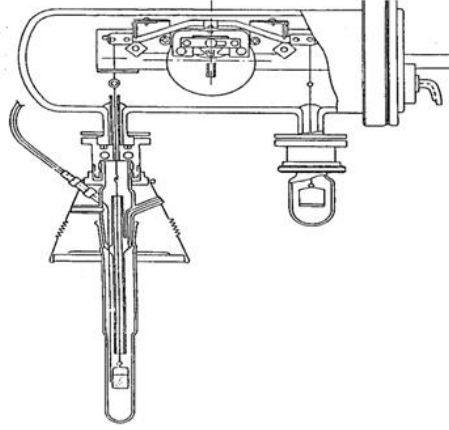
Orijinal numunenin ve her bir boyut fraksiyonundaki numunelerin düşey boru fırında farklı sıcaklıklarda yakılmasıyla elde edilen ürünlerin kısa analizi [62-64], yine orijinal numunenin ve tüm boyut fraksiyonlarının ekstraktif madde analizleri ASTM standartlarına [65] göre gerçekleştirilirken, Van Soest yöntemi [66] ile lignin, [67] no'lu kaynakta belirtilen yöntem uygulanarak da holoselüloz ve α -selüloz analizleri gerçekleştirilmiştir.

Aynı zamanda orijinal numunelerin ve tüm yapısal bileşenlerinin yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Orijinal numunenin, her bir boyut fraksiyonunun ve bu numunelere ait yapısal bileşenlerin kendileri ile düşey boru fırında farklı sıcaklıklarda yakılmasıyla elde edilen ürünlerinin, yanma analizleri, ısıl değer analizleri [68] ve elementel analizleri yapılmış; ayrıca numunelerin genelini ifade edebilecek uygunlukta seçilen bazı numunelerin SEM ve FTIR görüntüleri çekilmiştir.

4.2.1. Termogravimetrik analiz sisteminin tanıtılması ve kısa analiz

Deneysel çalışmalarda kullanılan Termogravimetri (TG) cihazı, Shimadzu Firması TG 41 modeli olup Şekil 4.3'te kesiti gösterilmiştir. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1500 °C olup ölçümün yapıldığı ısı çift Pt-Rh alaşımıdır. Numune kabının çapı 10 mm, yüksekliği 14 mm olup yapıldığı malzeme alüminadır.



Şekil 4.3 : TG ünitesi kesiti.

Kısa analizler TG ünitesinde 250 µm altı 40 mg numune tartımı alınarak yapılmıştır. Numuneler, uygulanan kısa analiz deneylerinde, öncelikle 40 mL/dk debide azot akımı altında 10 °C/dk ısıtma hızıyla 105 °C'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta nem çıkışının tamamlanması için 10 dakika süreyle bekletilmiş, ardından 40 °C /dk ısıtma hızıyla 950 °C'ye ısıtılmış ve uçucu madde çıkışının gerçekleşmesi için bu sıcaklıkta 7 dakika bekletilmiştir. Uçucu madde çıkışı sonrasında, 20 °C/dk'lık soğutma hızıyla sıcaklık 600 °C'ye düşürülerek azot akımı kesilmiş ve 40 mL/dk'lık debide kuru hava beslenmiştir ve bu sıcaklıkta sabit karbonun yanması beklenerek ağırlık kaybı sabitleninceye kadar bekletilmiştir. Kalan ağırlık kül miktarını vermiştir.

4.2.2. Yanma analizi

Termal analiz sisteminde gerçekleştirilmiş olan yanma deneylerinde kullanılmış olan bir diğer termal analiz cihazı ile Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Termogravimetri (DTG) ölçümü yapılabilmektedir. Pt-Pt/Rh ısı çiftine sahip cihazın çalışma sıcaklığı 1773 K'e çıkabilmektedir. Numune kabı platinden olup hacmi 40 µL'dir. TA marka, SDT Q600 model termal analiz cihazı Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

Bu yanma deneylerinde her numuneden 10 mg kullanılmıştır. Tüm analizler 40 °C /dk ısıtma hızıyla, 100 mL/dk kuru hava akış debisiyle ortam sıcaklığından 900 °C'ye kadar gerçekleştirilmiş ve ağırlık kaybı sabitleninceye kadar bu sıcaklıkta beklenilmiş, numunelerin eş zamanlı olarak TG, DTG, DTA, DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. DTA diyagramı ile numunelerin tutuşma sıcaklıkları belirlenirken, DTG ile maksimum yanma hızı sıcaklığı, maksimum yanma hızı, yanma süresi ve yanma verimleri belirlenmiştir.



Şekil 4.4 : Termal analiz cihazı.

4.2.3. Yüzey alanı ölçümleri

Orijinal numunelerin ve tüm yapılarının BET yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Granül ya da toz halindeki katı numunelerin üzerine tabaka halinde adsorplanan gaz miktarı ölçülerek yüzey alanı bulunmaktadır. Katı yüzeyi ile gaz faz arasındaki gaz fazın denge dağılımlarının, deneysel olarak, basınç, sıcaklık, adsorplanan gaz cinsi ve yüzey alanı karakteristiğine bağlı olduğu kanıtlanmıştır. Tek tabaka kapasitesinin ve yüzey alanının elde edilmesi için Brunauer, Emmett ve Teller (BET)'in çok katlı adsorpsiyon için geliştirmiş oldukları izoterm modeli kullanılmıştır [69].

Bu çalışmada BET yüzey alanları, Quantachrome Marka NOVA1200 model bir yüzey alanı ölçer ile belirlenmiştir (Şekil 4.5). Yüzey alanı ölçülecek numune, cam ölçüm kabına konulduktan sonra, vakum uygulanarak 105 °C'de gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemten sonra numune, yüzey alanı ölçme bölümüne yerleştirilmiş ve adsorplanan gaz olarak azot kullanılarak, çoklu nokta (6 nokta) BET yöntemi ile numunenin yüzey alanı ölçülmüştür.



Şekil 4.5 : Yüzey alanı ölçüm cihazı.

4.2.4. Isıl değer analizleri

Tüm numunelere ısııl değer analizi, paslanmaz çelik kalorimetre bombasına sahip olan IKA C2000 model kalorimetre kullanılarak yapılmıştır (Şekil 4.6). Analizler sonucunda numunelere ait üst ısııl değerler elde edilmiştir.



Şekil 4.6 : IKA C2000 model kalorimetre.

4.2.5. Mikroyapısal analiz (SEM)

SEM, numunelerin yapılarını yüksek çözünürlükte gösteren çok yönlü bir cihazdır. Görüntülenen şekiller ikincil veya geri saçılmış elektronlar yardımıyla oluşabilmektedir. Bu çalışmada orijinal numunenin her bir boyut fraksiyonunun ve bu numunelerin yapısal bileşenleri ile orijinal numunelerin düşey boru fırında farklı

sıcaklıklarda yakılmasıyla elde edilen ürünlerin yapısal farklılıkları incelenmiştir. Bu amaçla Agilent marka SEM cihazı kullanılmıştır.

4.2.6 FTIR ölçümleri

Kimyasal bağların, dalga boylarında veya spesifik frekansta kızılötesi enerjiyi absorblaması prensibiyle çalışan FTIR cihazı ile tüm numunelerin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amaçlanmıştır. Ölçümler Perkin Elmer marka, Spectrum One model FTIR (Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi) cihazı ile yapılmıştır. 650-4000 cm^{-1} aralığında belirlenen absorpsiyon değerleri ve literatürde bunlara karşılık gelen gruplar tespit edilerek, tüm numunelerin fonksiyonel grup dağılımları belirlenmiştir.

4.2.7. Elementel analiz

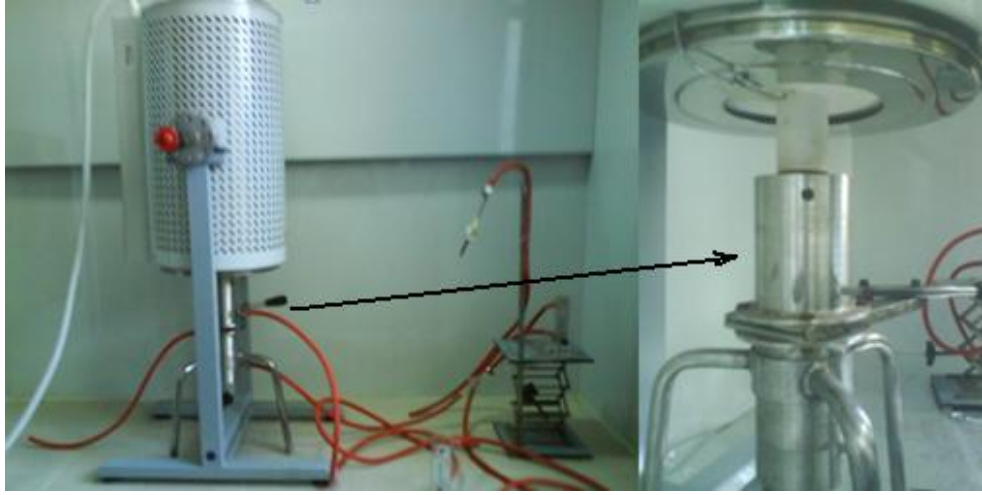
Tüm numunelerin elementel analizleri Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve Leco TruSpec® S modülü ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7). Karbon, hidrojen, azot, kükürt ve kuru temelde kül içerikleri toplamı 100'den çıkarılarak elementel oksijen içerikleri hesaplanmıştır.

4.2.8. Düşey boru fırında yanma deneyleri

Düşey boru fırın yanma deneyleri 600, 700, 800 ve 900 °C'lerde 4 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Kullanılan düşey boru fırın ile yanmış/yanmamış kalıntının fırının alt kısmında toplandığı aparat Şekil 4.8'de görülmektedir. Paslanmaz çelikten imal edilmiş olan boru fırının yanma bölgesi 15 cm olmak üzere 72 cm ve içerisindeki porselen yanma bölgesinin iç çapı 5 cm'dir. Alt kısımda görülen aparatın eni 15 cm ve yüksekliği 30 cm olup porselen boruya alt kısımdan oturmuş şekilde monte edilebilmektedir. Fırın ile toplama ünitesi arasında açılır kapanır kapak mekanizması olup, bu mekanizma ile yanmış/yanmamış kalıntılar aparat içerisinde toplanmaktadır. Yanma işleminin sadece boru fırın boyunca olması ve toplanmış olan kalıntının yüksek sıcaklığın etkisiyle yanmaya devam etmemesi için alt kısımdaki aparata dışarıdan oksijen girişini engellemek amacıyla, iç ortamı 2 mL/dk sabit azot akımı ile inert hale getirilmiştir. Boru fırın içerisinde kalma süresi oldukça kısa olduğundan yanma işlemi tam gerçekleşmemiş olup, elde edilen kalıntıların yanma özellikleri, ısı değerleri, elementel analizleri, SEM görüntüleri ve FTIR ölçümleri, orijinal numuneye uygulanan analizler ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.7 : Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve S modülü.



Şekil 4.8 : Düşey boru fırın ve alt aparatlı yanma sistemi.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE YORUMLANMASI

5.1 Numunelerin Kısa, Elementel ve Yapısal Analiz Sonuçları ile Isıl Değerleri

Orijinal fındık kabuğu numunesi ve her bir boyut fraksiyonuna ait kısa ve elementel analiz sonuçları ile ısı değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Orijinal numunelerin düşey boru fırında 600, 700, 800 ve 900 °C sıcaklıklarda yakılmasıyla elde edilen yanmış/yanmamış kalıntıların kısa ve elementel analiz sonuçları ile ısı değerleri ise Çizelge 5.2’de verilmiştir. Orijinal numunelerin kısa analiz sonuçlarına göre tane boyutu küçüldükçe uçucu madde yüzdesinin azalma eğiliminde olduğu kül yüzdesinin ise artma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Özellikle 0,5-1 mm boyut fraksiyonunda bu durum oldukça belirgindir. En düşük uçucu madde ve en yüksek kül içerikleri bu boyut fraksiyonunda belirlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre numunelerin tane boyutu küçüldükçe hidrojen içeriği azalma eğilimindeyken, azot ve kükürt içeriğinde ise artışlar saptanmıştır. Benzer şekilde, en düşük hidrojen ve oksijen içerikleri ile en yüksek azot ve kükürt içeriklerine 0,5-1 mm boyut fraksiyonunda rastlanmıştır. En düşük ısı değeri 3960 (cal/gr) ile 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki numuneye, en yüksek ısı değeri ise 4411 (cal/gr) ile 10 mm üstü tane boyutundaki numuneye aittir. İncelenen parametrelerde boyut fraksiyonuna bağlı olarak ortaya çıkan bu tür farklılıklar, başta mineral madde olmak üzere bazı bileşenlerin belirli fraksiyonlarda daha derişik halde bulunmasından kaynaklanabilmektedir.

Düşey boru fırın deneylerinden ele geçen kalıntılara uygulanan kısa analiz sonuçlarında orijinal numunelere oranla kül yüzdelerinde belirgin bir düşüş olmuştur. Bu durum, fındık kabuğunun mineral maddesinin sodyum ve potasyum açısından zengin olmasından kaynaklanmaktadır [15]. Söz konusu alkali bileşenler sıcaklık etkisi ile uçucu bileşenler oluşturarak uçucu kül şeklinde yakma sistemini terk ettiklerinden, ölçülen yatak külü oranının beklenen değerden daha az olmasına yol açmaktadırlar. Farklı sıcaklıklarda tane boyutu azaldıkça kül yüzdelerinde artış olduğu gözlenmiştir. Yine orijinal numunelere oranla sabit karbon yüzdelerinde de artış olduğu görülmektedir. Bu durum, numuneler düşey boru fırından geçerken

sıcaklığın etkisiyle birlikte içerdikleri uçucu maddelerin uzaklaşmasına bağlanabilir. Orijinal numunelere oranla uçucu madde yüzdelilerindeki düşüş de bu sonucu desteklemektedir. 900 °C’de yanmış olan düşey boru fırın numunesine ait nem içeriği, orijinal numunenin ve diğer sıcaklıklarda yanmış olan numunelerin nem içeriğine oranla daha düşük değerdedir. Numunelerin üst ısı değerlerinin orijinal numunelere göre daha yüksek değerlerde olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.2’de görülen sonuçlar, düşey boru fırında uygulanan sıcaklığa bağlı olarak analiz sonuçlarının nasıl değiştiğini ortaya koymaktadır.

Uygulanan termal işlemin fındık kabuğunun reaktivitesini artırması nedeniyle, ele geçen katının depolanması ve analiz edilmesi sırasında ortamdaki nemi tutmasına bağlı olarak orijinal numunenin nem içeriğinden bile daha yüksek nem içerikleri tespit edilmiştir.

Uçucu madde içerikleri beklendiği şekilde, incelenen tüm tane boyutu ve sıcaklıklar için orijinal numunenin uçucu madde içeriğinden daha düşük değerlerde bulunmuştur. Uygulanan termal işlemin biyokütlenin yapısında meydana getirdiği bozunmalara bağlı olarak uçucu madde içeriğinde azalmalar ortaya çıkmıştır. Ancak, uygulanan termal işlemin çok kısa süre boyunca gerçekleşmesi nedeniyle uçucu madde içeriklerinde meydana gelen azalmalar sınırlı kalmıştır.

Sabit karbon içeriklerinin incelenen tüm sıcaklıklar için her bir tane boyutunda artış gösterdiği belirlenmiştir. Uçucu maddenin uzaklaşmasına bağlı olarak relatif olarak sabit karbonun derişikleşmiş olması bu artışa yol açmıştır.

Düşey boru fırın deneylerinden ele geçen kalıntıların kül içerikleri geniş bir aralıkta değişmektedir. Tane boyutunun küçülmesine paralel olacak şekilde kül içeriklerinde artış meydana gelmiştir. Organik kısmın parçalanması ve yanmaya başlaması neticesinde geriye kalan kalıntıda mineral madde zenginleştüğinden kül içeriklerinde artış meydana gelmiştir. Benzer şekilde azot içeriklerinin de tane boyutunun küçülmesi sonucunda arttığı görülmektedir.

600 °C’de tespit edilmiş olan % 36,44 değerindeki karbon içeriğinin istisna tutulması durumunda, karbon içeriklerinin dar bir aralıkta değiştiği görülmektedir. Uçucu maddenin uzaklaşmaya başlamasıyla birlikte karbon içeriğinin artması yönünde bir eğilim beklenmektedir. 700°C’de ana numune için tespit edilmiş olan % 59,63’e varan karbon içeriği bunun bir göstergesidir. Sıcaklığın artması veya tane boyutunun

Çizelge 5.1 : Orijinal numunelerin kısa ve elementel analiz sonuçları ile ısı değerleri.

Orijinal numuneler		Kısa analiz (%)				Elementel analiz (%)					Üst ısı değer (cal/g)
		Nem	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül	C	H	N	O	S	
Tanecik boyutu (mm)	Ana numune	8,80	74,50	14,70	2,00	49,07	6,04	0,49	42,37	0,03	4306
	+10	12,50	70,75	13,00	3,75	50,32	6,15	0,50	39,28	n/a	4411
	10-5	12,75	73,50	10,75	5,50	49,96	6,11	0,56	37,85	0,02	4347
	5-2	12,00	73,00	10,50	4,50	50,29	6,15	0,55	38,51	n/a	4302
	2-1	11,50	69,75	16,25	2,50	49,72	6,10	0,97	40,65	0,06	4348
	1-0,5	8,75	67,50	13,25	9,25	49,37	5,86	1,47	33,95	0,10	4250
	0,5-0,25	11,75	69,50	15,00	6,25	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	3960

Çizelge 5.2 : Düşey boru fırın yanma numunelerinin kısa ve elementel analiz sonuçları ile ısı değerleri.

900 °C Düşey boru fırın		Kısa analiz (%)				Elementel analiz (%)					Üst ısııl değer (cal/g)
		Nem	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül	C	H	N	O	S	
Tanecik boyutu (mm)	Ana numune	9,81	70,52	19,07	0,60	50,32	5,95	0,61	42,52	0	4408
	+10	10,39	69,72	19,74	0,15	50,00	6,16	0,54	43,15	0	4404
	10-5	8,75	70,00	19,50	1,75	50,63	5,99	0,56	41,06	0,01	4413
	5-2	11,28	67,11	20,72	0,89	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	4402
	2-1	10,90	67,57	19,98	1,55	50,84	5,99	0,97	40,62	0,03	4434
	1-0,5	7,26	64,74	23,84	4,16	50,21	5,62	1,23	38,66	0,12	4404
	0,5-0,25	8,26	67,50	16,61	7,63	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	3720

800 °C Düşey boru fırın		Kısa analiz (%)				Elementel analiz (%)					Üst ısııl değer (cal/g)
		Nem	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül	C	H	N	O	S	
Tanecik boyutu (mm)	Ana numune	11,45	69,18	18,63	0,74	50,40	6,16	0,50	42,19	0,01	4371
	+10	10,39	68,30	21,31	n/a	47,05	5,81	0,60	46,54	0	4385
	10-5	10,39	68,15	21,14	0,32	49,74	6,13	0,45	43,36	0	4418
	5-2	11,46	67,50	19,31	1,73	50,35	6,15	0,48	41,29	0	4381
	2-1	10,17	67,57	18,34	3,92	50,86	6,13	0,81	38,22	0,06	4446
	1-0,5	9,51	67,06	21,88	1,55	51,92	5,92	1,26	39,27	0,08	4404
	0,5-0,25	8,75	63,37	17,18	10,7	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	4019
700 °C Düşey boru fırın		Kısa analiz (%)				Elementel analiz (%)					Üst ısııl değer (cal/g)
		Nem	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül	C	H	N	O	S	
Tanecik boyutu (mm)	Ana numune	10,73	67,60	20,33	1,34	59,63	7,38	0,52	31,13	0	4346
	+10	10,5	70,75	17,5	1,25	49,07	5,94	0,43	43,31	0	4410
	10-5	9,61	70,36	19,11	0,92	50,87	6,15	0,43	41,63	0	4415
	5-2	10,84	67,76	20,87	0,53	50,85	6,17	0,55	41,89	0,01	4401
	2-1	9,93	67,89	20,32	1,86	51,00	6,14	0,84	40,16	0	4386
	1-0,5	7,82	68,18	18,63	5,37	49,70	5,88	1,40	37,56	0,09	4318
	0,5-0,25	7,95	64,09	16,58	11,38	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	4090
600 °C Düşey boru fırın		Kısa analiz (%)				Elementel analiz (%)					Üst ısııl değer (cal/g)
		Nem	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül	C	H	N	O	S	
Tanecik boyutu (mm)	Ana numune	11,06	66,56	20,93	1,45	49,61	6,07	0,39	42,48	0	4378
	+10	10,36	69,12	20,26	0,26	49,67	6,11	0,61	43,35	0	4368
	10-5	10,29	70,63	18,96	0,12	36,44	4,42	0,41	58,61	0	4372
	5-2	10,20	68,80	20,36	0,64	50,16	6,20	0,48	42,52	0	4353
	2-1	11,10	65,99	20,81	2,1	49,15	6,09	0,83	41,78	0,05	4297
	1-0,5	10,67	64,43	19,43	5,47	48,62	5,83	1,58	38,50	0	4253
	0,5-0,25	7,33	70,09	16,02	6,56	45,51	5,31	1,38	41,15	0,09	4216

küçülmesine bağılı olarak yanma etkisinin daha ağır basmaya başlaması sonucunda karbon içerikleri yeniden azalma eğilimine girmiştir.

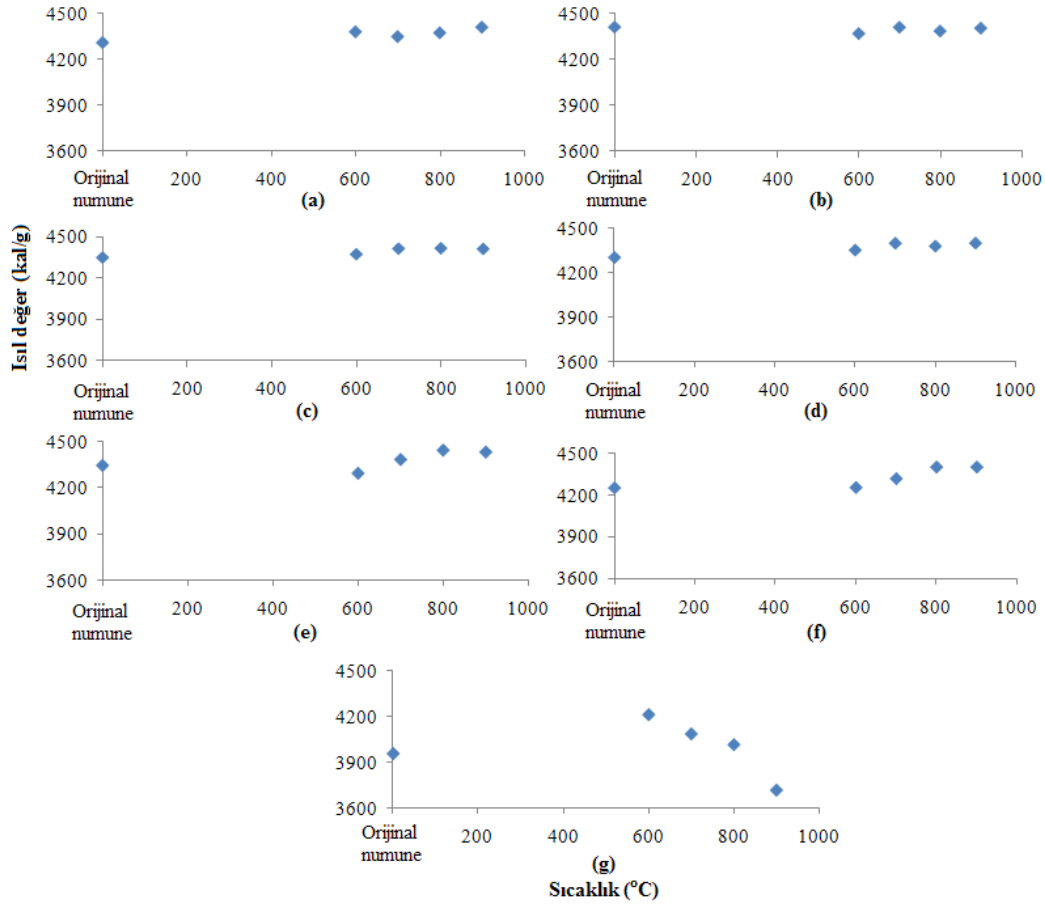
Hidrojen içeriklerinde çok önemli bir değişim gözlenmemiştir. Ancak, belirli bir sıcaklıkta gerçekleştirilen düşey boru fırın testlerinde en düşük hidrojen içerikleri en küçük tane boyutları için belirlenmiştir. Hidrojen içeriklerinde meydana gelen azalma, özellikle piroliz proseslerinde uygulanan işlemin şiddetinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada numunenin sıcak ortam ile temasının çok kısa sürdüğü dikkate alındığında, hidrojen içeriklerinde meydana gelen azalmanın sınırlı kalmasının mantıklı olduğu söylenebilir.

Tane boyutunun küçülmesine bağılı olarak yüzey alanının genişlemesi, yanma verimini artırmaktadır ve bunun sonucunda ısı değerinde azalmalar ortaya çıkmaktadır. Isı değeri en düşük olan numunelerin en küçük tane boyutunda oldukları görülmektedir.

Orijinal numunenin ve düşey boru fırında farklı sıcaklıklarda yakılarak elde edilen yanmış/yanmamış kalıntıların üst ısı değerleri Şekil 5.1’de görülmektedir. Sonuçlara göre tüm tane boyutlarında boru fırın sıcaklığı artışıyla birlikte ısı değerlerinde artış gözlenmektedir. Yalnızca en düşük tane boyutu olan 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığında sıcaklık artışıyla birlikte ısı değerlerinde düşüş olduğu gözlenmiştir. Bu durum, ısı değere önemli bir katkısı bulunmayan uçucu maddelerin yapıdan uzaklaşmasının iri tane boyutlarında daha baskın olduğunu ve önemli oranda bir yanma meydana gelmediğini göstermektedir. En küçük tane boyutunda ise, artan yüzey alanına bağılı olarak yanmanın daha belirgin bir hal alması nedeniyle ısı değerinde azalma meydana gelmektedir. En yüksek ısı değeri 4450 cal/g ile 800 °C’de 2-1 mm tane boyutu aralığındayken en düşük ısı değeri 3720 cal/g ile 900 °C’de 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığına aittir.

Orijinal numunelerin yapısal analiz sonuçları Çizelge 5.3’de verilmiştir. Sonuçlara göre tane boyutu küçüldükçe ekstraktif madde içeriğinin de arttığı gözlenmiştir. En düşük ekstraktif madde içeriği %3,67 ile +10 mm tane boyutuna aitken, en yüksek ekstraktif madde içeriği %19,33 ile 1-0,5 mm tane boyutu aralığına aittir. En yüksek ekstraktif madde içeriğinin tespit edildiği tane boyutunun kül açısından da en zengin tane boyutu olması, ekstraktif madde içerisinde inorganiklerin önemli bir yer tuttuğunu göstermektedir. Holoselüloz ve alfa selüloz içeriklerinin de tane boyutuyla

birlikte azaldığı söylenebilmektedir. Bu durum, mineral maddenin relatif olarak zenginleşmesinden kaynaklanabilir.



Şekil 5.1 : Numunelerin ısı değerlerinin uygulanan sıcaklığa göre değişimi (a. orijinal ana numune, b. +10 mm, c. 10-5 mm, d. 5-2 mm, e. 2-1 mm, f. 1-0.5 mm, g. 0,5-0,25 mm).

En yüksek holoselüloz ve alfa selüloz içeriği %65 ve %45 oranlarında olup ana numuneye aitken, en düşük holoselüloz ve alfa selüloz içeriği %43 ve %16 ile 1-0,5 mm tane boyutu aralığında görülmüştür. Numunelerin lignin içeriklerinde ise tane boyutundaki azalmaya zıt bir şekilde artış davranımı olduğu söylenebilmektedir.

Çizelge 5.3 : Orijinal numunenin yapısal analiz sonuçları

Orijinal numuneler		Yapısal analiz (%)			
		Ekstraktifler	Holoselüloz	Alfa selüloz	Lignin
Tanecik boyutu (mm)	Ana numune	4,06	64,97	44,29	30,98
	+10	3,67	63,69	27,71	32,64
	10-5	6,50	62,10	45,54	31,40
	5-2	7,98	61,91	43,20	30,71
	2-1	10,93	54,43	35,09	34,64
	1-0,5	19,33	43,40	16,23	37,27
	0,5-0,25	12,44	51,50	26,00	36,06

5.1.1 Yapısal bileşenlerin elementel analizi ve ısı değerleri

Orijinal numunenin yapısal bileşenlerinin elementel analiz ve ısı değer sonuçları Çizelge 5.4-5.7’de görülmektedir. Numunelerin karbonca zenginliği lignin, ekstrakte edilmiş numune, holoselüloz ve alfa selüloz şeklinde sıralanmaktadır. Tüm bileşenlerde tane boyutunun azalmasıyla birlikte karbon içeriğinde belirgin bir azalma olduğu görülmektedir. Bu duruma uymayan tek durum en küçük tane boyutu olan 0,5-0,25 mm aralığındaki ligninin karbon içeriğinin diğer tane boyutlarına oranla yüksek oluşudur. Numunelerin hidrojen içeriğinde bileşenler arasında farklılık görünmese de tane boyutunun azalmasıyla hidrojen içeriğinde de az miktarda azalmalar söz konusudur. Numunelerin azot içeriği de tane boyutuyla ters orantılı bir şekilde artmaktadır. Lignin fraksiyonlarında %1-3 arası değerler görülürken, bu oran diğer bileşenlerin fraksiyonlarında %1 değerinin altında seyretmiştir. Tüm bileşenlerde oksijen içeriğinin tane boyutunun azalmasıyla birlikte arttığı söylenebilmektedir. Kükürt içeriği sadece lignin bileşenin de %1 değeri civarında olup, diğer bileşenlerde ihmal edilebilir düzeydedir. Isıl değerlerinde bileşenler arasında bir farklılık gözlenemezken, tane boyutunun azalmasıyla ısı değerlerinin azalma eğiliminde olduğu sonucuna varılabilmektedir.

Çizelge 5.4 : Ekstrakte edilmiş numunelerin elementel analizi ve ısı değerleri.

Ekstrakte edilmiş numuneler		Elementel analiz (%)					Üst ısı değer (cal/g)
		C	H	N	O	S	
Tanecik boyutu (mm)	Ana numune	51,11	6,15	0,54	42,197	0,003	4386
	+10	50,45	5,55	0,69	43,31	0	4399
	10-5	50,79	5,96	0,73	42,50	0,02	4387
	5-2	49,97	5,93	0,67	43,43	0	4351
	2-1	48,46	5,68	1,18	44,62	0,06	3963
	1-0,5	46,61	5,60	1,57	46,13	0,09	3789
	0,5-0,25	45,05	5,42	1,64	47,79	0,10	3883

Çizelge 5.5 : Holoselüloz numunelerinin elementel analizi ve ısı değerleri.

Holoselüloz		Elementel analiz (%)					Üst ısı değer (cal/g)
		C	H	N	O	S	
Tanecik boyutu (mm)	Ana numune	48,2	5,94	0,38	45,48	0	4320
	+10	49,25	5,65	0,41	44,69	0	4289
	10-5	49,08	6,11	0,42	44,39	0	4316
	5-2	48,36	5,73	0,39	45,52	0	4139
	2-1	44,75	5,53	0,59	49,13	0	4255
	1-0,5	45,17	5,75	1,17	47,87	0,04	4233
	0,5-0,25	39,31	5,41	1,22	54,01	0,05	4102

Çizelge 5.6 : Alfa selüloz numunelerinin elementel analizi.

Alfa selüloz		Elementel analiz (%)				
		C	H	N	O	S
Tanecik boyutu (mm)	Ana numune	46,75	6,20	0,38	46,67	0
	+10	46,79	5,95	0,54	46,72	0
	10-5	47,97	6,13	0,41	45,49	0
	5-2	47,16	6,06	0,39	46,39	0
	2-1	46,09	5,77	0,48	47,66	0
	1-0,5	43,65	5,85	0,48	50,02	0
	0,5-0,25	39,73	5,47	0,37	54,43	0

Çizelge 5.7 : Lignin numunelerinin elementel analizi ve ısı değerleri

Lignin		Elementel analiz (%)					Üst ısı değer (cal/g)
		C	H	N	O	S	
Tanecik boyutu (mm)	Ana numune	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
	+10	57,11	4,59	1,32	35,58	1,40	4305
	10-5	57,78	4,43	1,54	35,13	1,12	4382
	5-2	45,48	4,27	2,59	46,24	1,42	4425
	2-1	52,02	4,10	2,40	40,06	1,42	4345
	1-0,5	50,62	4,27	3,01	40,98	1,12	4204
	0,5-0,25	59,29	4,99	1,25	n/a	n/a	4307

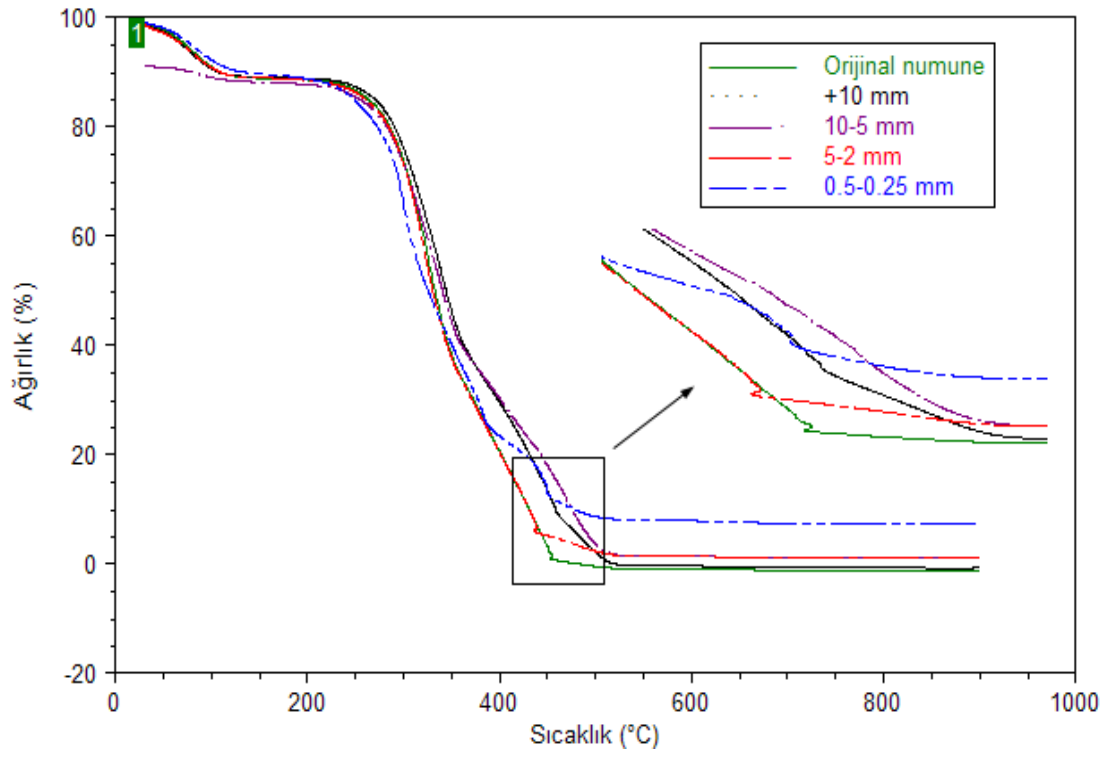
5.2 Numunelerin Yanma Sonuçları

Bu bölümde orijinal numunenin, boyut fraksiyonlarının ve yapısal bileşenlerin ve düşey boru fırında farklı sıcaklıklarda elde edilen yanmış/yanmamış kalıntıların yanma analizlerinin sonuçları verilmiş, elde edilen sonuçlara tane boyutunun ve sıcaklık artışının etkileri karşılaştırmalı olarak detaylarıyla irdelenmiştir.

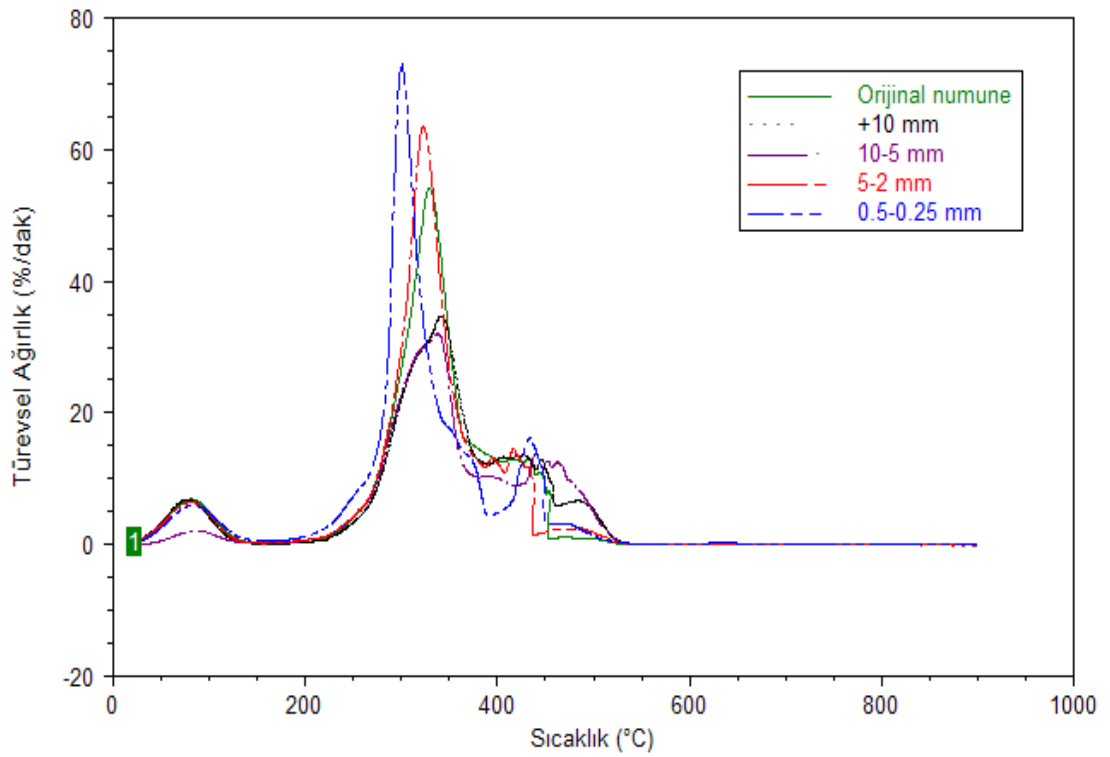
5.2.1 Orijinal numunelerin yanma sonuçları

Orijinal ana numune, +10 mm, 10-5 mm, 5-2 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunelerin kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.2-Şekil 5.5’de, bu eğrilerden belirlenen tutuşma sıcaklıkları ve yanma özellikleri sırasıyla Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9’da verilmiştir.

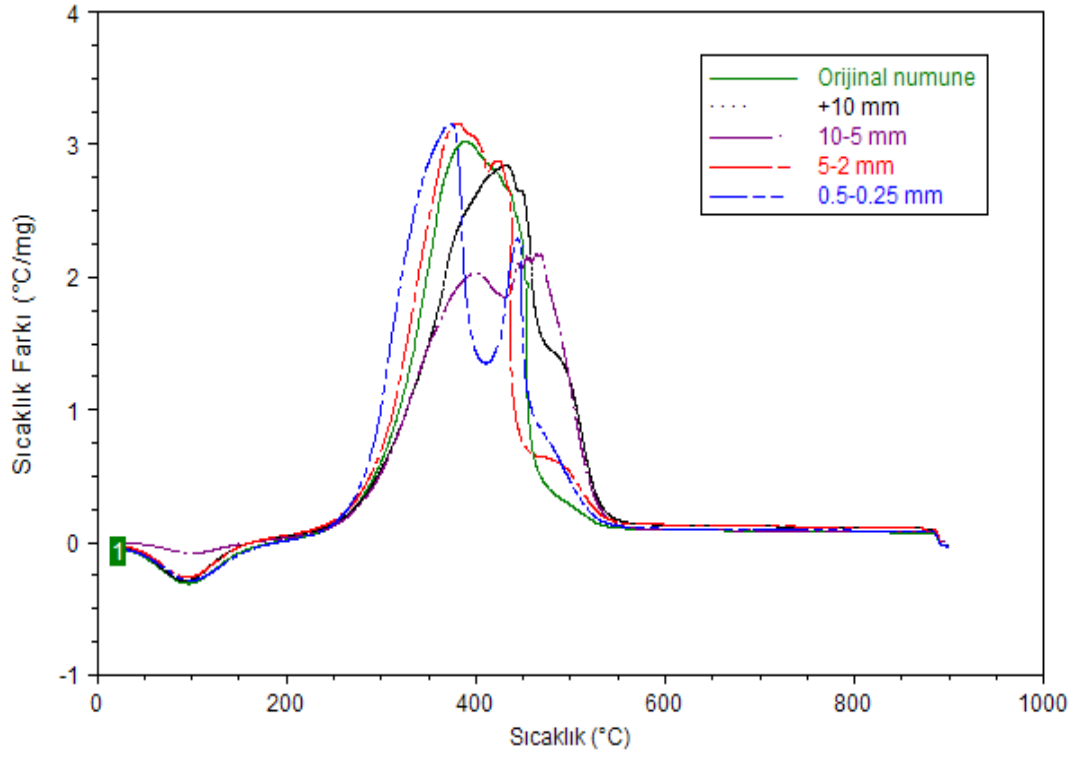
Orijinal numunelerin kuru hava ortamında yakılması sürecinde sıcaklığın yükselmesiyle önce nem çıkışı ve yüzeyde tutulan gazların desorpsiyonu, daha sonra ise kararsız yapıların bozunması meydana gelmiş olup 250°C’ye kadar meydana gelen kütle kayıpları bu şekilde açıklanabilir. TG eğrisinde nem ile uçucu madde çıkışlarının ve yanma prosesinin neden olduğu ağırlık azalması (Şekil 5.2), DTG eğrisinde sıcaklığa bağlı olarak bu süreçlerin neden olduğu ağırlık kayıp hızlarındaki



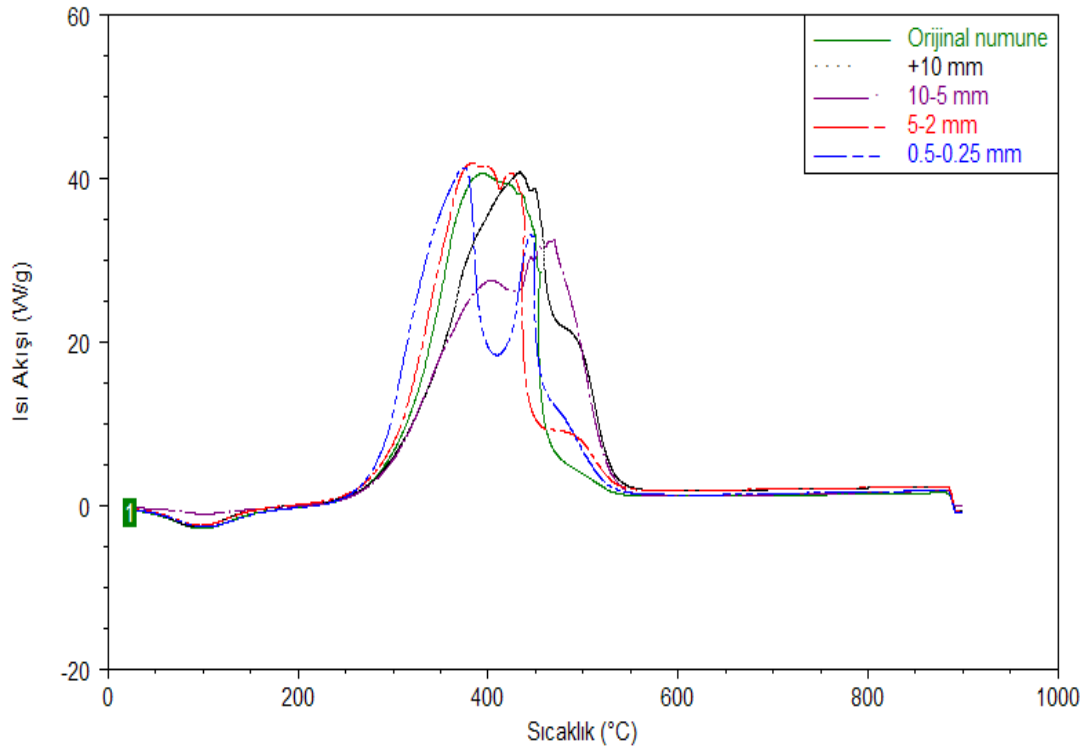
Şekil 5.2 : Orijinal numunelerin TG eğrileri.



Şekil 5.3 : Orijinal numunelerin DTG eğrileri.



Şekil 5.4 : Orijinal numunelerin DTA eğrileri.



Şekil 5.5 : Orijinal numunelerin DSC eğrileri.

değişim (Şekil 5.3), DTA eğrisinde nem çıkışına ait endotermik pikler ile yanma prosesine ait ekzotermik pikler (Şekil 5.4), DSC eğrisinde de bu sıcaklık aralığında ortam ile numune arasındaki ısı alışverişi görülmektedir (Şekil 5.5).

Tüm numunelerde sıcaklık yaklaşık 250 °C'yi geçinceye kadar bir farklılık gözlenememiştir.

Orijinal ana numunede sıcaklığın yükselmesiyle birlikte çıkan uçucu madde başlangıç ağırlığının %18'inin kaybedildiği 280 °C'de tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta, 54,13 %/dk maksimum yanma hızına 330 °C sıcaklıkta ulaşmaktadır.

Uçucu madde yanması ve yarıkok yanması eşzamanlı olarak gerçekleşmekte ve uçucu madde ve yarıkok yanmasına ait DTA eğrisindeki (Şekil 5.4) ekzoterm pikler birbiriyle çakışmış durumdadır. Aynı eğilim DSC, TG, DTG eğrilerinde de görülmektedir. Yarıkokun yanması ile birlikte heterojen katı gaz tepkimeleri gerçekleşmekte ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim DTG eğrisinde görülmektedir (Şekil 5.3). Yanma 500 °C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimi yaklaşık %81,84 olarak gerçekleşmektedir.

+10 mm tane boyutlu orijinal numunede nem çıkışından sonra sıcaklığın yükselmesiyle birlikte uçucu madde çıkışı başlamakta ve uçucu madde, başlangıç ağırlığının %15'inin kaybedildiği 272 °C'de tutuşarak homojen gaz fazında yanmaktadır. Uçucu maddenin yanabilen bileşenleri tutuşmanın ardından hızlı bir şekilde yanmakta ve 34,65 %/dk maksimum yanma hızına 342 °C sıcaklığında ulaşmaktadır. Uçucu madde yanması ve yarıkok yanması burada da eşzamanlı olarak gerçekleşmektedir. Yanma 500 °C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimi % 84,74 olarak gerçekleşmektedir.

10-5 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunede nem çıkışından sonra sıcaklığın yükselmesiyle birlikte uçucu madde çıkışı başlamakta ve uçucu madde, başlangıç ağırlığının %17'sinin kaybedildiği 271 °C'de tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta ve 32,03 %/dk maksimum yanma hızına 339 °C sıcaklığında ulaşmaktadır. Uçucu madde yanması daha yavaş gerçekleşmekte ve 450 °C'de ekzoterm pikin iki kısma ayrılarak yarıkok yanmasının gerçekleştiği görülmektedir. Aynı eğilim DSC, TG ve DTG eğrilerinde de görülmektedir. Yarıkokun yanması ile birlikte heterojen katı gaz tepkimeleri gerçekleşmektedir. Yarıkok yanması uçucu maddenin yanmasından daha yavaş gerçekleşmekte ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim DTG

eğrisinde görülmektedir (Şekil 5.3). Yarıkokun yanması 500 °C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimi % 81,20 olarak gerçekleşmektedir.

5-2 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunelerde de nem çıkışından sonra sıcaklığın yükselmesiyle birlikte uçucu madde çıkışı başlamakta ve uçucu madde, başlangıç ağırlığının sırasıyla %18,6'sının ve %20'sinin kaybedildiği 280 °C ve 273 °C'de tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta, 5-2 mm olan 63,55 %/dk maksimum yanma hızına 324 °C sıcaklığında ulaşırken 0,5-0,25 mm olan 72,93 %/dk maksimum yanma hızına 301 °C'de ulaşmaktadır. Uçucu madde yanması her ikisinde de daha yavaş gerçekleşmekte ve 420 °C'de ekzoterm piklerinin iki kısma ayrıldığı görülmektedir. Ayrıca yarıkok yanmasının uçucu maddenin yanmasından daha yavaş gerçekleşmekte olduğu ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim DTG eğrisinde görülmektedir (Şekil 5.3). Yarıkokun yanması 500 °C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimi sırasıyla % 79,70 ve 71,82 olarak gerçekleşmektedir. Çizelge 5.8'deki veriler orijinal numune ve onun farklı boyut fraksiyonlarına ait tutuşma sıcaklıkların dar bir aralıkta değiştiğini göstermektedir.

Çizelge 5.8 : Orijinal numunelerin tutuşma sıcaklıkları.

Orijinal numuneler	Tutuşma sıcaklığı (°C)
Orijinal ana numune	280
+ 10 mm	272
10 – 5 mm	271
5 – 2 mm	280
0.5-0.25 mm	273

Çizelge 5.9 : Orijinal numunelerin yanma özellikleri.

Orijinal numuneler	Yanma Süresi (dk)	Yanma süresi (dk) (kuru baz)	Yanma Verimi (%)	dm/dt (max) (%/dk)	T _{max} (°C)
Orijinal ana numune	4,43	11,08	81,84	54,13	330
+ 10 mm	6,79	13,27	84,74	34,65	342
10 – 5 mm	6,77	13,25	81,20	32,03	339
5 – 2 mm	6,34	12,98	79,70	63,55	324
0,5 – 0,25 mm	6,38	12,84	71,82	72,93	301

Çizelge 5.9'da en yüksek yanma hızının 72,93 %/dk değeri ile en ince tane boyutlu fraksiyona ait olduğu görülmektedir. Tane boyutunun küçülmesi ile reaktivite giderek arttığından dm/dt (max) değerleri de önemli ölçüde yükselmiştir. Ayrıca, en

yüksek yanma hızlarının gözlemlendiği sıcaklıklar (T_{max}) artan reaktiviteye bağlı olarak daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Düşük tane boyutlarında yanma verimlerinin düşük çıkmasının nedeni, bu tane boyutlarının mineral maddece zengin olması nedeniyle yanabilen kısmın göreceli olarak azlığından kaynaklanmıştır.

5.2.2 Orijinal numunenin yapısal bileşenlerinin yanma sonuçları

Bu bölümde orijinal numunelerin yapısal bileşenleri olan ekstrakte edilmiş numuneler, holoselüloz, alfa selüloz ve lignin bileşenlerinin yanma sonuçları verilmiş ve incelenmiştir. Ayrıca orijinal numune ve yapısal bileşenlerinin yanma sonuçları tane boyutuna göre sınıflandırılarak karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir.

5.2.2.1 Ekstrakte edilmiş numunelerin yanma sonuçları

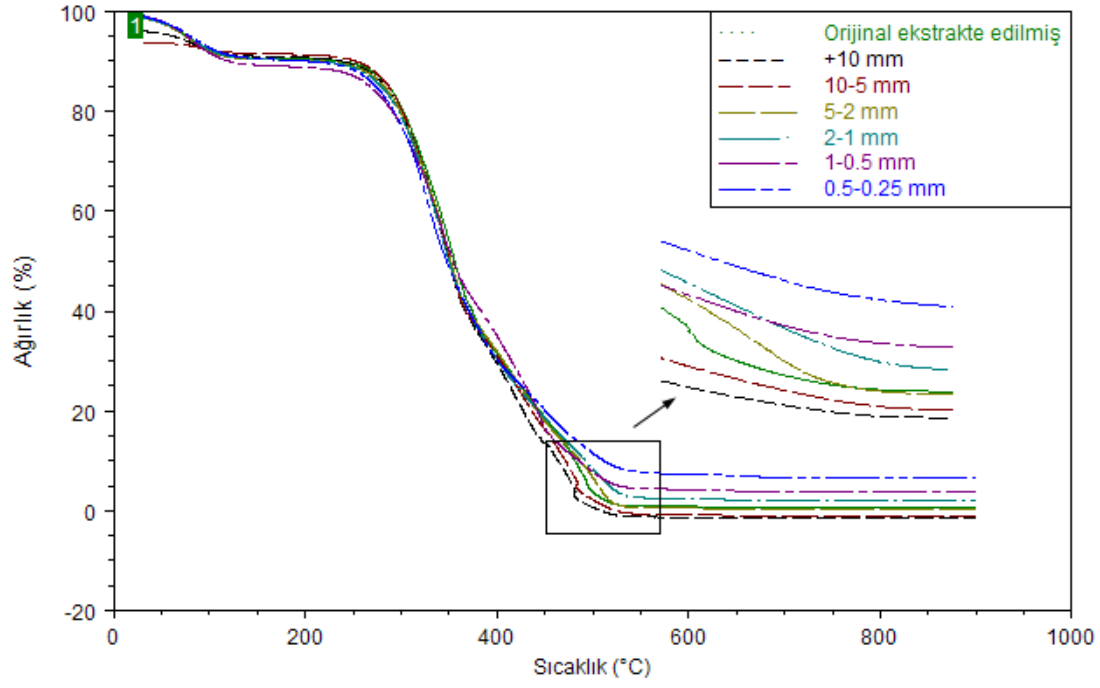
Orijinal ana numune, +10 mm, 10-5 mm, 5-2 mm 2-1 mm, 1-0,5 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunelerin ekstrakte edilmesiyle elde edilen numunelerin, kuru hava atmosferinde yakılmasına ait TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.6-Şekil 5.9'da, bu eğrilerden belirlenen numunelerin tutuşma sıcaklıkları ve yanma özellikleri ise sırasıyla Çizelge 5.10 ve Çizelge 5.11'da verilmiştir.

Numunelerin kuru hava ortamında yakılması sürecinde sıcaklığın yükselmesiyle birlikte yanma öncesindeki ağırlık azalışları ortam sıcaklığından 275 °C'ye kadar devam etmektedir. TG eğrisinde nem ile uçucu madde çıkışlarının ve yanma prosesinin neden olduğu ağırlık azalması (Şekil 5.6), DTG eğrisinde sıcaklığa bağlı olarak bu süreçlerin neden olduğu ağırlık kayıp hızlarındaki değişim (Şekil 5.7), DTA eğrisinde nem çıkışına ait endotermik pikler ile yanma prosesine ait ekzotermik pikler (Şekil 5.8), DSC eğrisinde de bu sıcaklık aralığında ortam ile numune arasındaki ısı alışverişi görülmektedir (Şekil 5.9).

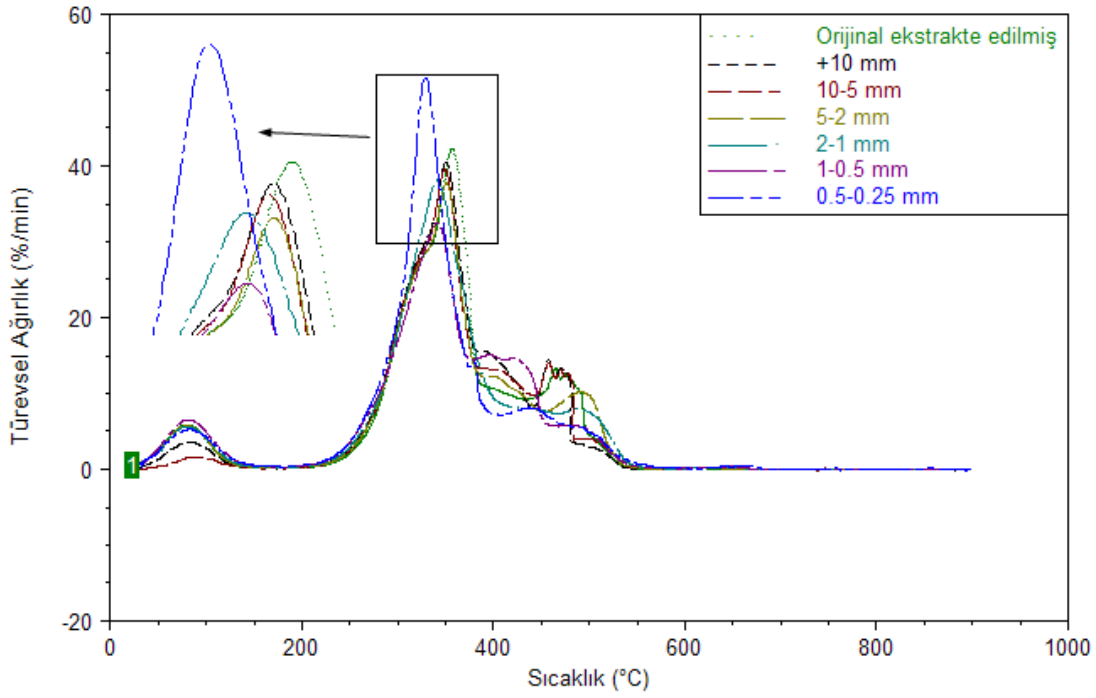
Orijinal ekstrakte edilmiş numunede sıcaklığın yükselmesiyle birlikte çıkan uçucu madde başlangıç ağırlığının %12'sinin kaybedildiği 269 °C'de tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta, 42,21 %/dk maksimum yanma hızına 357 °C sıcaklıkta ulaşmaktadır.

+10 mm, 10-5 mm, 5-2 mm tane boyutları da, benzer şekilde uçucu madde çıkışı sonrası sırasıyla ağırlıklarının %12, %10, %13 oranlarında kaybettikleri 266 °C, 257 °C ve 270 °C sıcaklıklarda tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta, 40,49 %/dk,

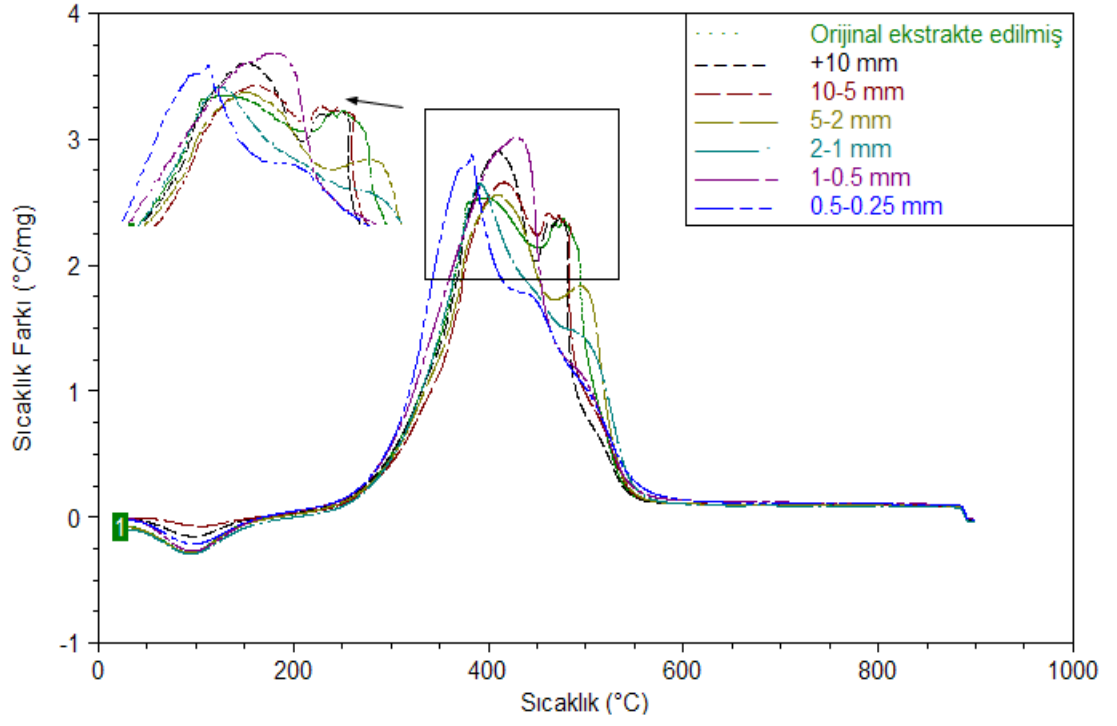
39,55 %/dk, 37,73 %/dk maksimum yanma hızlarına 350 °C, 349 °C, 350 °C sıcaklıklarda ulaşmaktadırlar.



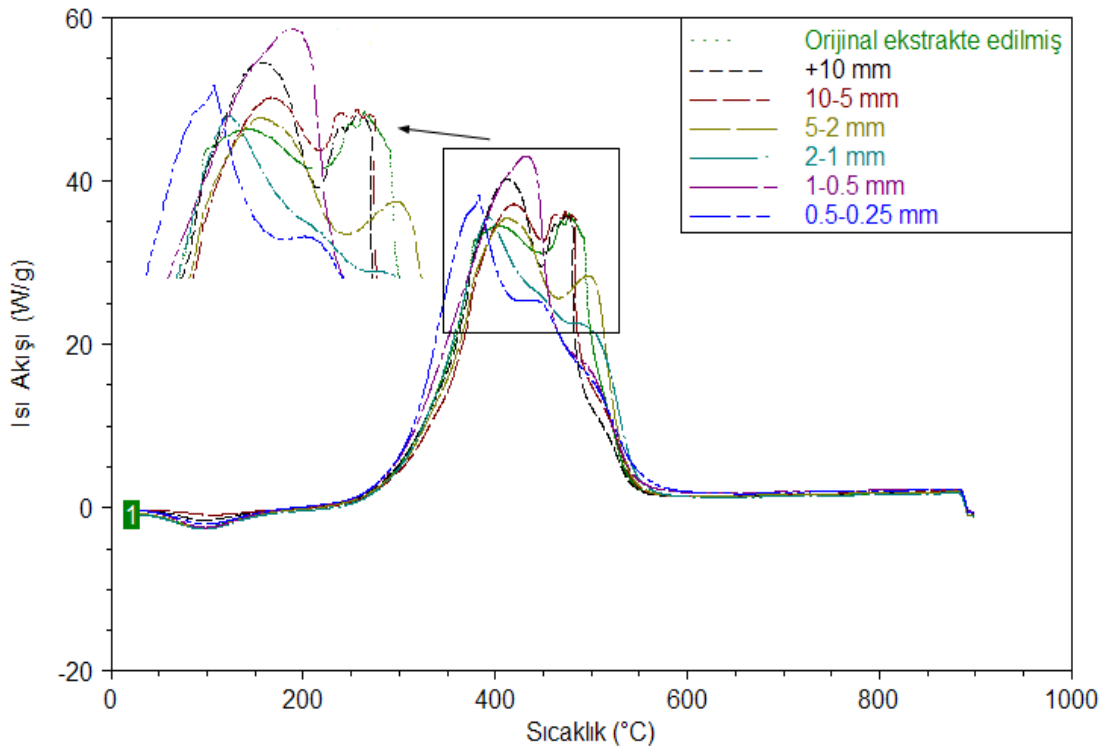
Şekil 5.6 : Ekstrakte edilmiş numunelerin TG eğrileri.



Şekil 5.7 : Ekstrakte edilmiş numunelerin DTG eğrileri.



Şekil 5.8 : Ekstrakte edilmiş numunelerin DTA eğrileri.



Şekil 5.9 : Ekstrakte edilmiş numunelerin DSC eğrileri.

Bahsedilen tane boyutlarında uçucu madde yanmaları daha yavaş gerçekleşmekte ve ekzoterm pikler iki kısma ayrılarak yarıkok yanmalarının gerçekleştiği görülmektedir. Aynı eğilim DSC, TG ve DTG eğrilerinde de görülmektedir. Yarıkokun yanması ile birlikte heterojen katı gaz tepkimeleri gerçekleşmektedir. Yarıkok yanması uçucu maddenin yanmasından daha yavaş gerçekleşmekte ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim DTG eğrisinde görülmektedir (Şekil 5.7). Yarıkok yanmaları 550 °C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimleri orijinal ekstrakte edilmiş numune için % 87,04 olarak gerçekleşirken, +10 mm, 10-5 mm, 5-2 mm tane boyutları için sırasıyla %87,95, %89,70, %86,56 olarak gerçekleşmiştir.

2-1 mm, 1-0.5 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki numunelerde sıcaklığın yükselmesiyle birlikte çıkan uçucu madde başlangıç ağırlıklarının sırasıyla %15, %16 ve %17'sinin kaybedildiği 281 °C, 276 °C, 282 °C sıcaklıklarda tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta, 38,12 %/dk, 32,48 %/dk, 51,64 %/dk maksimum yanma hızlarına 341 °C, 342 °C, 329 °C sıcaklıklarda ulaşmaktadırlar.

Bahsedilen tane boyutlarında uçucu madde yanması ve yarıkok yanması eşzamanlı olarak gerçekleşmekte ve uçucu madde ve yarıkok yanmasına ait DTA eğrisindeki (Şekil 5.8) ekzoterm pikler birbiriyle kaynaşmış durumdadır. Aynı eğilim DSC, TG, DTG eğrilerinde de görülmektedir. Yarıkokun yanması ile birlikte heterojen katı gaz tepkimeleri gerçekleşmekte ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim DTG eğrisinde görülmektedir (Şekil 5.7). Yanma 550 °C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimleri yaklaşık %82,11, %79,02, %75,80 olarak gerçekleşmektedir.

Çizelge 5.10 : Ekstrakte edilmiş numunelerin tutuşma sıcaklıkları.

Ekstrakte edilmiş numuneler	Tutuşma sıcaklığı (°C)
Orijinal ekstrakte edilmiş numune	269
+ 10 mm	266
10 – 5 mm	257
5 – 2 mm	270
2 – 1 mm	281
1 – 0,5 mm	276
0,5 – 0,25 mm	282

Çizelge 5.11 : Ekstrakte edilmiş numunelerin yanma özellikleri.

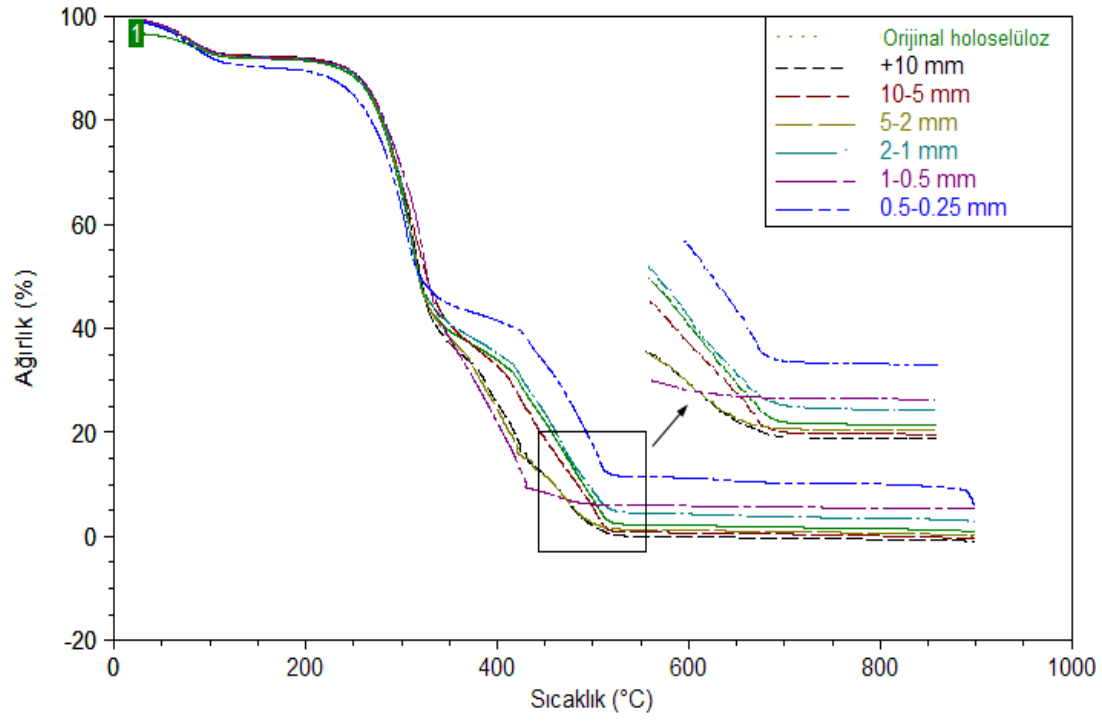
Ekstrakte edilmiş numuneler	Yanma Süresi (dk)	Yanma süresi (dk) (kuru baz)	Yanma Verimi (%)	dm/dt (max) (%/dk)	T _{max} (°C)
Orijinal ekstrakte	6,81	13,24	87,04	42,21	357
+ 10 mm	6,83	13,19	87,95	40,49	350
10 – 5 mm	7,10	13,26	89,70	39,55	349
5 – 2 mm	7,08	13,51	86,56	37,73	350
2 – 1 mm	7,17	13,87	82,11	38,12	341
1 – 0,5 mm	7,06	13,63	79,02	32,48	342
0,5 – 0,25 mm	8,01	14,70	75,80	51,64	329

Çizelge 5.11'deki sonuçlar Çizelge 5.9'daki sonuçlar ile karşılaştırıldığında, ekstraktif maddenin uzaklaştırılması sonucunda genel olarak dm/dt (max) değerlerinin azaldığı ve T_{max} sıcaklıklarının yükseldiği görülmektedir. Ekstraktif madde içerisinde yer alan ve biyokütlenin termal reaktivitesine olumlu katkı yapan bir takım bileşenlerin ekstrakte edilerek yapıdan uzaklaştırılmış olması termal reaktivitede azalmaya yol açmıştır. Mineral madde içeriğinin bir bölümü de ekstraksiyon sonucunda yapıdan alınabildiği için organik kısım göreceli olarak derişikleştğinden yanma verimlerinde artış gözlenmiştir.

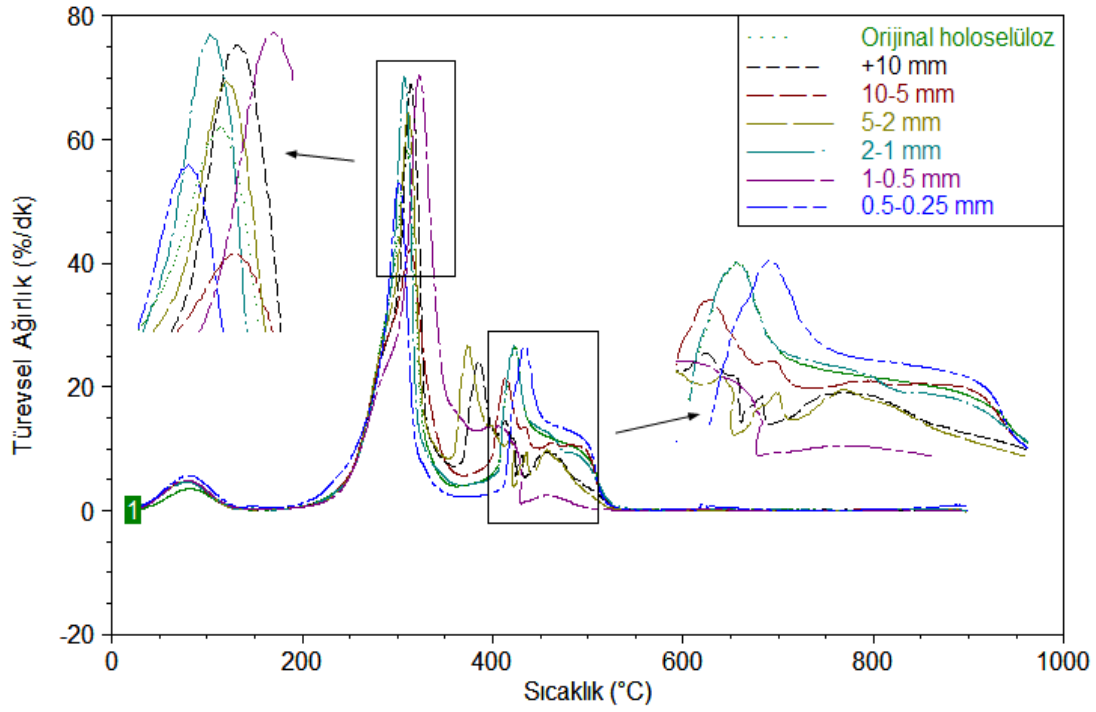
5.2.2.2 Holoselüloz numunelerinin yanma sonuçları

Orijinal ana numune, +10 mm, 10-5 mm, 5-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunelerin yapısal bileşeni olan holoselülozun, kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.10-Şekil 5.13'de, bu eğrilerden belirlenen numunelerin tutuşma sıcaklıkları ve yanma özellikleri sırasıyla Çizelge 5.12 ve Çizelge 5.13'da verilmiştir.

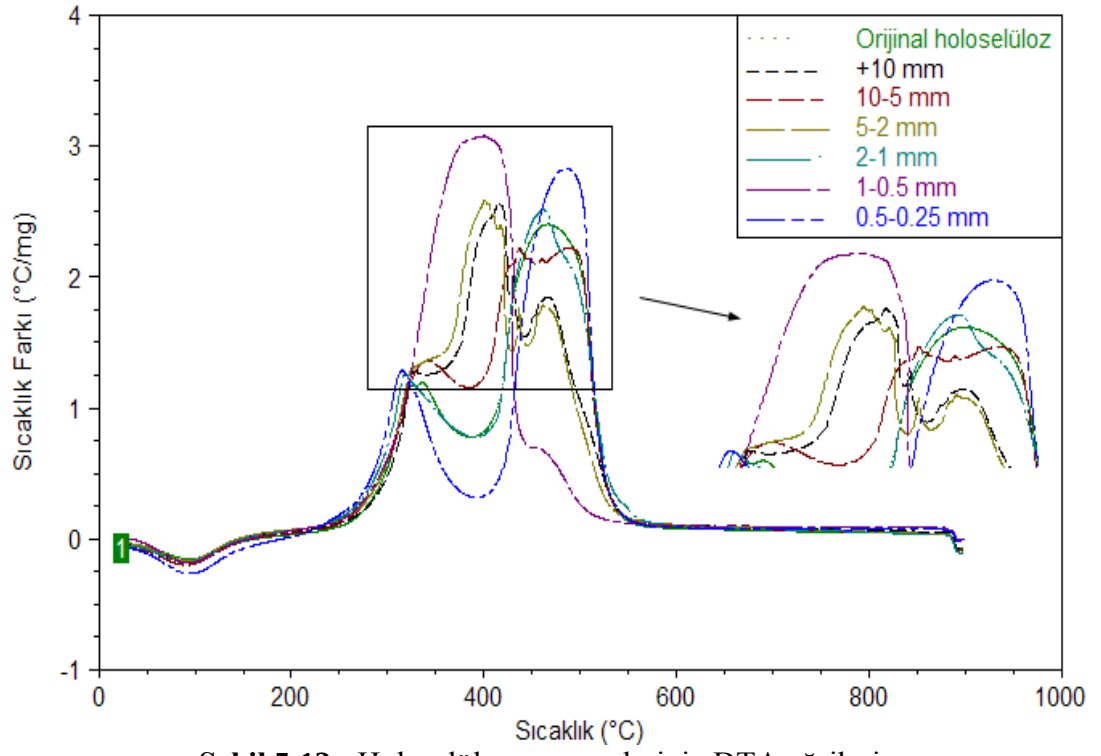
Numunelerin kuru hava ortamında yakılması sürecinde sıcaklığın yükselmesiyle birlikte nem çıkışı görülmekte ve ortam sıcaklığından 200 °C'ye kadar karasız yapıların biyokütleden uzaklaşması devam etmektedir. TG eğrisinde nem ile uçucu madde çıkışlarının ve yanma prosesinin neden olduğu ağırlık azalması (Şekil 5.10), DTG eğrisinde sıcaklığa bağılı olarak bu süreçlerin neden olduğu ağırlık kayıp hızlarındaki değışim (Şekil 5.11), DTA eğrisinde nem çıkışına ait endotermik pikler ile yanma prosesine ait ekzotermik pikler (Şekil 5.12), DSC eğrisinde de bu sıcaklık aralığında ortam ile numune arasındaki ısı alışverişı görülmektedir (Şekil 5.13).



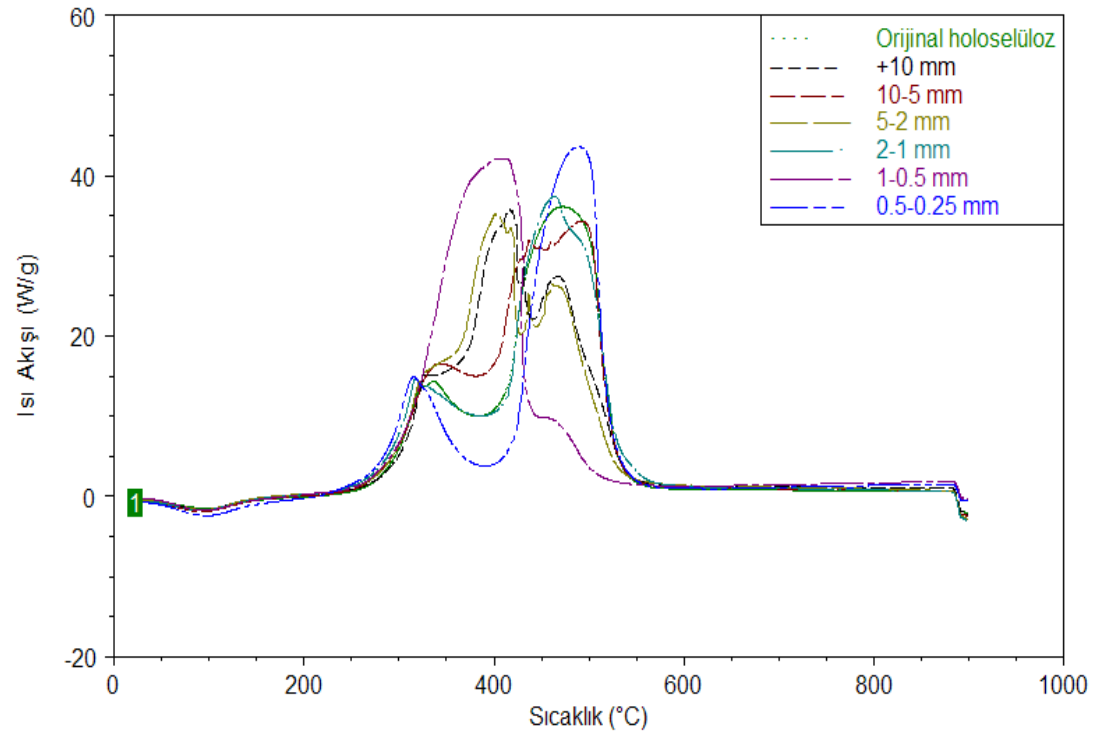
Şekil 5.10 : Holoselüloz numunelerinin TG eğrileri.



Şekil 5.11 : Holoselüloz numunelerinin DTG eğrileri.



Şekil 5.12 : Holoselüloz numunelerinin DTA eğrileri.



Şekil 5.13 : Holoselüloz numunelerinin DSC eğrileri.

Orijinal ana numune, +10 mm, 10-5 mm, 5-2 mm, 2-1 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralıklarındaki orijinal numunelere ait holoselüloz numuneleri sıcaklığın yükselmesiyle birlikte Çizelge 5.12’de belirtilen tutuşma sıcaklıklarında tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta, Çizelge 5.13’de belirtilen maksimum yanma hızlarına, belirtilen en yüksek sıcaklıklarda ulaşmaktadırlar.

Holoselüloz numunelerine ait maksimum yanma hızlarının gerek orijinal numunelere gerekse ekstraktif madde içerikleri giderilmiş numunelere kıyasla genelde daha yüksek olduğu görülmektedir. Holoselüloz içeriğini teşkil eden hemiselülozikler ve selüloz formları biyokütle içerisinde termal açıdan en reaktif bileşenlerdir. Bu nedenle, holoselüloz numunelerine ait dm/dt (max) değerlerinin yüksekliklerinin yanı sıra T_{max} değerlerinin de düşük sıcaklıklara sahip olması bu yüksek termal reaktivitenin bir göstergesidir.

En yüksek tutuşma sıcaklığı, ağırlıklarının %25’ini kaybettikleri 289 °C ile +10mm ve 10-5 mm tane boyutu aralığındaki numunelere aitken, en düşük tutuşma sıcaklığı ağırlığının %21’ini kaybettiği 272 °C ile 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığına aittir.

En yüksek maksimum yanma hızı 307 °C’de 70 %/dk ile 2-1 mm tane boyutuna aitken, en düşük maksimum yanma hızı yine 302 °C’de 53 %/dk ile 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığına aittir.

Bahsedilen tane boyutlarında benzer şekilde uçucu madde yanmaları daha yavaş gerçekleşmekte ve ekzoterm pikler iki kısma ayrılarak yanmaktadır. Bu durum, hemiselüloziklerin ve selüloz formlarının reaktivitelerinin farklılığı nedeniyle birbirlerinden farklı sıcaklıklarda yanma eğiliminden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde, ortamda derişik halde bulunan hemiselüloziklerin yarıkok oluşturma eğiliminde oldukları bilinmektedir [52]. Bu şekilde oluşan yarıkokun yanması yanma piklerinde meydana gelen ayrılmaların diğer bir nedeni olarak gösterilebilir. Aynı eğilim DSC, TG ve DTG eğrilerinde de görülmektedir. Yarıkokun yanması ile birlikte heterojen katı gaz tepkimeleri gerçekleşmektedir. Yarıkok yanması uçucu maddenin yanmasından daha yavaş gerçekleşmekte ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim DTG eğrisinde görülmektedir (Şekil 5.11). Yarıkok yanmaları 525 °C’ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimleri en yüksek 10-5 mm tane boyutu aralığı için % 77,65 olarak gerçekleşirken, en düşük 0,5-0,25 mm aralığında %67 olarak gerçekleşmiştir.

1-0,5 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numuneye ait holoselüloz numunesinde ise sıcaklığın yükselmesiyle birlikte çıkan uçucu madde başlangıç ağırlığının %24'ünün kaybedildiği 290 °C'de tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta, 70,41 %/dk maksimum yanma hızına 323 °C sıcaklıkta ulaşmaktadır.

Bahsedilen tane boyutunda uçucu madde yanması ve yarıkok yanması eşzamanlı olarak gerçekleşmekte ve uçucu madde ve yarıkok yanmasına ait DTA eğrisindeki (Şekil 5.12) ekzoterm pikler birbiriyle kaynaşmış durumdadır. Aynı eğilim DSC, TG, DTG eğrilerinde de görülmektedir. Yarıkokun yanması ile birlikte heterojen katı gaz tepkimeleri gerçekleşmekte ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim DTG eğrisinde görülmektedir (Şekil 5.11). Yanma 525 °C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimi yaklaşık %70 olarak gerçekleşmektedir.

Çizelge 5.12 : Holoselüloz numunelerinin tutuşma sıcaklıkları.

Holoselüloz numuneleri	Tutuşma sıcaklığı (°C)
Orijinal holoselüloz	282
+ 10 mm	289
10 – 5 mm	283
5 – 2 mm	289
2 – 1 mm	285
1 – 0,5 mm	290
0,5 – 0,25 mm	272

Çizelge 5. 13 : Holoselüloz numunelerinin yanma özellikleri.

Holoselüloz numuneleri	Yanma Süresi (dk)	Yanma süresi (dk) (kuru baz)	Yanma Verimi (%)	dm/dt (max) (%/dk)	T _{max} (°C)
Orijinal holoselüloz	6,45	13,16	75,96	58,30	310
+ 10 mm	6,48	13,36	74,64	68,83	314
10 – 5 mm	6,57	13,28	77,65	42,14	313
5 – 2 mm	6,06	12,90	73,11	64,23	311
2 – 1 mm	6,18	12,92	73,01	70,16	307
1 – 0,5 mm	5,50	12,36	70,00	70,41	323
0,5 – 0,25 mm	6,73	13,18	67,11	53,40	302

5.2.2.3 Alfa selüloz numunelerinin yanma sonuçları

Orijinal ana numune, +10 mm, 10-5 mm, 5-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunelerin yapısal bileşeni olan alfa selülozun, kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.14-Şekil 5.17'de, bu eğrilerden belirlenen numunelerin tutuşma sıcaklıkları ve yanma özellikleri sırasıyla Çizelge 5.14 ve Çizelge 5.15'de verilmiştir.

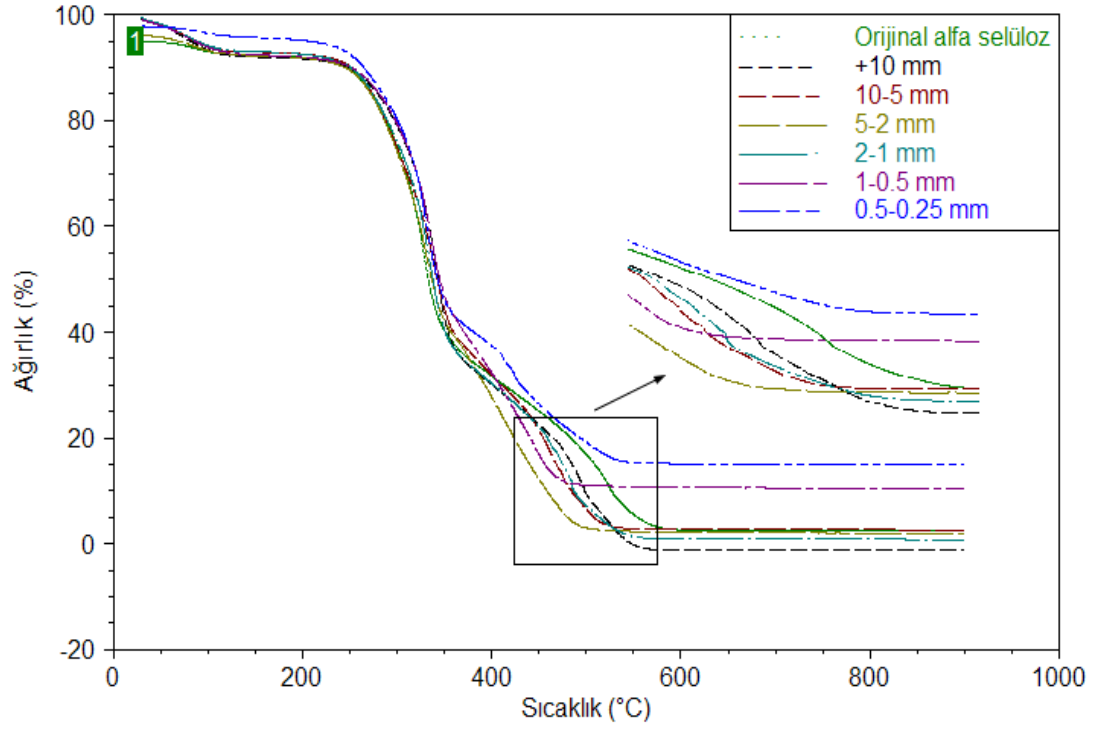
Numunelerin kuru hava ortamında yakılması sürecinde sıcaklığın yükselmesiyle birlikte nem çıkışı ve uçucu madde çıkışı görülmekte ve ortam sıcaklığından 250 °C'ye kadar devam etmektedir. TG eğrisinde nem ile uçucu madde çıkışlarının ve yanma prosesinin neden olduğu ağırlık azalması (Şekil 5.14), DTG eğrisinde sıcaklığa bağlı olarak bu süreçlerin neden olduğu ağırlık kayıp hızlarındaki değişim (Şekil 5.15), DTA eğrisinde nem çıkışına ait endotermik pikler ile yanma prosesine ait ekzotermik pikler (Şekil 5.16), DSC eğrisinde de bu sıcaklık aralığında ortam ile numune arasındaki ısı alışverişi görülmektedir (Şekil 5.17).

Orijinal numunelere ait alfa selüloz numuneleri sıcaklığın yükselmesiyle birlikte Çizelge 5.14'de belirtilen tutuşma sıcaklıklarında tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta, Çizelge 5.15'de belirtilen maksimum yanma hızlarına, belirtilen en yüksek sıcaklıklarda ulaşmaktadırlar. Alfa selüloz bileşenlerine ait $dm/dt_{(max)}$ değerlerinin, orijinal numuneye ve holoselüloza göre genelde daha düşük değerlerde, fakat ekstraktif madde içeriği giderilmiş numuneye göre genelde daha yüksek değerlerde olduğu bulunmuştur.

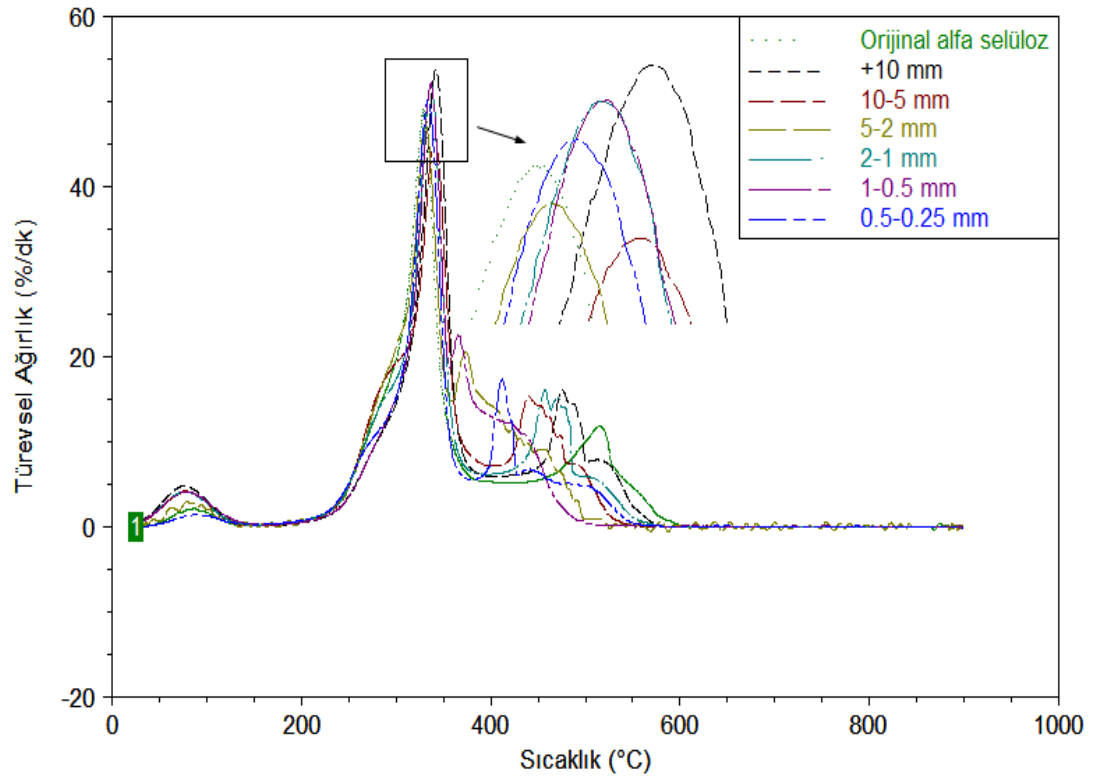
En yüksek tutuşma sıcaklığı, ağırlığının %36'sını kaybettiği 329 °C ile +10mm tane boyutundaki numuneye aitken, en düşük tutuşma sıcaklığı ağırlığının %26'sını kaybettiği 301 °C ile 5-2 mm tane boyutu aralığından elde edilen alfa selüloz numunesinde görülmüştür.

En yüksek maksimum yanma hızı 342 °C'de 53,78 %/dk ile +10 mm tane boyutuna aitken, en düşük maksimum yanma hızı 340 °C'de 45,61 %/dk ile 10-5 mm tane boyutu aralığına aittir.

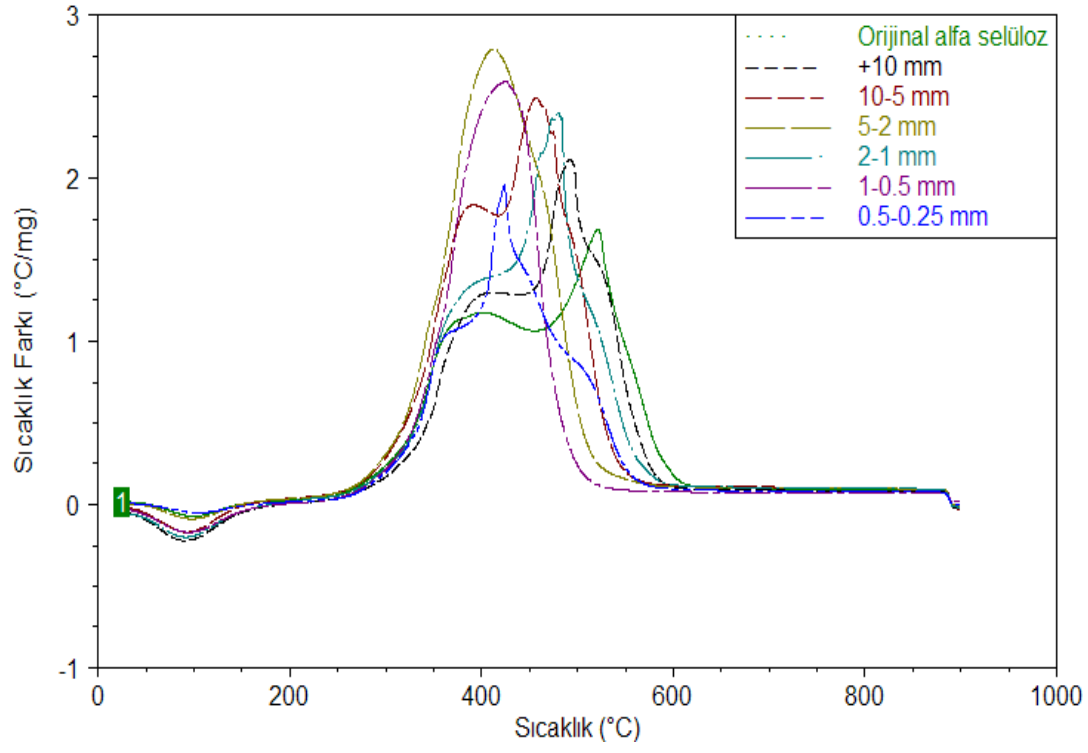
Orijinal ana numune, +10 mm ve 10-5 mm tane boyutlarında benzer şekilde uçucu madde yanmaları daha yavaş gerçekleşmekte ve ekzoterm pikler iki kısma ayrılarak yarıkok yanmalarının gerçekleştiği görülmektedir. Aynı eğilim DSC, TG ve DTG eğrilerinde de görülmektedir. Yarıkokun yanması ile birlikte heterojen katı gaz tepkimeleri gerçekleşmektedir. Yarıkok yanması uçucu maddenin yanmasından daha yavaş gerçekleşmekte ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim DTG eğrisinde görülmektedir (Şekil 5.15).



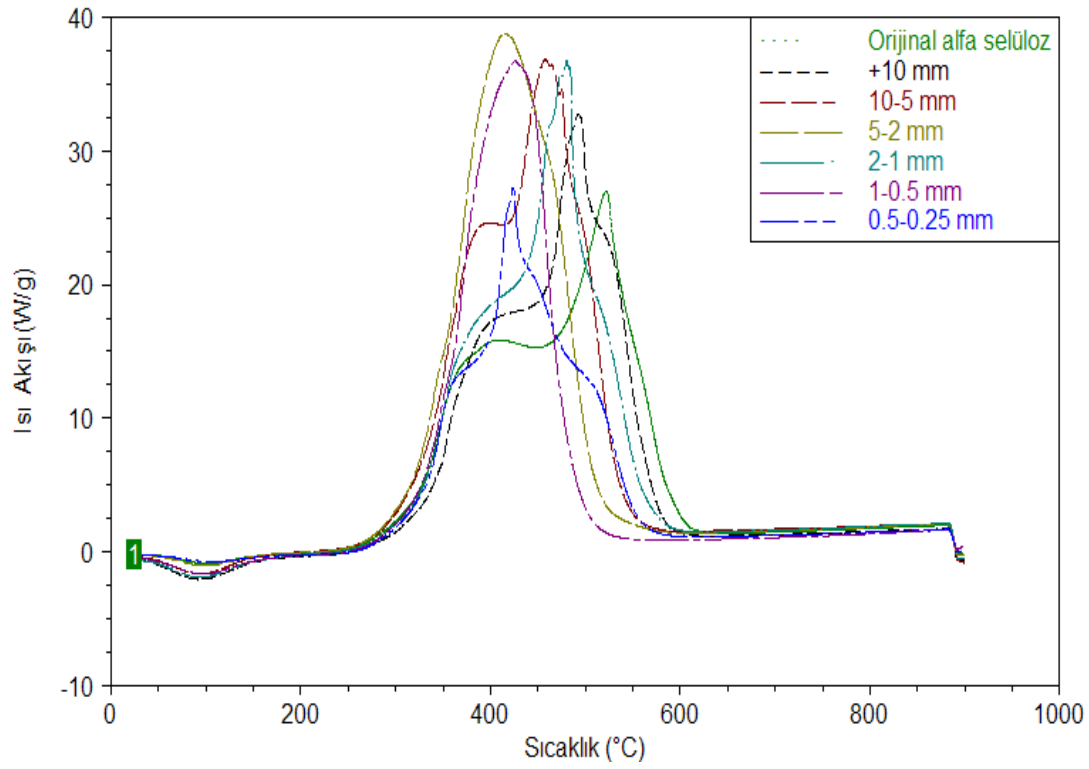
Şekil 5.14 : Alfa selüloz numunelerinin TG eğrileri.



Şekil 5.15 : Alfa selüloz numunelerinin DTG eğrileri.



Şekil 5.16 : Alfa selüloz numunelerinin DTA eğrileri.



Şekil 5.17 : Alfa selüloz numunelerinin DSC eğrileri.

5-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numuneye ait alfa selüloz numunelerinde ise sıcaklığın yükselmesiyle birlikte Çizelge 5.14’de belirtilen tutuşma sıcaklıklarında tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta, Çizelge 5.15’de belirtilen maksimum yanma hızlarına, belirtilen en yüksek sıcaklıklarda ulaşmaktadırlar.

Yarıkok yanmaları 600 °C’ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimleri en yüksek, orijinal 5-2 mm tane boyutu aralığından elde edilen alfa selüloz numunesinde %71,31 olarak gerçekleşirken, en düşük 0,5-0,25 mm tane boyutunda %59,97 olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.14 : Alfa selüloz numunelerinin tutuşma sıcaklıkları.

Alfa selüloz numuneleri	Tutuşma sıcaklığı (°C)
Orijinal alfa selüloz	308
+ 10 mm	329
10 – 5 mm	309
5 – 2 mm	301
2 – 1 mm	320
1 – 0,5 mm	318
0,5 – 0,25 mm	312

Çizelge 5.15 : Alfa selüloz numunelerinin yanma özellikleri.

Alfa selüloz numuneleri	Yanma Süresi (dk)	Yanma süresi (dk) (kuru baz)	Yanma Verimi (%)	dm/dt (max) (%/dk)	T _{max} (°C)
Orijinal alfa selüloz	7,45	14,84	68,39	49,00	329
+ 10 mm	6,41	14,28	64,20	53,78	342
10 – 5 mm	5,97	13,33	67,82	45,61	340
5 – 2 mm	5,64	12,84	71,31	47,29	331
2 – 1 mm	6,52	14,17	65,01	52,01	336
1 – 0,5 mm	4,96	12,55	60,54	52,15	337
0,5 – 0,25 mm	6,19	13,68	59,97	50,24	334

5.2.2.4 Lignin numunelerinin yanma sonuçları

Orijinal ana numune, +10 mm, 10-5 mm, 5-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunelerin yapısal bileşeni olan ligninin, kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.18-Şekil 5.21’de, bu eğrilerden belirlenen numunelerin tutuşma sıcaklıkları ve yanma özellikleri sırasıyla Çizelge 5.16 ve Çizelge 5.17’de verilmiştir.

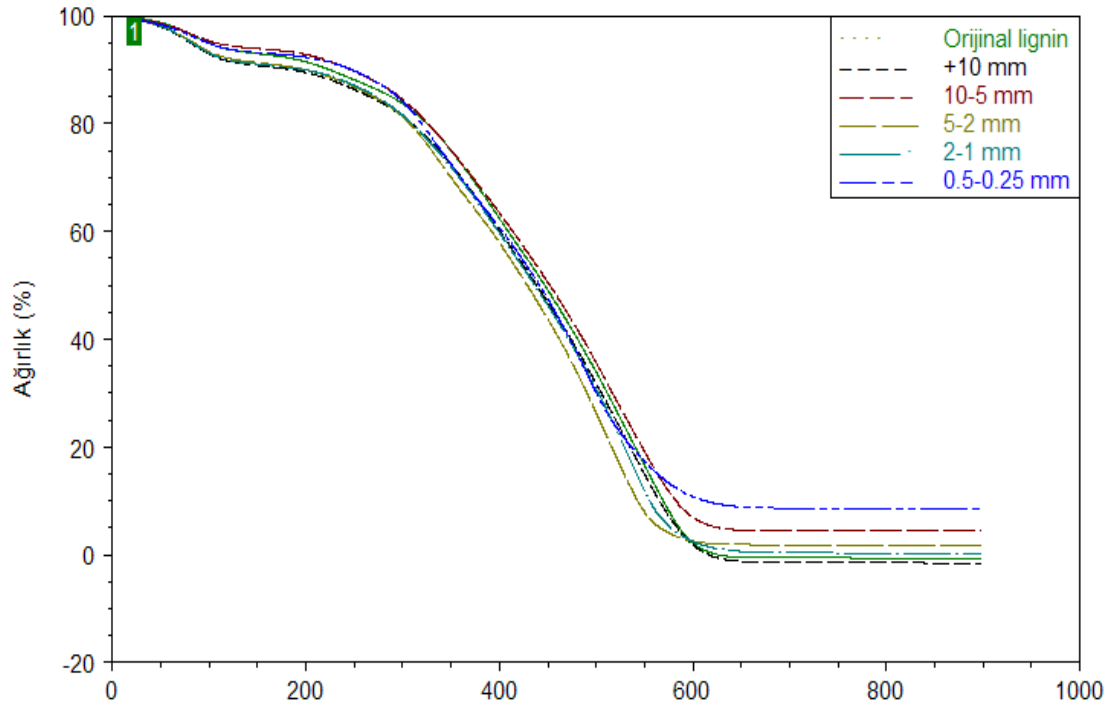
Numunelerin kuru hava ortamında yakılması sürecinde sıcaklığın yükselmesiyle birlikte nem çıkışı ve kararsız yapıların uzaklaşması görülmekte ve ortam sıcaklığından 150 °C'ye kadar devam etmektedir. TG eğrisinde nem ile uçucu madde çıkışlarının ve yanma prosesinin neden olduğu ağırlık azalması (Şekil 5.18), DTG eğrisinde sıcaklığa bağlı olarak bu süreçlerin neden olduğu ağırlık kayıp hızlarındaki değişim (Şekil 5.19), DTA eğrisinde nem çıkışına ait endotermik pikler ile yanma prosesine ait ekzotermik pikler (Şekil 5.20), DSC eğrisinde de bu sıcaklık aralığında ortam ile numune arasındaki ısı alışverişi görülmektedir (Şekil 5.21).

Orijinal numunelere ait lignin numuneleri sıcaklığın yükselmesiyle birlikte Çizelge 5.16'de belirtilen tutuşma sıcaklıklarında tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta, Çizelge 5.17'de belirtilen maksimum yanma hızlarına, belirtilen en yüksek sıcaklıklarda ulaşmaktadırlar. En yüksek tutuşma sıcaklığı, ağırlığının %14'ünü kaybettiği 284 °C ile 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki numuneye aitken, en düşük tutuşma sıcaklığı ağırlığının %12'sini kaybettiği 278 °C ile orijinal ana numuneden elde edilen lignin numunesine aittir. Lignin biyokütle yapısında yer alan yegane aromatik bileşendir ve oldukça kararlı olup termal açıdan diğer bileşenler kadar reaktif değildir. Bunun sonucu olarak, diğer bileşenler ve orijinal numune ile mukayese edilemeyecek kadar düşük $dm/dt_{(max)}$ değerlerine sahiptir. Ayrıca, en yüksek T_{max} değerleri de lignin için belirlenmiştir.

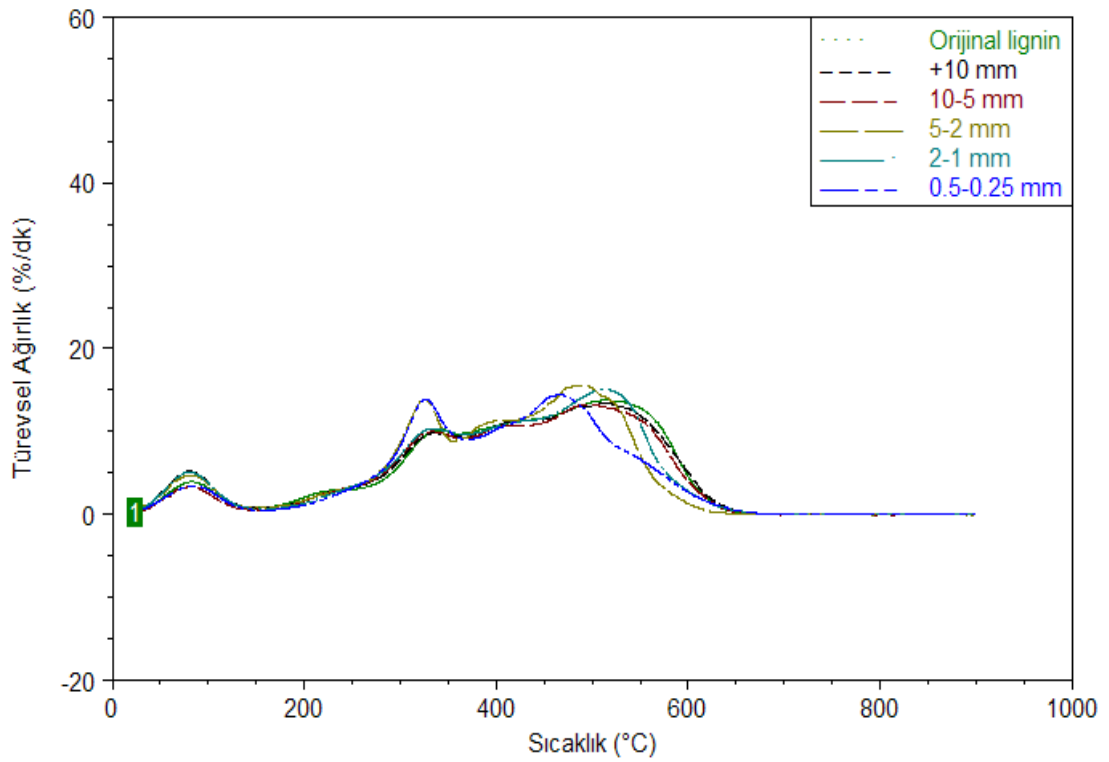
En yüksek maksimum yanma hızı 493 °C'de 15,50 %/dk ile 5-2 mm tane boyutuna aitken, en düşük maksimum yanma hızı 496 °C'de 13,32 %/dk ile 10-5 mm tane boyutu aralığına aittir.

Tüm numunelerde DTA eğrisi (Şekil 5.20) incelendiğinde, uçucu yanması ve yarıkok yanması tek bir pik olarak görülse de bazı sıcaklıklarda eğrilerde değişim gözlenmektedir. Aynı eğilim DSC eğrilerinde de (Şekil 5.21) görülmektedir.

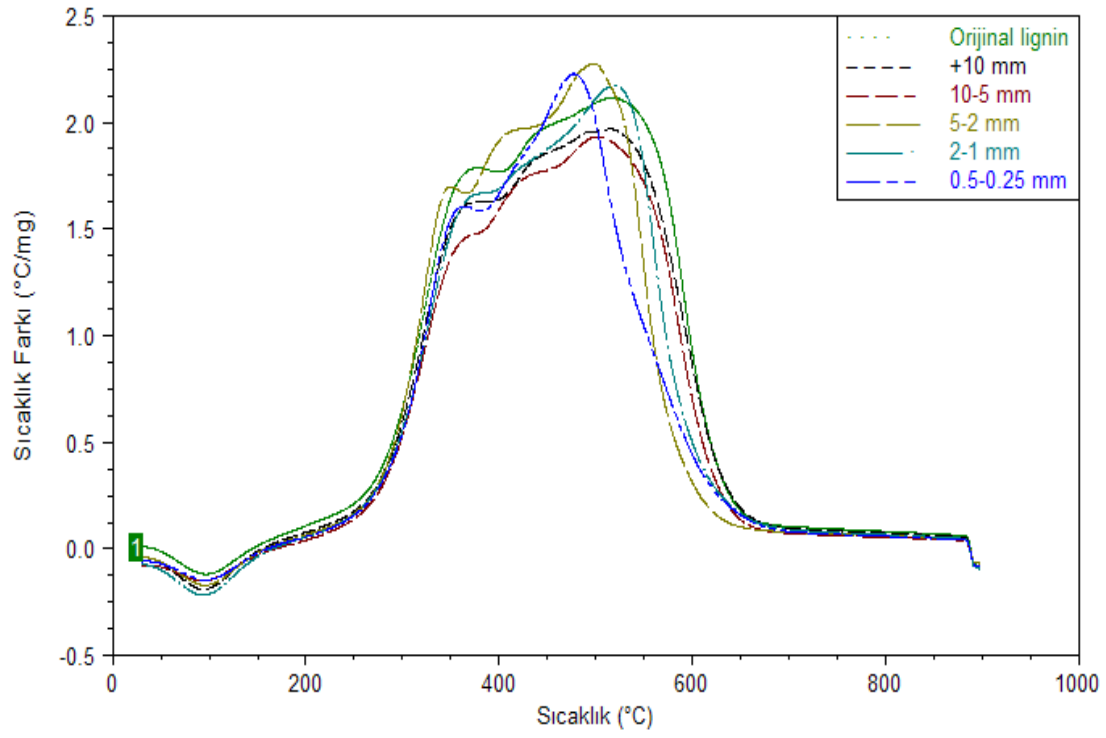
Yarıkok yanmaları 650-700 °C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimleri en yüksek, orijinal ana numuneden elde edilen lignin numunesine ait olup %86 olarak gerçekleşirken, en düşük 0,5-0,25 mm tane boyutunda %78 olarak gerçekleşmiştir.



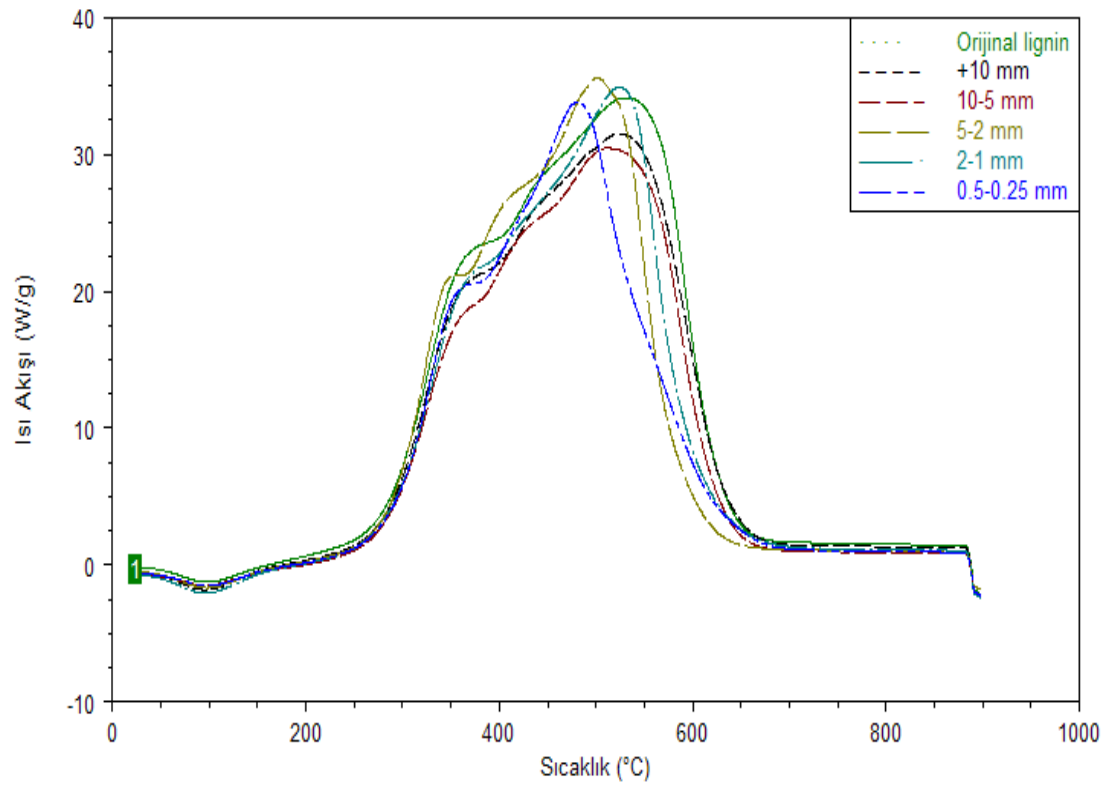
Şekil 5.18 : Lignin numunelerinin TG eğrileri.



Şekil 5.19 : Lignin numunelerinin DTG eğrileri.



Şekil 5.20 : Lignin numunelerinin DTA eğrileri.



Şekil 5.21 : Lignin numunelerinin DSC eğrileri.

Çizelge.16 : Lignin numunelerinin tutuşma sıcaklıkları.

Lignin numuneleri	Tutuşma sıcaklığı (°C)
Orijinal lignin	278
+ 10 mm	278
10 – 5 mm	279
5 – 2 mm	283
2 – 1 mm	283
0,5 – 0,25 mm	284

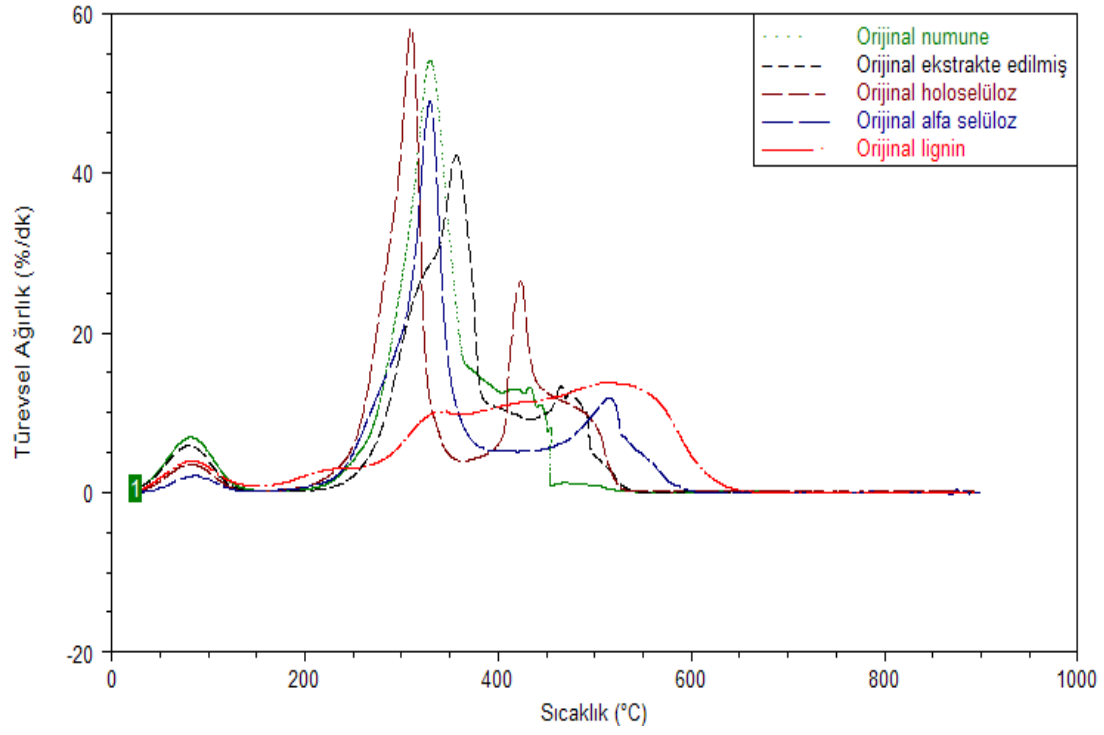
Çizelge 5.17 : Lignin numunelerinin yanma özellikleri.

Lignin numuneleri	Yanma Süresi (dk)	Yanma süresi (dk) (kuru baz)	Yanma Verimi (%)	dm/dt (max) (%/dk)	T _{max} (°C)
Orijinal lignin	10,03	16,63	85,93	13,80	514
+ 10 mm	9,99	16,60	83,87	13,40	509
10 – 5 mm	9,82	16,46	82,57	13,32	496
5 – 2 mm	9,31	16,04	81,73	15,50	493
2 – 1 mm	10,26	16,99	83,45	15,10	512
0,5 – 0,25 mm	10,11	16,87	77,71	14,44	466

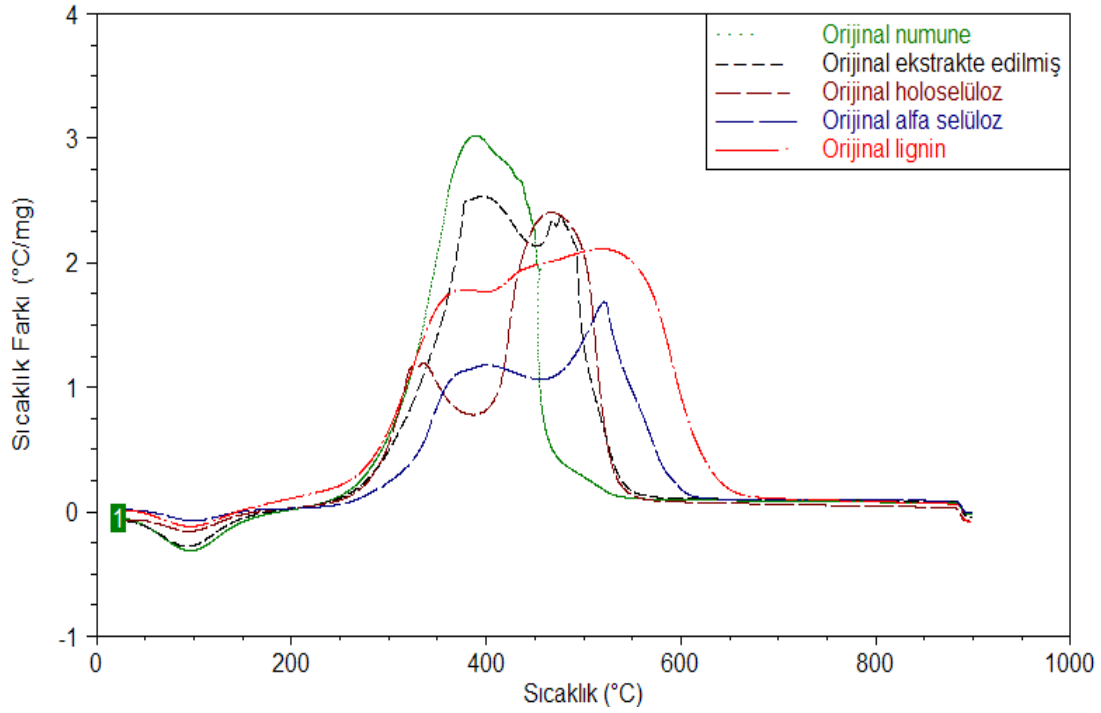
5.2.2.5 Orijinal numuneler ile yapısal bileşenlerin yanma sonuçlarının karşılaştırılması

Bu bölümde orijinal numune ve yapısal bileşenleri olan ekstrakte edilmiş numuneler, holoselüloz, alfa selüloz ve lignin bileşenlerinin yanma sonuçları, aynı tane boyutunda farklı bileşenlerin yanma davranımlarının görülebilmesi amacıyla karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir.

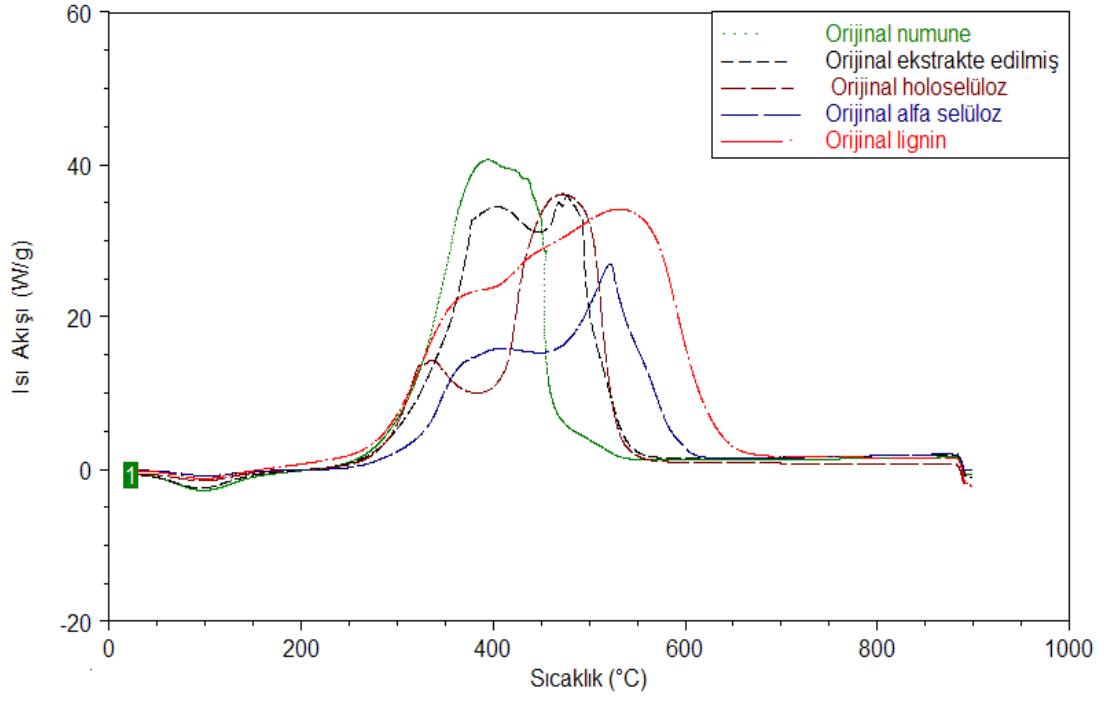
Bu amaçla orijinal ana numune, +10 mm, 10-5 mm, 5-2 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numuneler ile, bu fraksiyonlardan elde edilen yapısal bileşenler, bahsedilen tane boyutlarında birlikte incelenmiştir. Orijinal ana numune ve yapısal bileşenlerinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.22-Şekil 5.24’de görülmektedir.



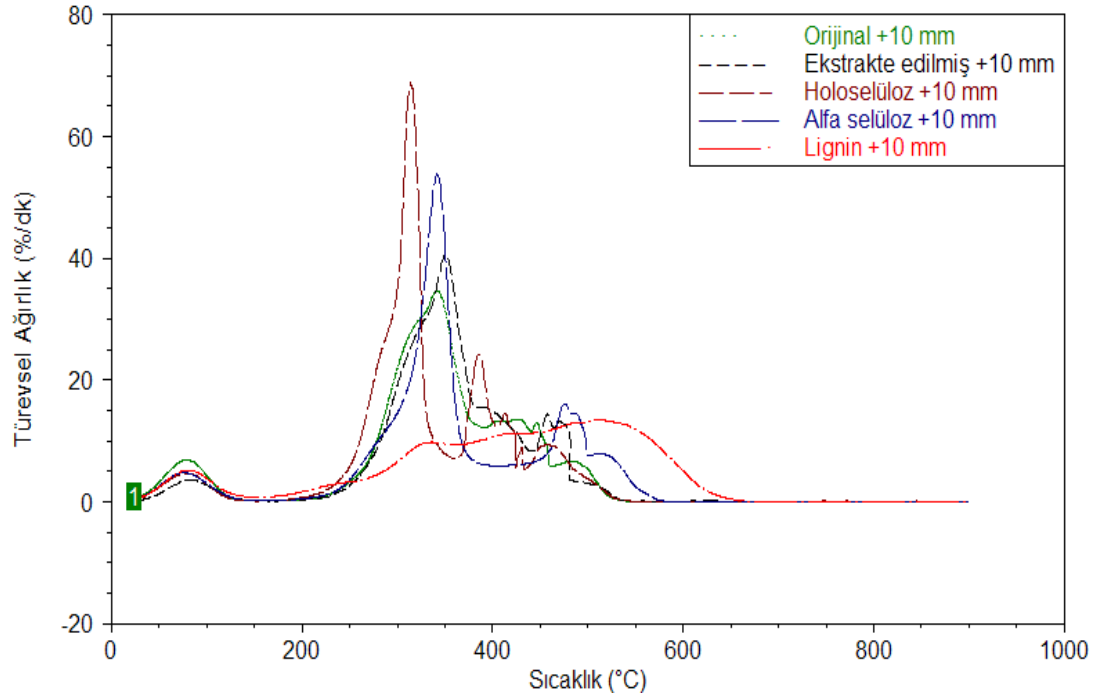
Şekil 5.22 : Orijinal numune ve yapılarının DTG eğrileri.



Şekil 5.23 : Orijinal numune ve yapılarının DTA eğrileri.



Şekil 5.24 : Orijinal numune ve yapılarının DSC eğrileri.

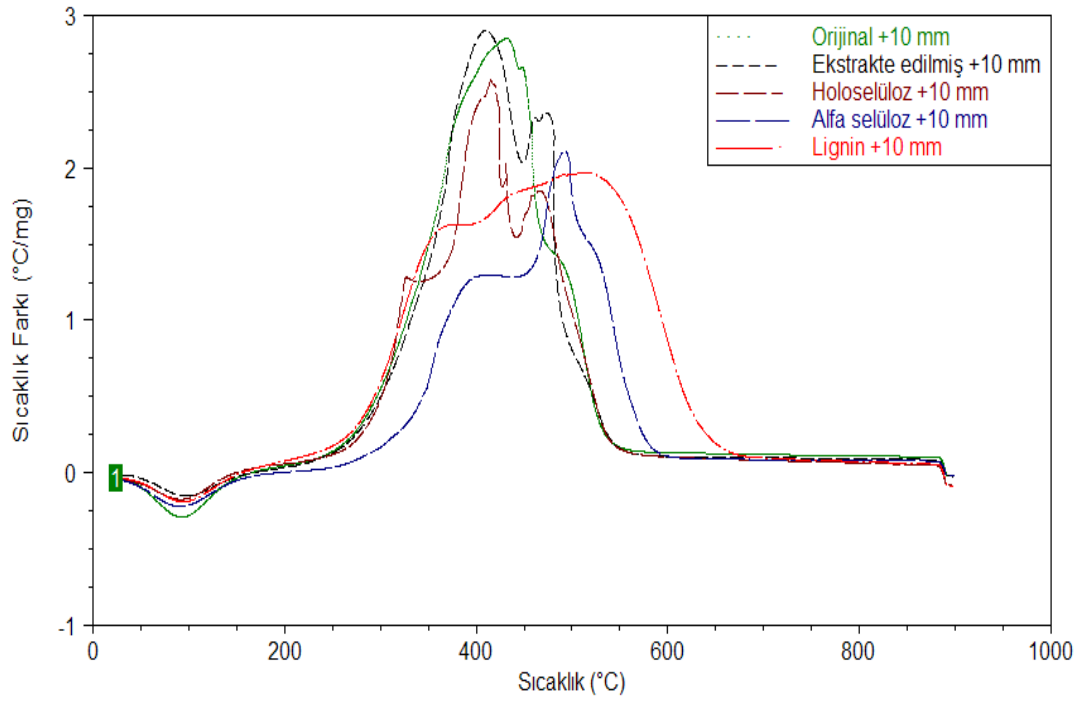


Şekil 5.25: Orijinal numune ve yapılarının +10 mm tane boyutunda DTG eğrileri.

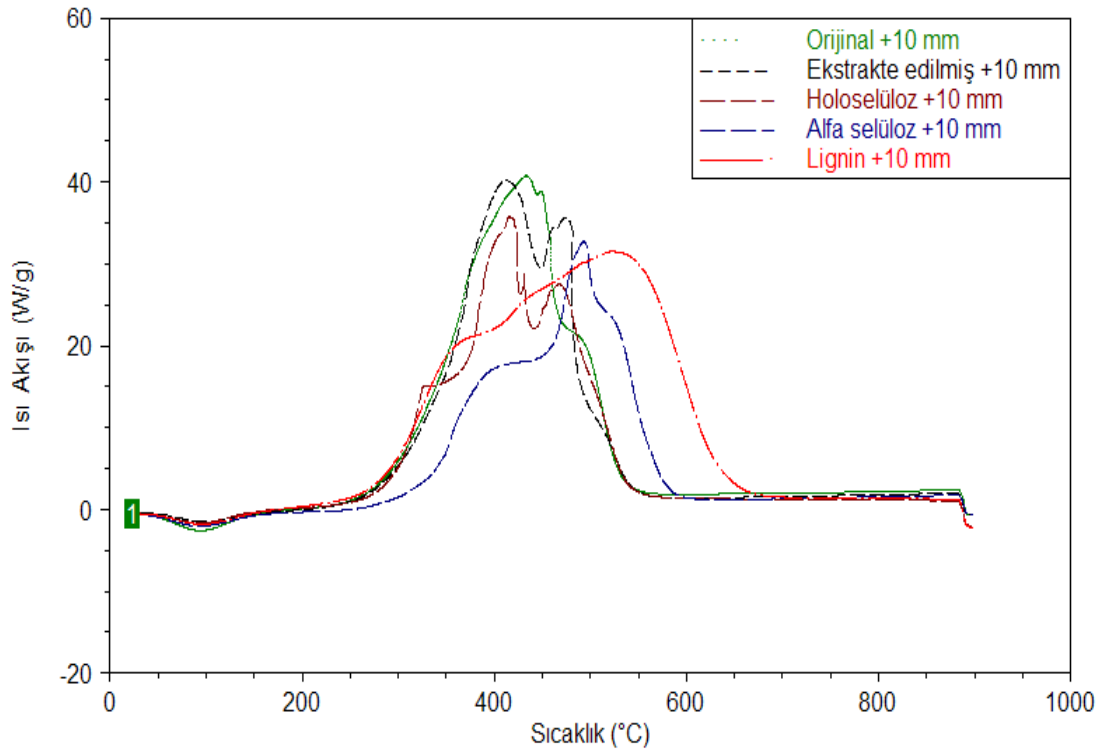
Şekil 5.22'deki DTG eğrisinden en reaktif numunenin holoselüloz olduğu görülmektedir. Bu numune relatif olarak en düşük sıcaklıkta bozunmaya uğramış ve en yüksek kütle kayıp hız pikini vermiştir. Ayrıca holoselüloz, diğer bileşenlerden ve orijinal numuneden farklı davranarak birbirlerinden çok belirgin şekilde ayrılan iki farklı kütle kayıp bölgesine sahiptir. Düşük sıcaklıkta meydana gelen ilk kütle kayıp bölgesinin hemiselüloza, daha yüksek sıcaklıktaki ikinci bölgenin ise daha çok selülozun parçalanması ve yanmasına ait olduğu söylenebilir. Reaktivite açısından holoselülozu orijinal numune ve alfa selüloz takip etmiştir. Alfa selüloz da holoselüloz gibi iki farklı ağırlık kayıp bölgesine sahiptir. Ekstraktif madde içermeyen numune ise daha yüksek sıcaklıkta daha kısa bir pik oluşturmuştur. Lignin, diğer bileşenlere ve orijinal numuneye göre daha düşük bozunma hızlarında parçalanarak yanmıştır ve kütle kayıpları yaklaşık 650°C'ye kadar kararlı bir şekilde devam etmiştir.

DTG eğrisinden, her ne kadar holoselülozun relatif olarak düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı görülse de bu bozunmanın gaz fazda yanma öncesinde uçucu çıkışı ile ilgili olduğu ve ısı değere önemli bir katkısının olmadığı DTA ve DSC eğrilerinden anlaşılmaktadır. Holoselüloz yanmasının en belirgin olduğu sıcaklık aralığı 450-500°C olarak görülmektedir. Ligninin yanması ise daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmiş olup, sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak yanmadan kaynaklanan ekzotermik sürecin giderek güçlendiği ve yaklaşık 550°C'de en yüksek değerine ulaştığı görülmektedir. Eğri altında kalan alanlar mukayese edilirse, ligninin ısı değere yapacağı katkının oldukça yüksek olduğu görülebilir. Orijinal numuneye ait yanma bölgesi, kendisini oluşturan bileşenlerin yanma bölgelerine göre hem daha düşük sıcaklıklar arasındadır hem de ölçülen sıcaklık farkları ve ısı akışı daha yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Orijinal numunenin, kendisini oluşturan bileşenlerin davranımlarının ortalaması şeklinde davranmamış olması, bileşenlerin bir arada olması halinde aralarında sinerji oluşturunca bir etkileşim yaratarak, beklenenden daha farklı davranmaları ile açıklanabilir [70]. Ayrıca, işlem görmemiş orijinal biyokütlenin içerdiği inorganik bileşenlerin katalitik etki yaparak yanmayı kolaylaştırdığı da bilinmektedir.

Orijinal +10 mm tane boyutundaki numune ve yapısal bileşenlerinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.25-Şekil 5.27'de görülmektedir.



Şekil 5.26 : Orijinal numune ve yapıtaşlarının +10 mm tane boyutunda DTA eğrileri.



Şekil 5.27 : Orijinal numune ve yapıtaşlarının +10 mm tane boyutunda DSC eğrileri.

+10 mm boyutuna sahip numuneler kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, ölçülen maksimum kütle kayıp hızlarının alfa selüloz ve ekstraktif madde içermeyen numuneler için bu numunelerin orijinalleri ile yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Ancak, ekstraktif madde içermeyen numune için bu değerlerin biraz daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı belirlenmiştir. Bu boyutta holoselüloz orijinale göre daha yüksek maksimum bozunma hızı gösterirken orijinal numune için ciddi bir hız azalması söz konusudur.

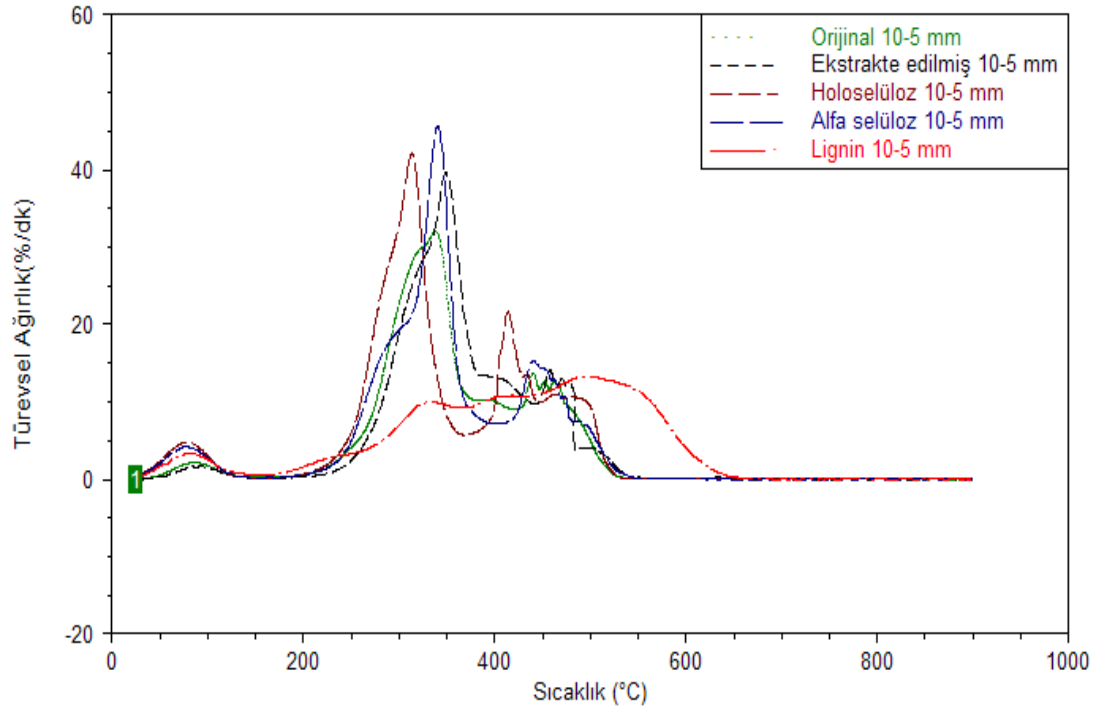
Orijinal numuneler kullanıldığında en yüksek sıcaklık farkı orijinal numune için belirlenmişti. Fakat, +10 mm tane boyutunda ekstraktif madde içermeyen numunenin orijinal numuneden daha yüksek sıcaklık farkı gösterdiği saptanmıştır. Holoselüloz için orijinal duruma göre yakın bir sıcaklık farkı söz konusu olmasına rağmen +10 mm tane boyutunda bu değer orijinal duruma göre daha düşük sıcaklıkta gözlenmektedir.

Orijinal 10-5 mm tane boyutu aralığındaki numune ve yapısal bileşenlerinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.28-Şekil 5.30'da görülmektedir.

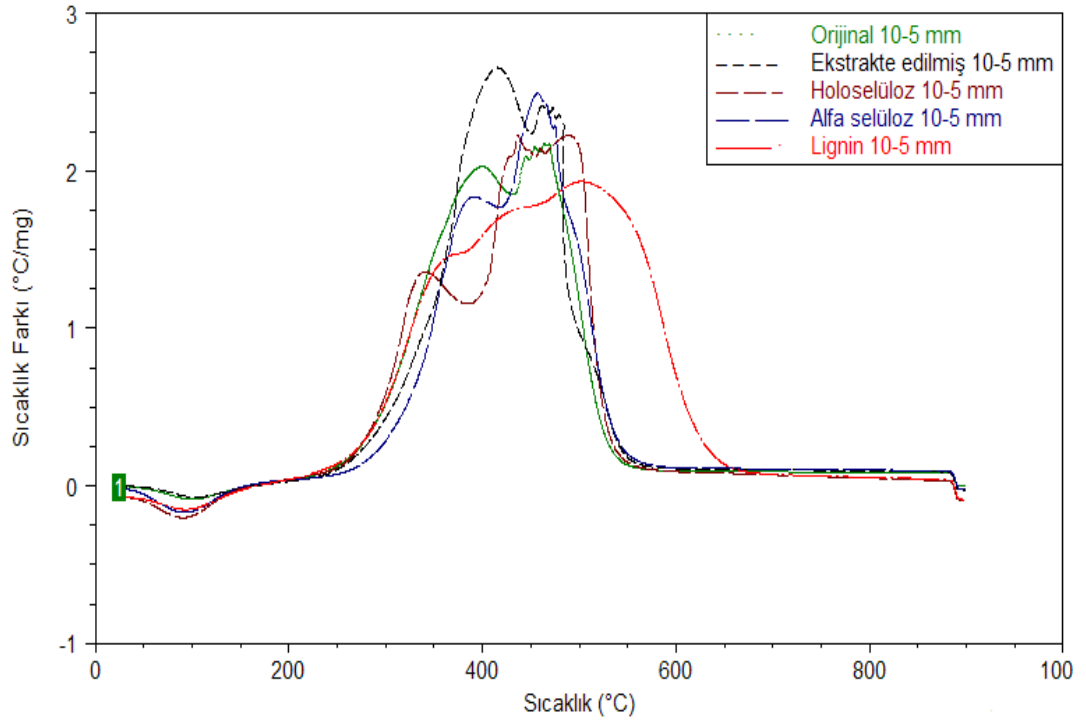
Tane boyutunun 10-5 mm aralığında seçilmesi sonucunda, orijinal numunenin maksimum kütle kayıp hızında gözlemlenen azalma trendi devam etmiştir. Bu durum, ekzormikliğin ölçüsü olan sıcaklık farkı ve ısı akış grafiklerine de önemli ölçüde yansımıştır.

Ancak holoselülozun maksimum kütle kayıp hızında çok ciddi bir düşüş ortaya çıkmıştır. Öyle ki, +10 mm boyutu için ölçülen maksimum kütle kayıp hızının yaklaşık olarak ancak yarısına ulaşılabilmiştir. Bunun sonucu olarak holoselüloz için belirlenen sıcaklık farkı ve ısı akışı değerleri de daha önceki durumlara göre daha sınırlı kalmıştır.

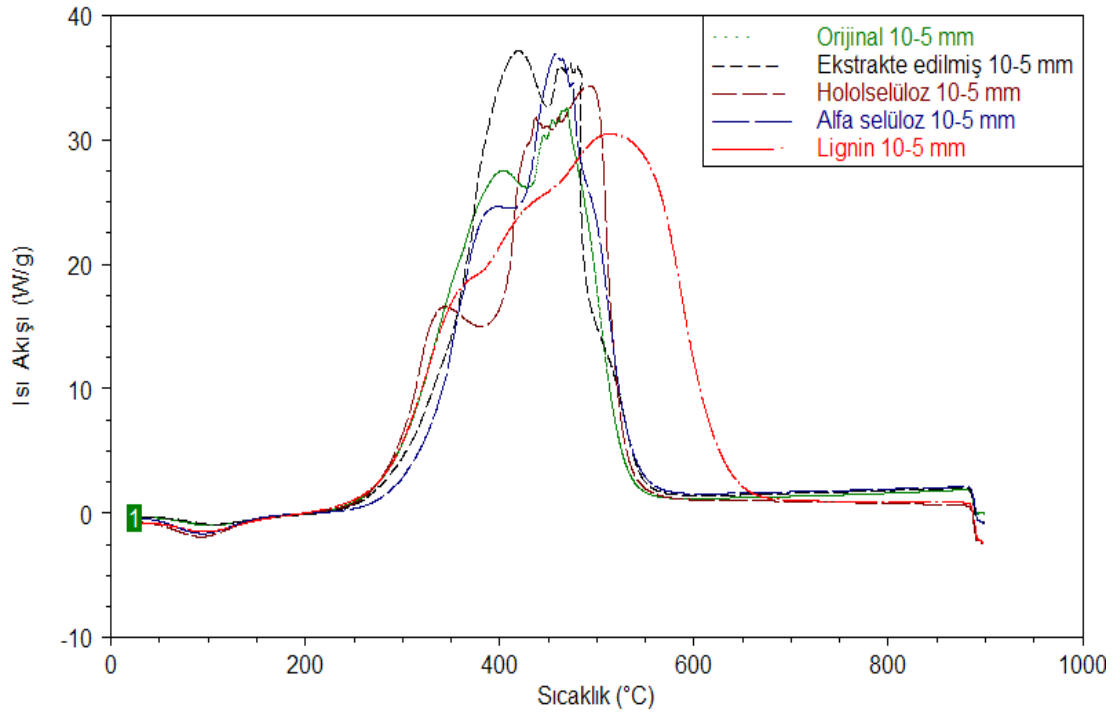
Alfa selülozun DTA eğrisinde ise, tane boyutu küçüldükçe, daha yüksek sıcaklık farkları meydana geldiği ve maksimum sıcaklık farklarının giderek daha düşük sıcaklıklarda ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Buna karşılık ekstraktif maddesi giderilmiş numuneye ait maksimum sıcaklık farkları şu ana kadar tane boyutunun küçülmesine bağlı olarak daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır.



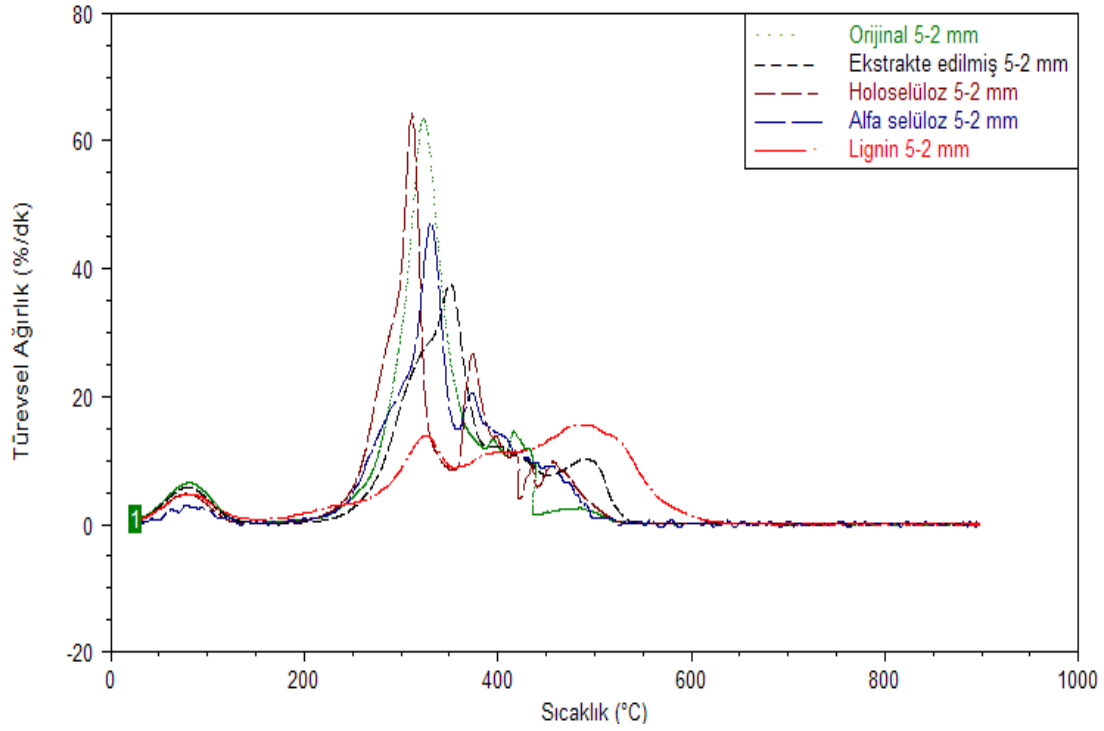
Şekil 5.28 : Orijinal numune ve yapısalların 10-5 mm tane boyutunda DTG eğrileri.



Şekil 5.29 : Orijinal numune ve yapısalların 10-5 mm tane boyutunda DTA eğrileri.



Şekil 5.30 : Orijinal numune ve yapılarının 10-5 mm tane boyutunda DSC eğrileri.



Şekil 5.31 : Orijinal numune ve yapılarının 5-2 mm tane boyutunda DTG eğrileri.

Orijinal 5-2 mm tane boyutu aralığındaki numune ve yapısal bileşenlerinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.31-Şekil 5.33’de görülmektedir.

Tane boyutunun 5-2 mm aralığında olması halinde, orijinal numune şu ana kadarki en yüksek bozunma hızına ulaşarak holoselüloz ile aynı değere sahip olmuştur. DTA eğrisindeki maksimum sıcaklık farkı açısından da şu ana kadarki en yüksek değeri vermiştir.

Holoselülozun maksimum bozunma hızında 10-5 mm aralığında gözlemlenen ani yavaşlama bu tane boyutunda görülmemiş ve önceki boyutlardaki hız değerlerine yakın bir bozunma hızı tespit edilmiştir. Alfa selülozun maksimum bozunma hızı ve sıcaklığı ise, önceki tane boyutlarına göre önemli bir değişim göstermemiştir.

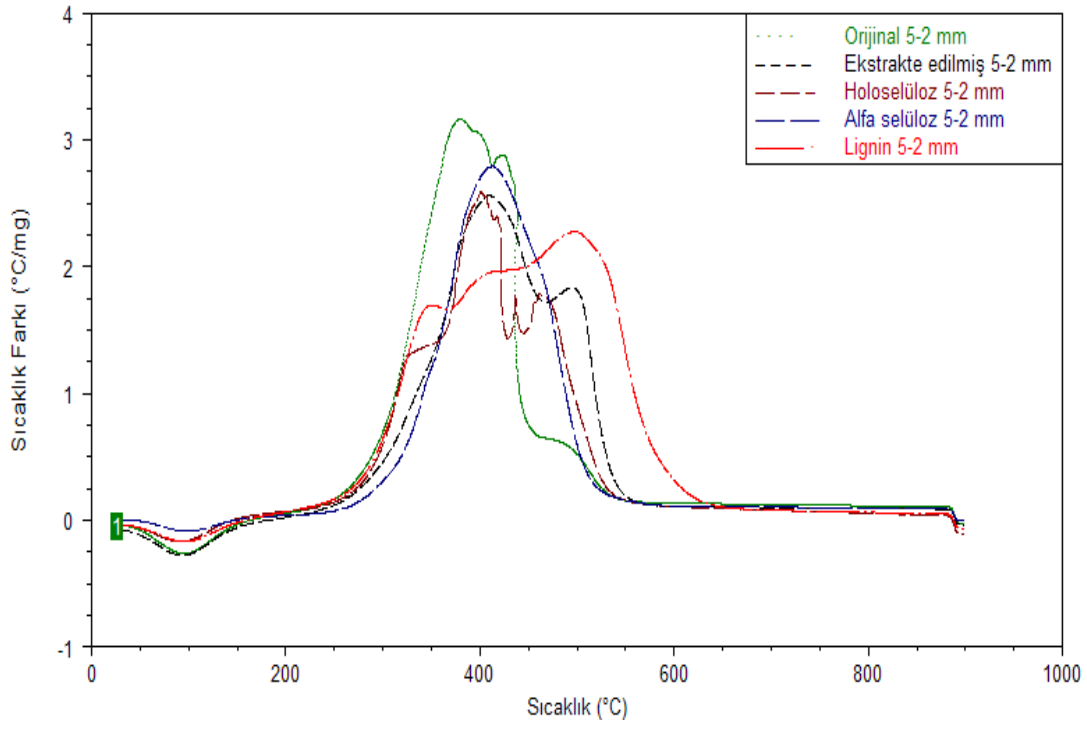
Alfa selülozun DTA eğrisindeki maksimum sıcaklık farkı değerlerinde gözlemlenen artış ve bu değerlerin giderek daha düşük sıcaklıklara doğru kayma eğilimi bu tane boyutu aralığında da devam etmiştir.

Orijinal 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki numune ve yapısal bileşenlerinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.34-Şekil 5.36’da görülmektedir.

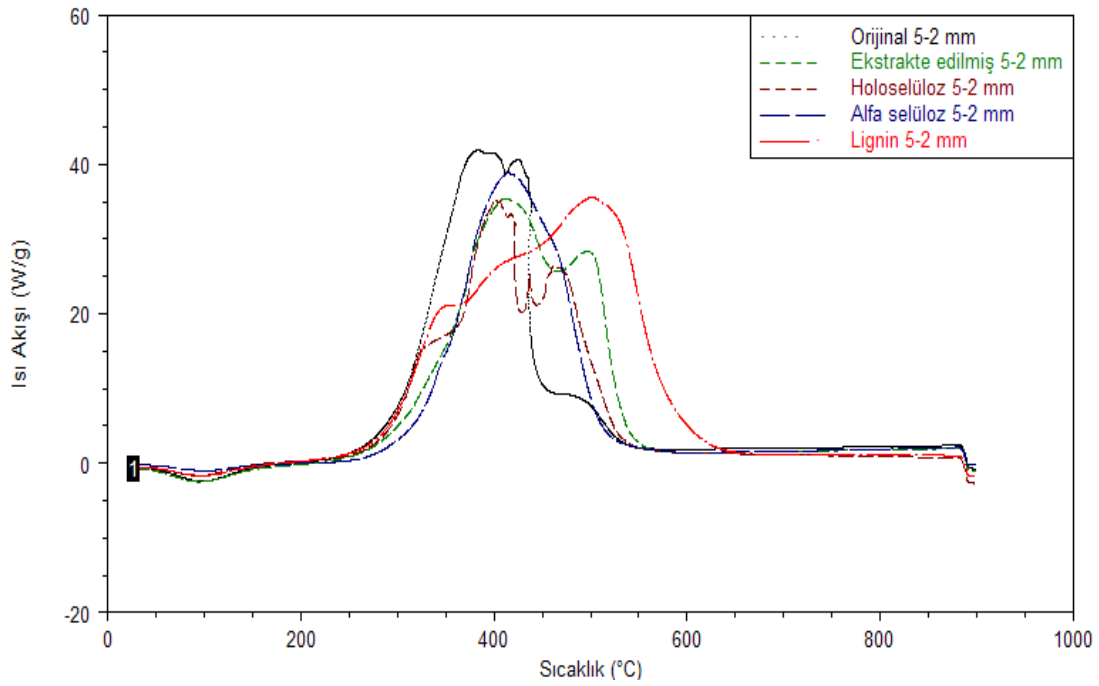
Tane boyutunun 0,5-0,25 mm aralığına indirilmesi sonucunda, orijinal numune tüm boyut fraksiyonları arasında maksimum bozunma hız değerine ulaşmıştır. Tane boyutunun küçülmesi sonucunda artan yüzey alanına bağlı olarak reaktivitede ortaya çıkan bu artış, bu yüksek hızın ortaya çıktığı sıcaklığın da tüm boyut fraksiyonları arasında en düşük sıcaklık olmasına yol açmıştır. Benzer şekilde, orijinal numuneye yapısal olarak en fazla benzeyen bileşen olması gereken ekstraktif maddesiz numune için de aynı eğilim görülmüş ve maksimum bozunma hızına ve bu hıza karşılık gelen en düşük sıcaklıklara bu en küçük tane boyut fraksiyonunda rastlanmıştır.

Holoselülozun 0,5-0,25 mm aralığında vermiş olduğu maksimum bozunma hızı tüm fraksiyonlar arasında 10-5 mm boyutundan sonraki en düşük hız olarak ölçülmesine rağmen, DTA eğrisinden belirlenen maksimum sıcaklık farkı açısından en yüksek değere sahiptir.

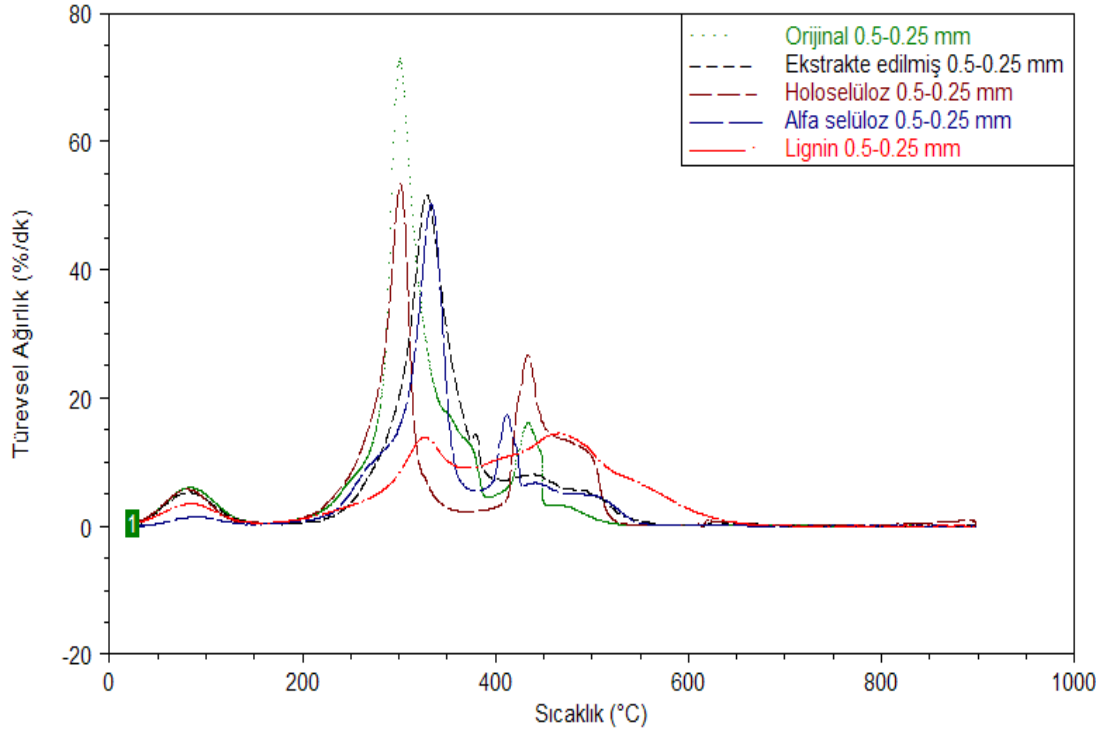
Alfa selüloz, maksimum bozunma hızı bakımından, ekstraktif maddesiz numune ise maksimum bozunma hızı sıcaklığı bakımından tüm boyut fraksiyonları için yakın değerler göstermiştir.



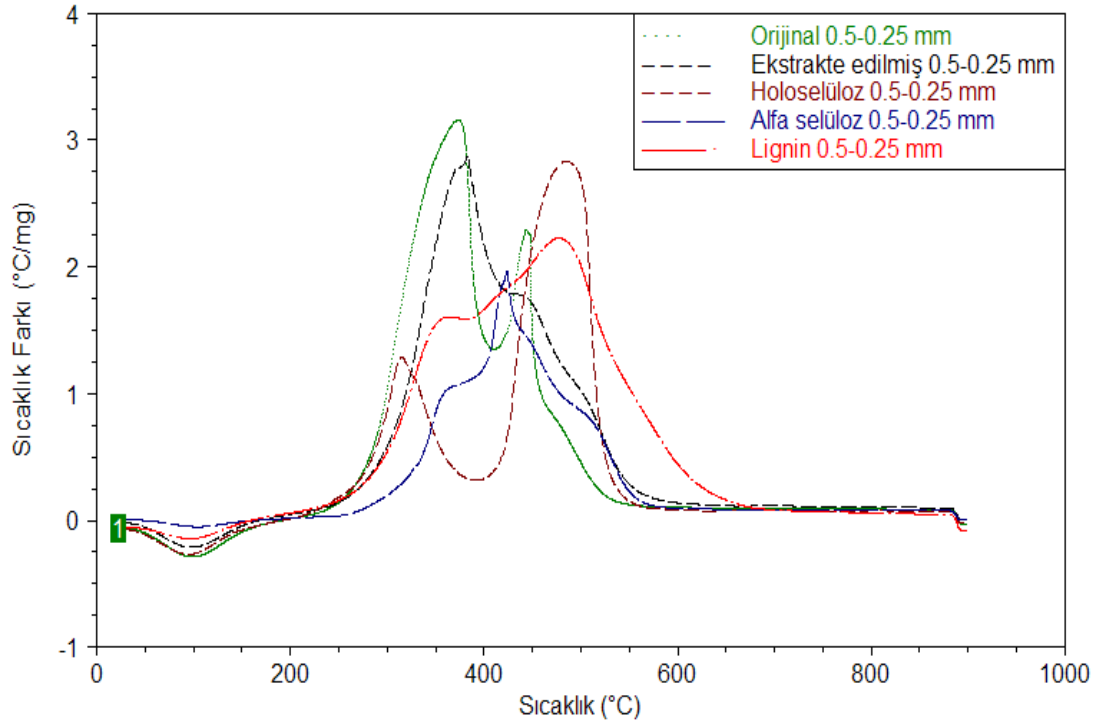
Şekil 5.32 : Orijinal numune ve yapılarının 5-2 mm tane boyutunda DTA eğrileri.



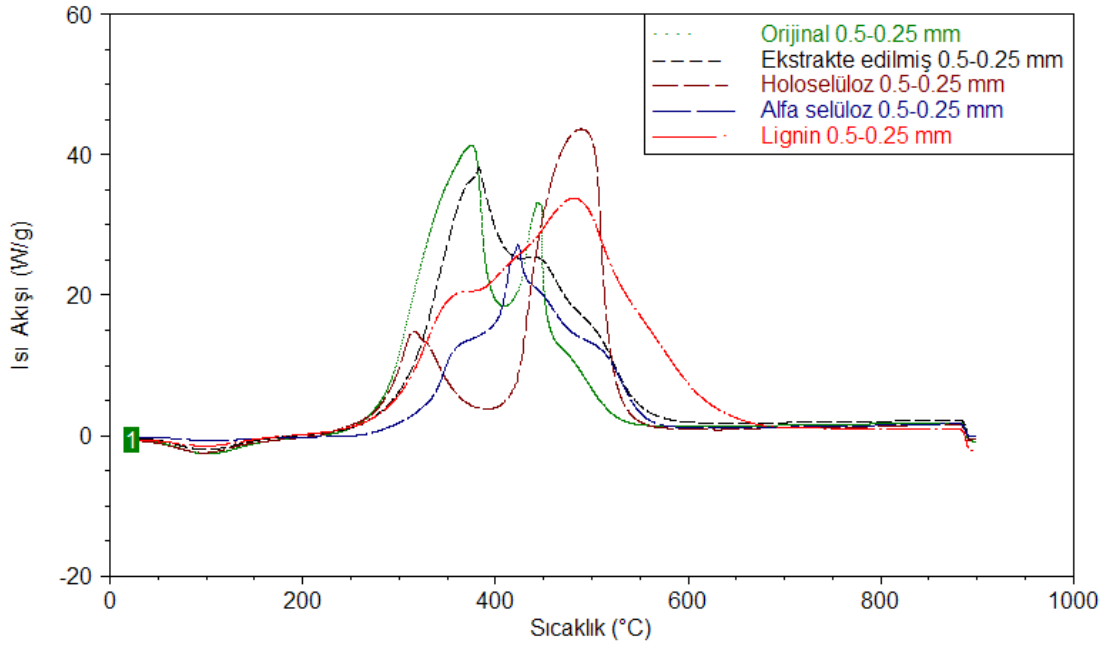
Şekil 5.33 : Orijinal numune ve yapılarının 5-2 mm tane boyutunda DSC eğrileri.



Şekil 5.34 : Orijinal numune ve yapısalların 0,5-0,25 mm tane boyutunda DTG eğrileri.



Şekil 5.35 : Orijinal numune ve yapısalların 0,5-0,25 mm tane boyutunda DTA eğrileri.



Şekil 5.36 : Orijinal numune ve yapısalların 0,5-0,25 mm tane boyutunda DSC eğrileri.

5.2.3 Düşey boru fırın numunelerinin yanma sonuçları

Bu bölümde orijinal numunelerin farklı tane boyutlarında ve farklı sıcaklık koşullarında düşey boru fırında yakılmasıyla elde edilen yanmış/yanmamış kalıntıların yanma sonuçları verilmiş ve incelenmiştir. Elde edilen yanma sonuçları sabit sıcaklıkta tane boyutunun etkisi ve sabit tane boyutunda farklı sıcaklıkların etkisine göre sınıflandırılarak, karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir.

5.2.3.1 600 °C düşey boru fırın numunelerinin yanma sonuçları

Orijinal ana numune, +10 mm, 10-5 mm, 5-2 mm, 2-1 mm, 1-0.5 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunelerin, 600 °C sıcaklıktaki düşey boru fırında yanmasıyla elde edilen yanmış yanmamış kalıntıların, kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.37-Şekil 5.40'de, bu eğrilerden belirlenen numunelerin tutuşma sıcaklıkları ve yanma özellikleri sırasıyla Çizelge 5.18 ve Çizelge 5.19'da verilmiştir.

Numunelerin kuru hava ortamında yakılması sürecinde sıcaklığın yükselmesiyle birlikte nemin uzaklaşması ve kısmen uçucu madde çıkışı en önemli aşamaları oluşturmaktadır. Biyokütle taneciklerinin düşey boru fırının radyasyon bölgesini çok kısa süre içerisinde geçmeleri nedeniyle, bir miktar uçucu madde yanmasının meydana gelebileceği; fakat heterojen fazda gerçekleşmesi gereken yarı kok yanması için koşulların yeterli olmadığı unutulmamalıdır. Bu durum özellikle büyük tane

boyutları için daha belirgindir. TG eğrisinde numunelerde meydana gelen kütle kayıplarının neden olduğu ağırlık azalması (Şekil 5.37), DTG eğrisinde sıcaklığa bağlı olarak kütle kayıplarının neden olduğu ağırlık kayıp hızlarındaki değişim (Şekil 5.38), DTA eğrisinde numune ve çevre arasındaki sıcaklık farkları (Şekil 5.39), DSC eğrisinde ise numune ve ortam arasındaki ısı alışverişleri görülmektedir (Şekil 5.40).

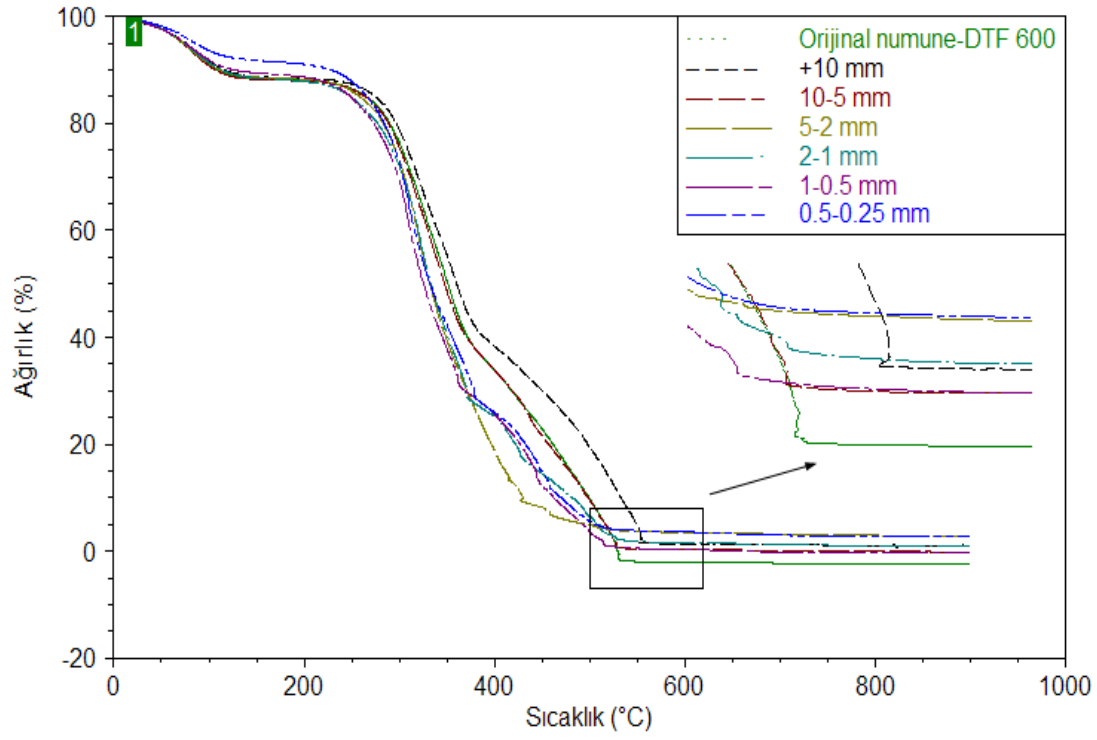
600 °C düşey boru fırın numuneleri sıcaklığın yükselmesiyle birlikte Çizelge 5.18’de belirtilen tutuşma sıcaklıklarında tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta, Çizelge 5.19’da belirtilen maksimum yanma hızlarına, belirtilen en yüksek sıcaklıklarda ulaşmaktadırlar. En yüksek tutuşma sıcaklığı, ağırlığının %22,5’ini kaybettiği 290 °C ile 5-2 mm tane boyutu aralığındaki numuneye aitken, en düşük tutuşma sıcaklığı ağırlığının %15’ini kaybettiği 267 °C ile ana numuneye aittir. Düşey boru fırın aşamasında uçucu maddenin bir kısmının uygulanan sıcaklığa bağlı olarak uzaklaşmış olması nedeniyle, bu deneylerden alınan numunelerin termal analizlerinde daha az uçucu madde açığa çıkartmaları söz konusu olduğundan yanma davranışlarında farklılıklar olması kaçınılmazdır.

En yüksek maksimum yanma hızı 310 °C’de 69,93 %/dk ile 0,5-0,25 mm tane boyutuna aitken, en düşük maksimum yanma hızı 356 °C’de 22.71 %/dk ile +10 mm tane boyutuna aittir. Bu durum artan tane boyutuna bağlı olarak termal reaktivitenin azalması şeklinde açıklanabilir.

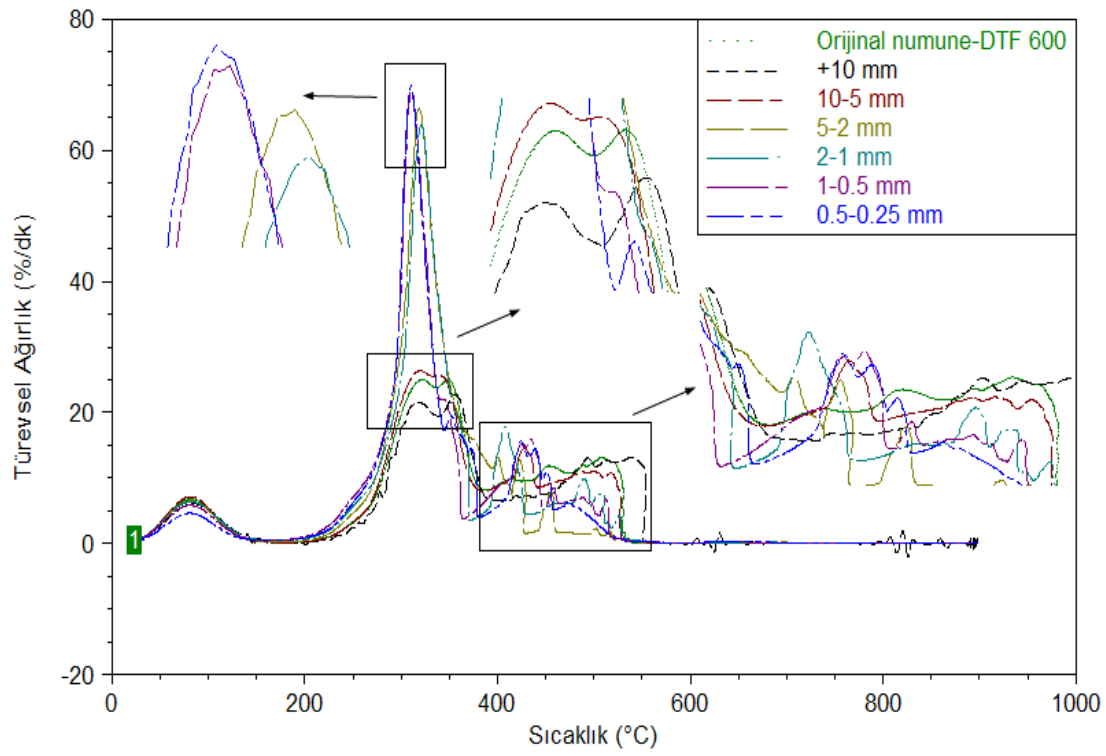
Çizelge 5.18 : DTF 600 °C numunelerinin tutuşma sıcaklıkları.

DTF 600 °C numuneleri	Tutuşma sıcaklığı (°C)
DTF 600 °C orijinal numune	267
+ 10 mm	267
10 – 5 mm	269
5 – 2 mm	290
2 – 1 mm	288
1 – 0,5 mm	285
0,5 – 0,25 mm	286

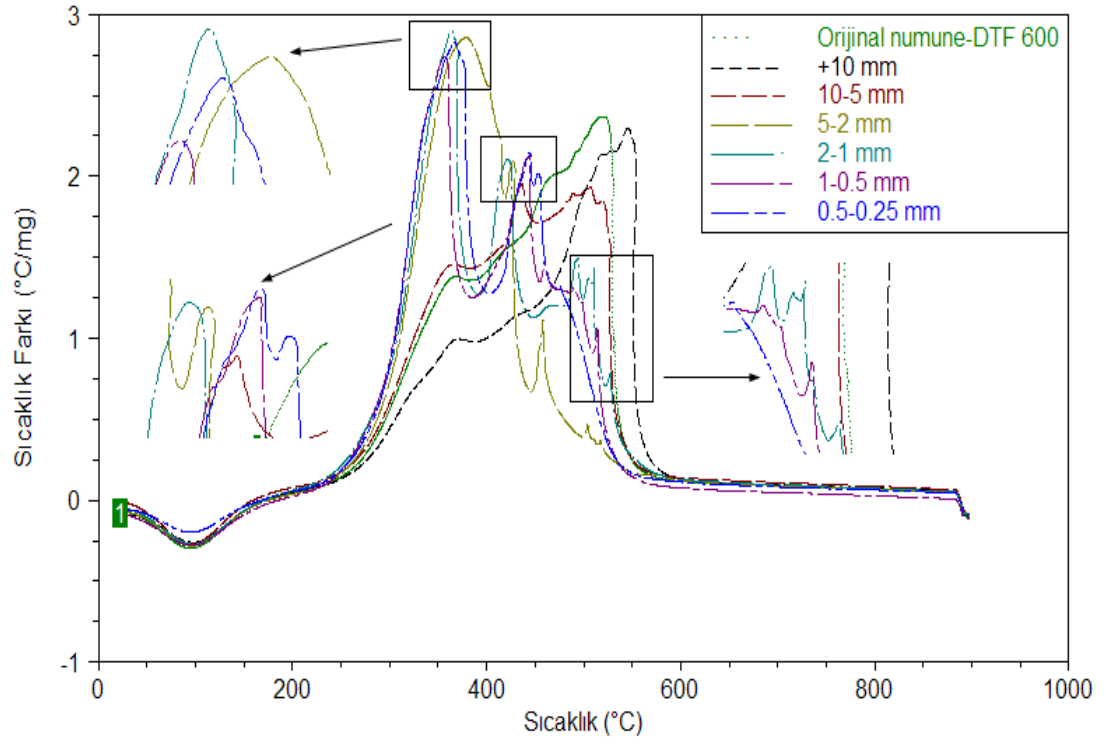
DTA eğrileri (Şekil 5.39) incelendiğinde, daha büyük tane boyutundan (ana numune, +10 mm ve 10-5 mm arası) elde edilen numunelerde uçucu yanması ve yarıkok yanması tek bir pik olarak görülse de 350 °C sıcaklığa yakın bölgelerde eğrilerde değişim gözlenmektedir. Aynı eğilim DSC eğrilerinde de (Şekil 5.40) görülmektedir.



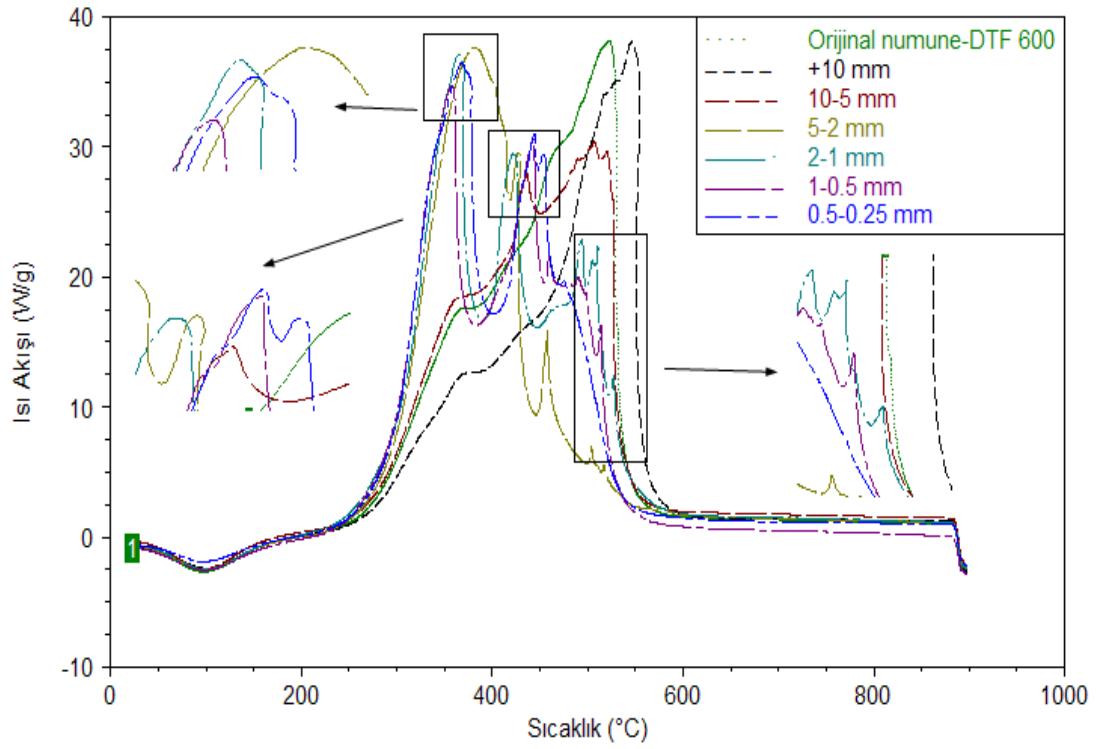
Şekil 5.37 : DTF 600 °C numunelerinin TG eğrileri.



Şekil 5.38 : DTF 600 °C numunelerinin DTG eğrileri.



Şekil 5.39 : DTF 600 °C numunelerinin DTA eğrileri.



Şekil 5.40 : DTF 600 °C numunelerinin DSC eğrileri.

Çizelge 5.19 : DTF 600 °C numunelerinin yanma özellikleri.

DTF 600 °C numuneleri	Yanma Süresi (dk)	Yanma süresi (dk) (kuru baz)	Yanma Verimi (%)	dm/dt (max) (%/dk)	T _{max} (°C)
DTF 600 °C orijinal numune	6,68	13,05	84,74	25,05	349
+ 10 mm	7,09	13,47	84,48	22,71	356
10 – 5 mm	7,40	13,79	84,06	26,34	319
5 – 2 mm	4,32	11,14	71,18	66,45	319
2 – 1 mm	6,42	13,20	74,87	63,95	321
1 – 0,5 mm	6,05	12,77	75,28	68,85	311
0,5 – 0,25 mm	6,33	13,08	75,28	69,93	310

Aynı DTA eğrilerinde daha küçük tane boyutları için (5-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm ve 0,5-0,25 mm) uçucu madde yanmalarının daha yavaş gerçekleştiği ve ekzoterm piklerin iki kısma ayrılarak yarıkok yanmalarının gerçekleştiği söylenebilir. Aynı eğilim DSC, TG ve DTG eğrilerinde de görülmektedir. Yarıkokun yanması ile birlikte heterojen katı gaz tepkimeleri gerçekleşmektedir. Yarıkok yanması uçucu maddenin yanmasından daha yavaş gerçekleşmekte ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim DTG eğrisinde görülmektedir (Şekil 5.38).

Yarıkok yanmaları 550 °C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimleri bahsedilen görece daha büyük tane boyutlarında daha yüksek değerlere sahipken, görece daha düşük tane boyutlarında yanma veriminin azaldığı yorumu yapılabilmektedir. Bu durum, küçük tane boyutlarının daha reaktif olmaları sebebiyle, düşey boru fırın aşamasında organik maddenin daha büyük oranlarda bozularak inorganik mineral madde açısından göreceli olarak zenginleşmesinden kaynaklanabilir.

Ayrıca, 5-2 mm tane boyut aralığı ve daha küçük tane boyut aralıkları için dm/dt_(max) değerleri daha büyük tane boyutlarına göre oldukça belirgin şekilde yükselmiştir.

5.2.3.2 700 °C düşey boru fırın numunelerinin yanma sonuçları

Orijinal ana numune, +10 mm, 10-5 mm, 5-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunelerin, 700 °C sıcaklıktaki düşey boru fırında yanmasıyla elde edilen yanmış yanmamış kalıntıların, kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.41-Şekil 5.44'de, bu eğrilerden belirlenen numunelerin tutuşma sıcaklıkları ve yanma özellikleri sırasıyla Çizelge 5.20 ve Çizelge 5.21'da verilmiştir.

Numunelerin kuru hava ortamında yakılması sürecinde sıcaklığın yükselmesiyle birlikte nem ve uçucu madde çıkışını takiben 600°C'ye göre bu sıcaklıkta daha fazla oranda uçucu maddenin yanması söz konusudur. TG eğrisinde kütle kayıplarının neden olduğu ağırlık azalması (Şekil 5.41), DTG eğrisinde sıcaklığa bağlı olarak kütle kayıplarının neden olduğu ağırlık kayıp hızlarındaki değişim (Şekil 5.42), DTA eğrisinde nem çıkışına ait endotermik pikler ile yanmadan kaynaklanan ekzotermik pikler (Şekil 5.43), DSC eğrisinde de incelenen sıcaklık aralığında ortaya çıkan ısı akışları görülmektedir (Şekil 5.44).

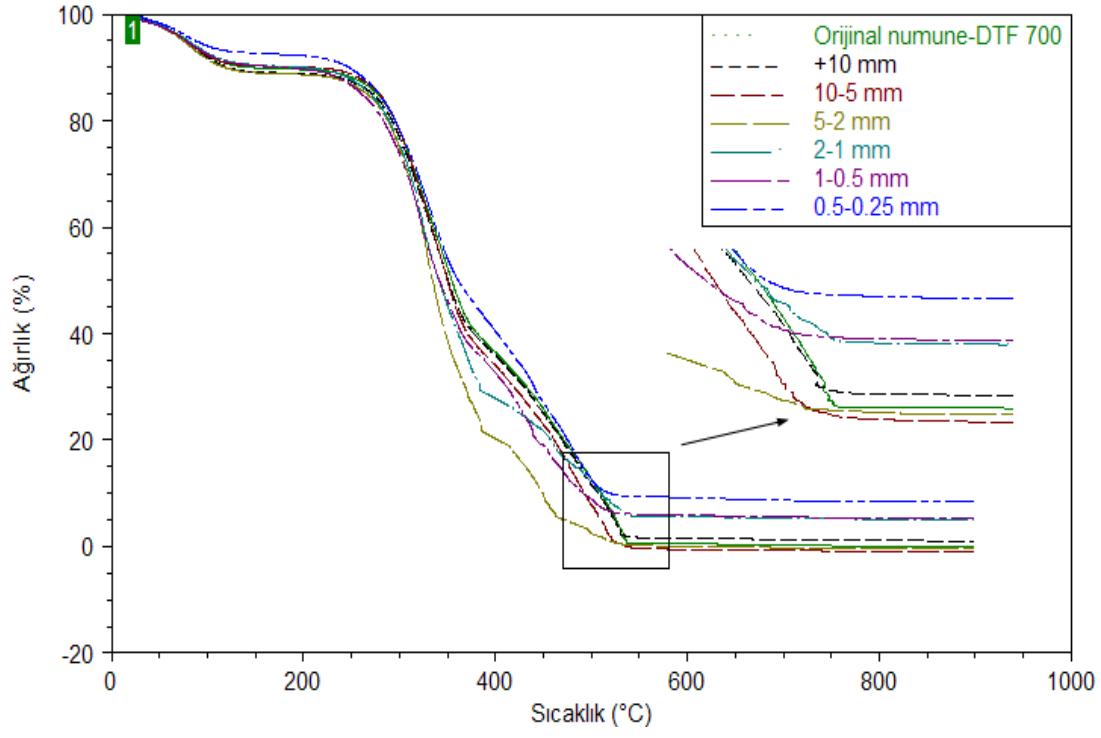
700 °C düşey boru fırın numuneleri sıcaklığın yükselmesiyle birlikte Çizelge 5.20'de belirtilen tutuşma sıcaklıklarında tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta, Çizelge 5.21'de belirtilen maksimum yanma hızlarına, belirtilen en yüksek sıcaklıklarda ulaşmaktadırlar. En yüksek tutuşma sıcaklığı, ağırlığının %22,75'ini kaybettiği 295 °C ile 5-2 mm tane boyutu aralığındaki numuneye aitken, en düşük tutuşma sıcaklığı ağırlığının %13'ünü kaybettiği 266 °C ile 10-5 mm tane boyutu aralığındaki numuneye aittir.

En yüksek maksimum yanma hızı 329 °C'de 72,94 %/dk ile 5-2 mm tane boyutuna aitken, en düşük maksimum yanma hızı 321 °C'de 24,76 %/dk ile ana numuneye aittir.

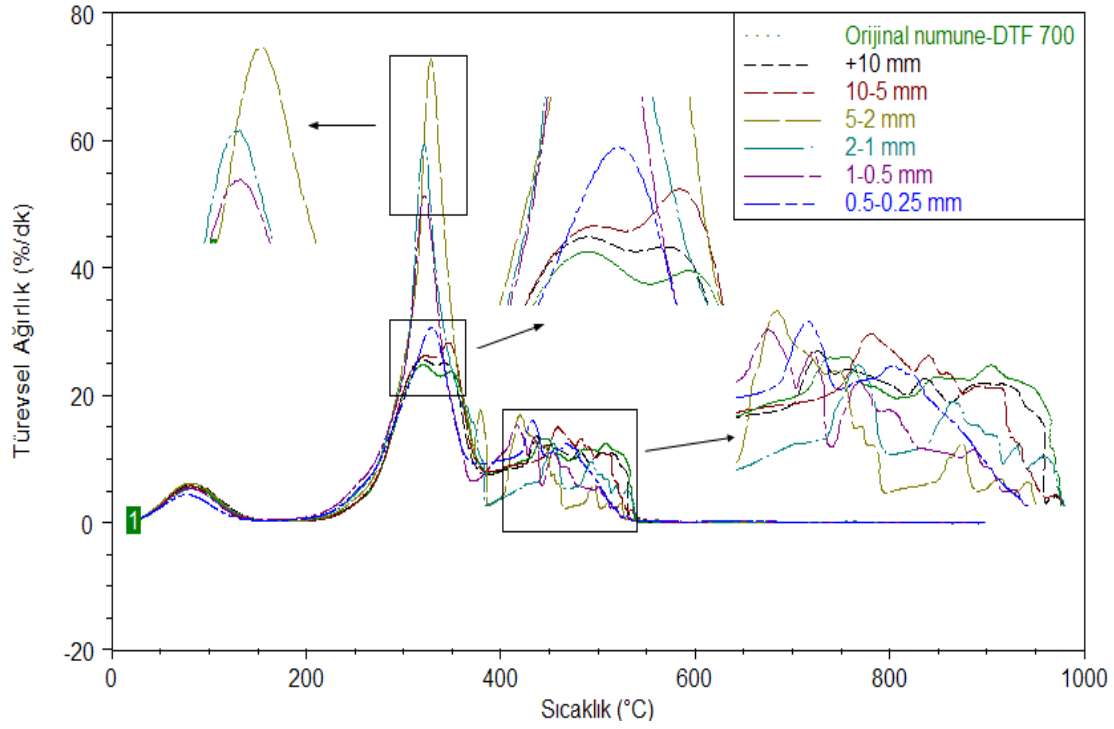
Çizelge 5.20 : DTF 700 °C numunelerinin tutuşma sıcaklıkları.

DTF 700 °C numuneleri	Tutuşma sıcaklığı (°C)
DTF 700 °C orijinal	
numune	269
+ 10 mm	267
10 – 5 mm	266
5 – 2 mm	295
2 – 1 mm	285
1 – 0,5 mm	284
0,5 – 0,25 mm	278

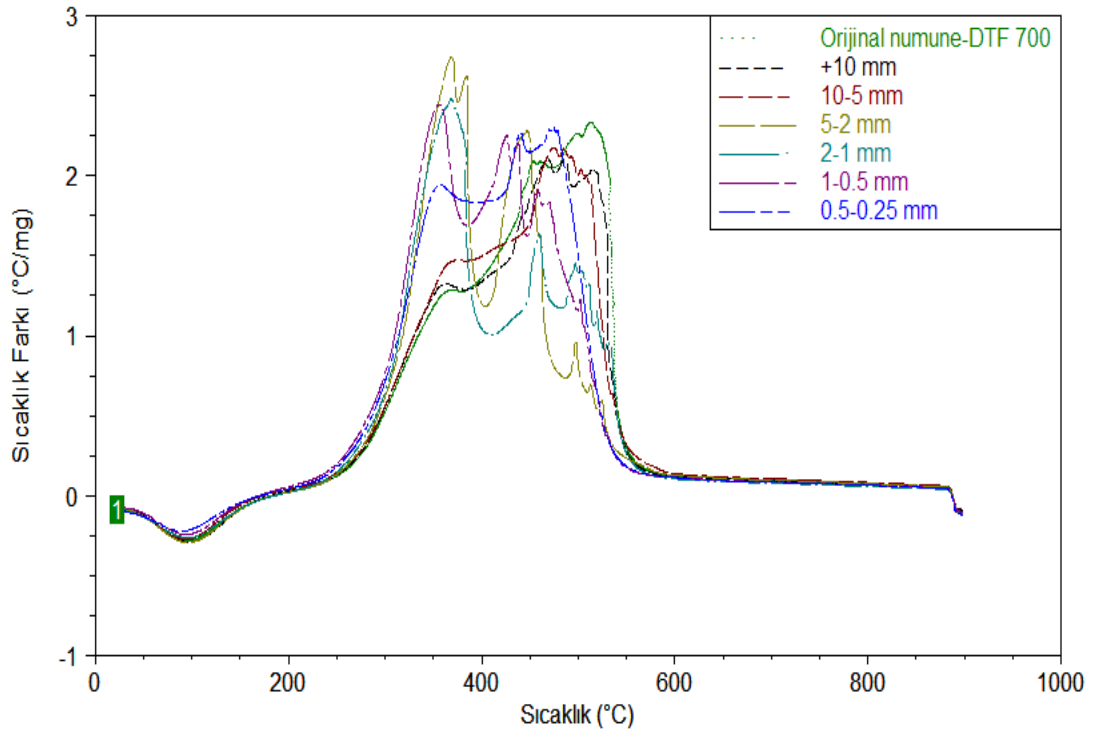
DTA eğrileri (Şekil 5.43) incelendiğinde, daha büyük tane boyutundan (ana numune, +10 mm ve 10-5 mm arası) elde edilen numunelerde uçucu yanması ve yarıkok yanması tek bir pik olarak görülse de 400 °C sıcaklığa yakın bölgelerde eğrilerde değişim gözlenmektedir. Aynı eğilim DSC eğrilerinde de (Şekil 5.44) görülmektedir.



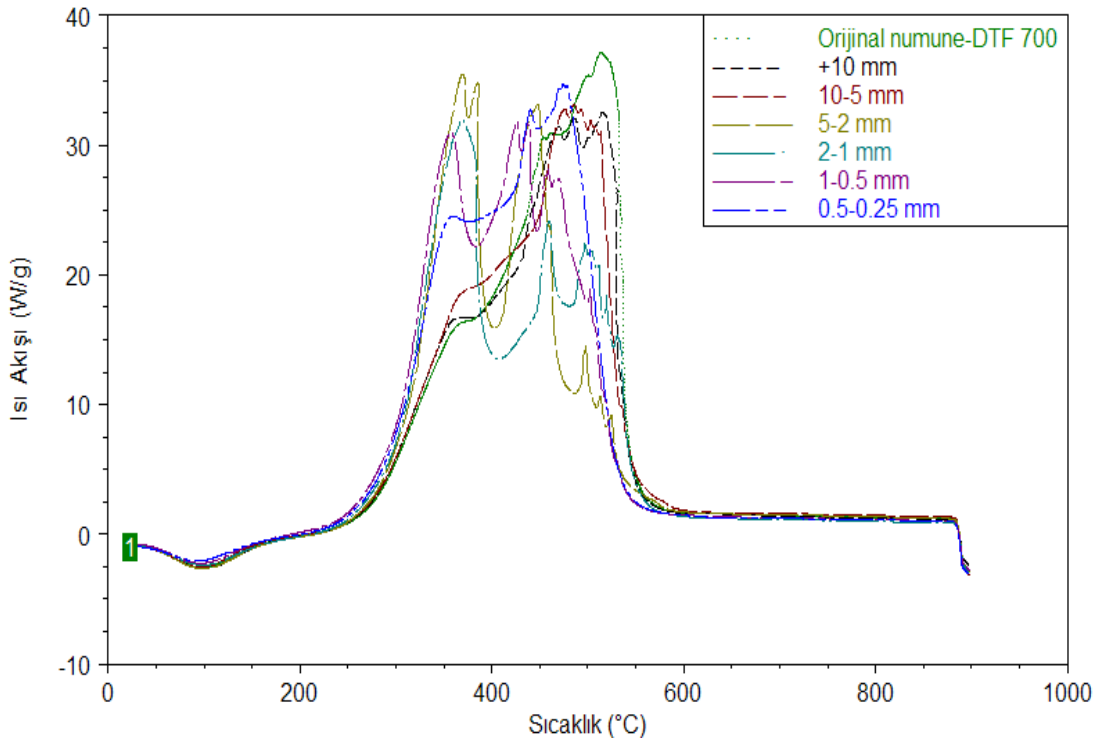
Şekil 5.41 : DTF 700 °C numunelerinin TG eğrileri.



Şekil 5.42 : DTF 700 °C numunelerinin DTG eğrileri.



Şekil 5.43 : DTF 700 °C numunelerinin DTA eğrileri.



Şekil 5.44 : DTF 700 °C numunelerinin DSC eğrileri.

Çizelge 5.21 : DTF 700 °C numunelerinin yanma özellikleri.

DTF 700 °C numuneleri	Yanma Süresi (dk)	Yanma süresi (dk) (kuru baz)	Yanma Verimi (%)	dm/dt (max) (%/dk)	T _{max} (°C)
DTF 700 °C orijinal numune	6,89	13,31	85,66	24,76	321
+ 10 mm	7,03	13,41	83,98	25,58	320
10 – 5 mm	7,96	14,30	87,21	28,26	346
5 – 2 mm	5,96	12,93	76,71	72,94	329
2 – 1 mm	6,60	13,35	75,49	59,41	322
1 – 0,5 mm	6,55	13,25	73,63	51,31	322
0,5 – 0,25 mm	6,51	13,13	75,51	30,57	329

Aynı DTA eğrilerinde daha küçük tane boyutları için (5-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm ve 0,5-0,25 mm) uçucu madde yanmalarının daha yavaş gerçekleştiği ve ekzoterm piklerin iki kısma ayrılarak yarıkok yanmalarının gerçekleştiği söylenebilir. Aynı eğilim DSC, TG ve DTG eğrilerinde de görülmektedir. Yarıkokun yanması ile birlikte heterojen katı gaz tepkimeleri gerçekleşmektedir. Yarıkok yanması uçucu maddenin yanmasından daha yavaş gerçekleşmekte ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim DTG eğrisinde görülmektedir (Şekil 5.42). 700°C’de termal işlem görmüş numunelerin ağırlık kayıp hızları 600°C’ye maruz kalmış numunelerin ağırlık kayıp hızları ile karşılaştırıldığında, özellikle 2-1 mm aralığından itibaren küçük boyut fraksiyonları için ağırlık kayıp hızlarının çok belirgin şekilde yavaşladığı görülmektedir. Bu da uygulanan termal işlemin uçucu madde içeriğini azaltmasıyla açıklanabilir.

Yarıkok yanmaları 550 °C’ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimleri 600 °C sıcaklıkta görülen sonuçlara benzer şekilde, bahsedilen görece daha büyük tane boyutlarında daha yüksek değerlere sahipken, görece daha düşük tane boyutlarında yanma veriminin azaldığı yorumu yapılabilmektedir.

5.2.3.3 800 °C düşey boru fırın numunelerinin yanma sonuçları

Orijinal ana numune, +10 mm, 10-5 mm, 5-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunelerin, 800 °C sıcaklıktaki düşey boru fırında yanmasıyla elde edilen yanmış yanmamış kalıntıların, kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.45-Şekil 5.48’de, bu eğrilerden belirlenen numunelerin tutuşma sıcaklıkları ve yanma özellikleri sırasıyla Çizelge 5.22 ve Çizelge 5.23’de verilmiştir.

800 °C düşey boru fırın numuneleri sıcaklığın yükselmesiyle birlikte Çizelge 5.22’de belirtilen tutuşma sıcaklıklarında tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta, Çizelge 5.23’de belirtilen maksimum yanma hızlarına, belirtilen en yüksek sıcaklıklarda ulaşmaktadırlar. En yüksek tutuşma sıcaklığı, ağırlığının %26’sını kaybettiği 308 °C ile 2-1 mm tane boyutu aralığındaki numuneye aittir. Ölçülen bu sıcaklık düşey boru fırında işlem görmüş numuneler için tespit edilmiş en yüksek tutuşma sıcaklığıdır. En düşük tutuşma sıcaklığı ise, ağırlığının %14’ünü kaybettiği 267 °C ile +10 mm tane boyutundaki numuneye aittir.

En yüksek maksimum yanma hızı 307 °C’de 77,16 %/dk ile 0,5-0,25 mm tane boyutuna aitken, en düşük maksimum yanma hızı 354 °C’de 22.9 %/dk ile +10 mm tane boyutundaki numuneye aittir. Bu durum, en yüksek maksimum yanma hızının en küçük tane boyutunda, en düşük maksimum yanma hızının ise, en büyük tane boyutunda ortaya çıktığını göstermektedir.

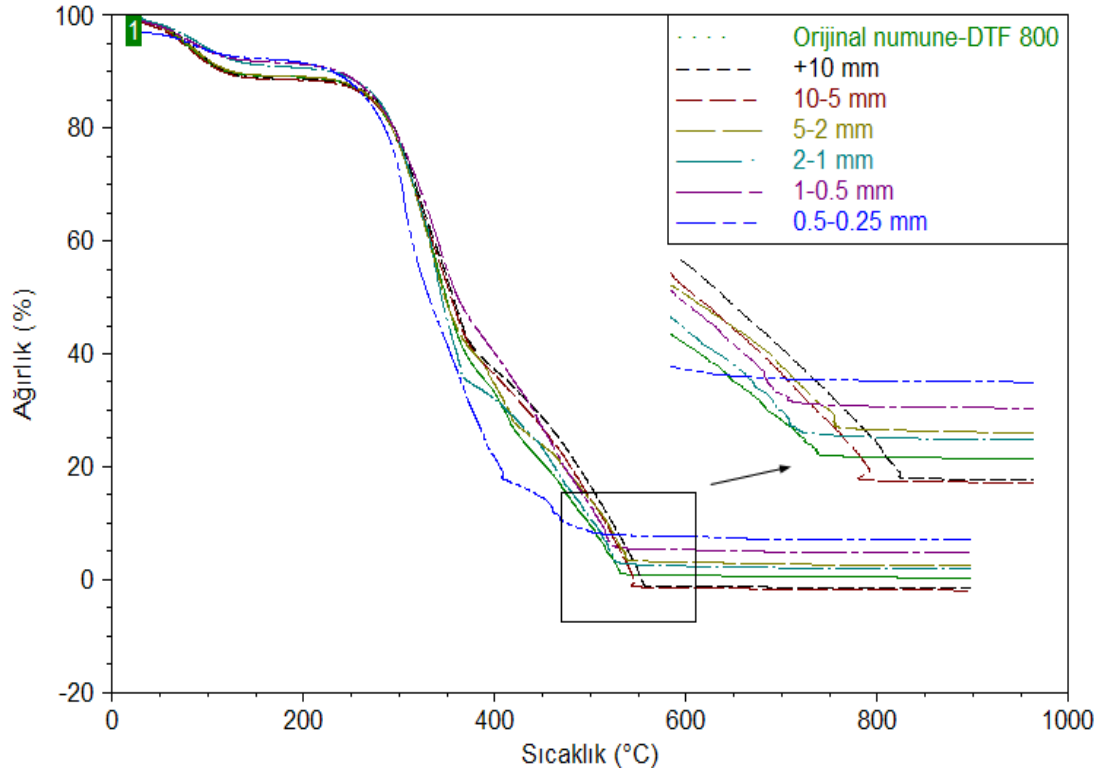
DTA eğrileri (Şekil 5.47) incelendiğinde, daha büyük tane boyutundan (ana numune, +10 mm ve 10-5 mm arası) elde edilen numunelerde uçucu yanması ve yarıkok yanması tek bir pik olarak görülse de 350 °C sıcaklığa yakın bölgelerde eğrilerde değişim gözlenmektedir. Aynı eğilim DSC eğrilerinde de (Şekil 5.48) görülmektedir.

Aynı DTA eğrilerinde daha küçük tane boyutları için (5-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm ve 0,5-0,25 mm) uçucu madde yanmalarının daha yavaş gerçekleştiği ve ekzoterm piklerin iki kısma ayrılarak yarıkok yanmalarının gerçekleştiği söylenebilir. Aynı eğilim DSC, TG ve DTG eğrilerinde de görülmektedir.

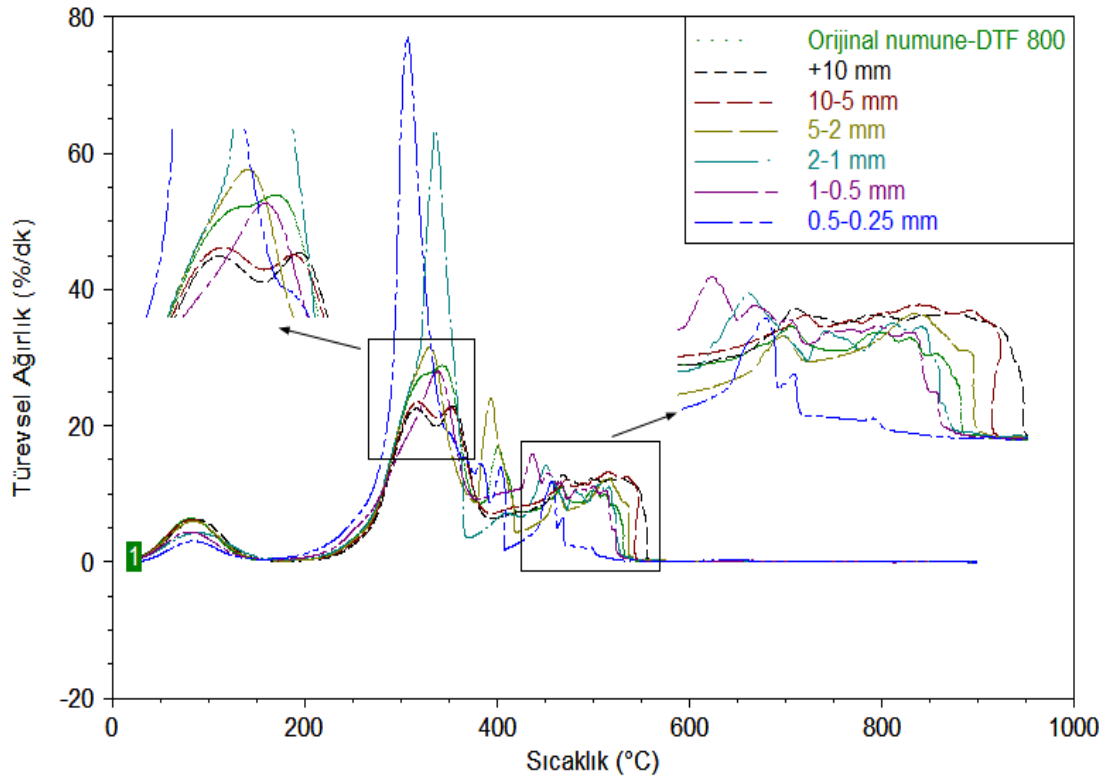
Çizelge 5.22 : DTF 800 °C numunelerinin tutuşma sıcaklıkları.

DTF 800 °C numuneleri	Tutuşma sıcaklığı (°C)
DTF 800 °C orijinal numune	270
+ 10 mm	267
10 – 5 mm	269
5 – 2 mm	273
2 – 1 mm	308
1 – 0,5 mm	286
0,5 – 0,25 mm	284

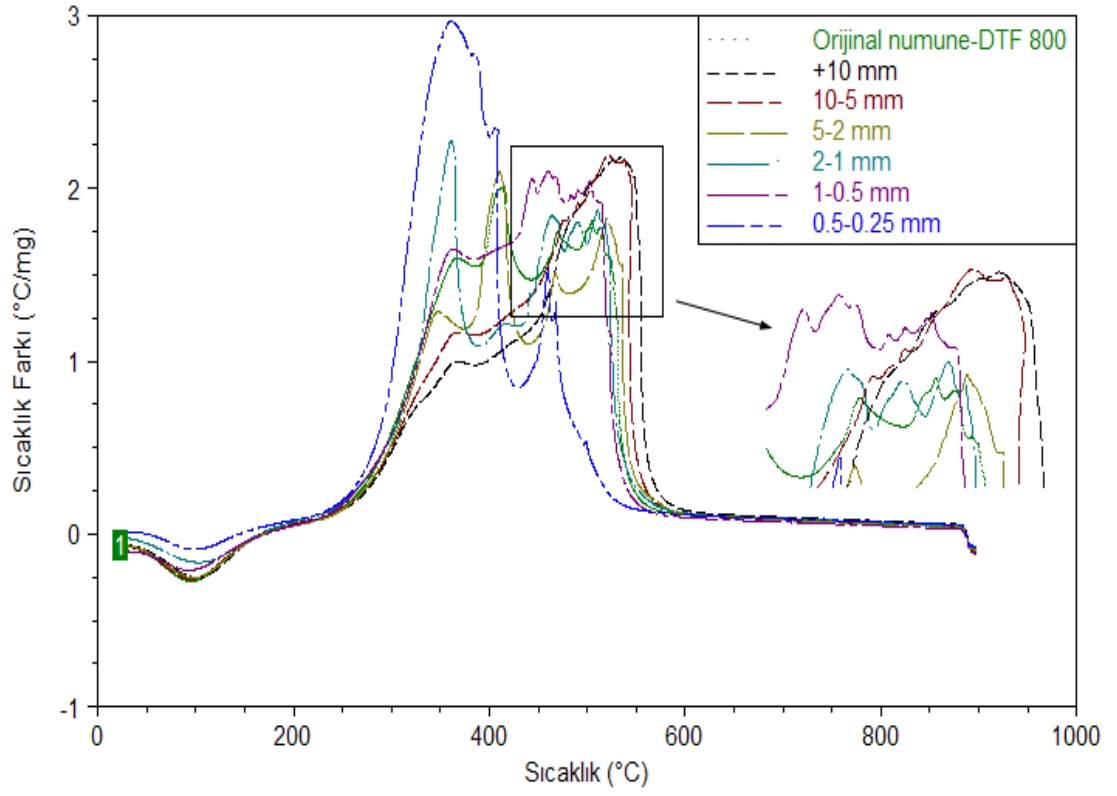
Yarıkokun yanması ile birlikte heterojen katı gaz tepkimeleri gerçekleşmektedir. Yarıkok yanması uçucu maddenin yanmasından daha yavaş gerçekleşmekte ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim DTG eğrisinde görülmektedir (Şekil 5.46).



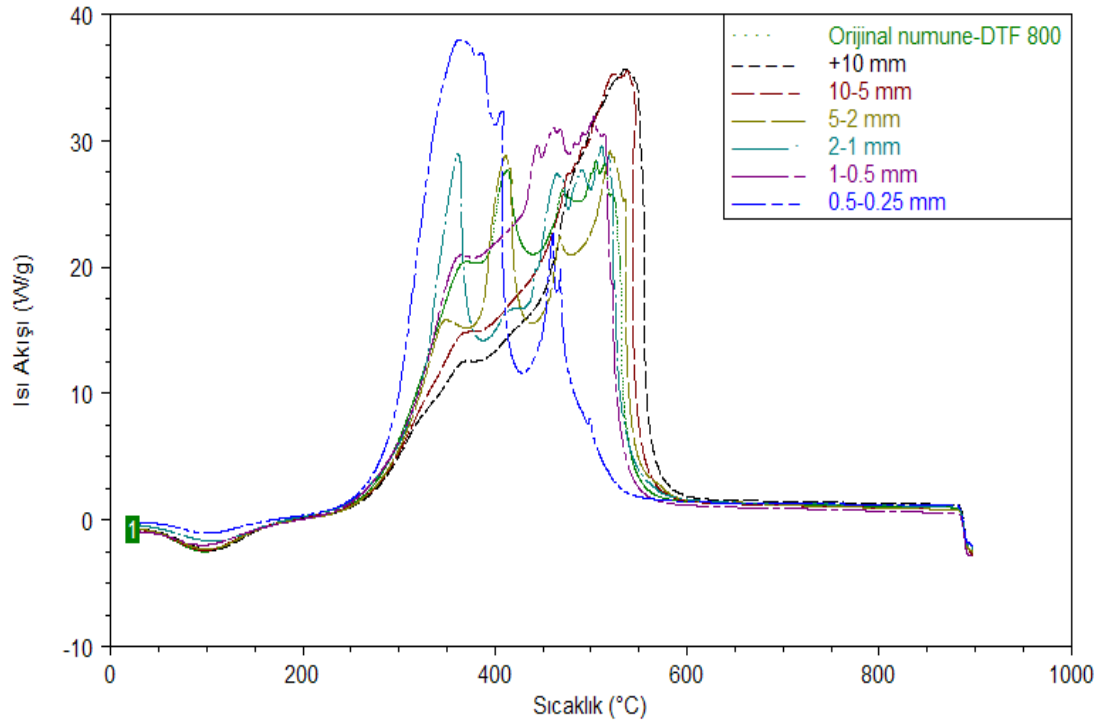
Şekil 5.45 : DTF 800 °C numunelerinin TG eğrileri.



Şekil 5.46 : DTF 800 °C numunelerinin DTG eğrileri.



Şekil 5.47 : DTF 800 °C numunelerinin DTA eğrileri.



Şekil 5.48 : DTF 800 °C numunelerinin DSC eğrileri.

Çizelge 5.23 : DTF 800 °C numunelerinin yanma özellikleri.

DTF 800 °C numuneleri	Yanma Süresi (dk)	Yanma süresi (dk) (kuru baz)	Yanma Verimi (%)	dm/dt (max) (%/dk)	T _{max} (°C)
DTF 800 °C orijinal numune	6,91	13,35	84,38	28,84	343
+ 10 mm	7,56	13,94	86,09	22,9	354
10 – 5 mm	7,38	13,80	85,28	23,45	318
5 – 2 mm	6,85	13,35	81,74	31,49	330
2 – 1 mm	5,92	13,18	71,05	63,26	336
1 – 0,5 mm	6,67	13,45	77,20	28,01	338
0,5 – 0,25 mm	6,20	12,91	72,50	77,16	307

Yarıkok yanmaları 550 °C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimleri 600 °C ve 700 °C sıcaklıkta görülen sonuçlara benzer şekilde, bahsedilen görece daha büyük tane boyutlarında daha yüksek değerlere sahipken, görece daha düşük tane boyutlarında yanma veriminin azaldığı yorumu yapılabilmektedir.

5.2.3.4 900 °C düşey boru fırın numunelerinin yanma sonuçları

Orijinal ana numune, +10 mm, 10-5 mm, 5-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunelerin, 900 °C sıcaklıktaki düşey boru fırında yanmasıyla elde edilen yanmış yanmamış kalıntıların, kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.49-Şekil 5.52'de, bu eğrilerden belirlenen numunelerin tutuşma sıcaklıkları ve yanma özellikleri sırasıyla Çizelge 5.24 ve Çizelge 5.25'de verilmiştir.

900 °C düşey boru fırın numuneleri sıcaklığın yükselmesiyle birlikte Çizelge 5.24'de belirtilen tutuşma sıcaklıklarında tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta, Çizelge 5.24'de belirtilen maksimum yanma hızlarına, belirtilen en yüksek sıcaklıklarda ulaşmaktadırlar. En yüksek tutuşma sıcaklığı, ağırlığının %20'sini kaybettiği 293 °C ile 1-0,5 mm tane boyutu aralığındaki numuneye aitken, en düşük tutuşma sıcaklığı ağırlığının %14'ünü kaybettiği 268 °C ile 5-2 mm tane boyutu aralığındaki numuneye aittir.

En yüksek maksimum yanma hızı 318 °C'de 69,36 %/dk ile 2-1 mm tane boyutuna aitken, en düşük maksimum yanma hızı 350 °C'de 25,27 %/dk ile +10 mm tane boyutundaki numuneye aittir.

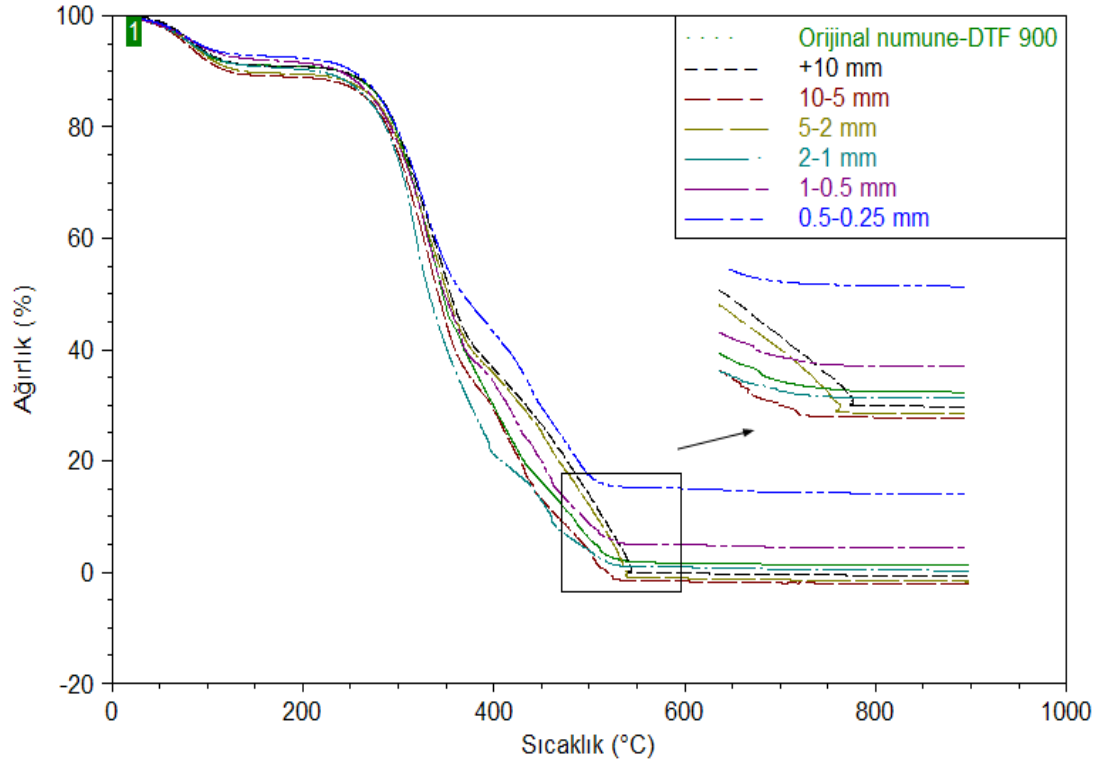
DTA eğrileri (Şekil 5.51) incelendiğinde, daha büyük tane boyutundan (ana numune, +10 mm, 10-5 mm ve 5-2 mm arası) elde edilen numunelerde uçucu yanması ve yarıkok yanması tek bir pik olarak görülse de 350 °C sıcaklığa yakın bölgelerde +10 mm, 10-5 mm ve 5-2 mm arası tane boyutu eğrilerinde değişim gözlenmektedir. Aynı eğilim DSC eğrilerinde de (Şekil 5.52) görülmektedir.

Aynı DTA eğrilerinde daha küçük tane boyutları için (2-1 mm, 1-0.5 mm ve 0,5-0,25 mm) uçucu madde yanmalarının daha yavaş gerçekleştiği ve ekzoterm piklerin iki kısma ayrılarak yarıkok yanmalarının gerçekleştiği söylenebilir. Aynı eğilim DSC, TG ve DTG eğrilerinde de görülmektedir. Yarıkokun yanması ile birlikte heterojen katı gaz tepkimeleri gerçekleşmektedir. Yarıkok yanması uçucu maddenin yanmasından daha yavaş gerçekleşmekte ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim DTG eğrisinde görülmektedir (Şekil 5.50).

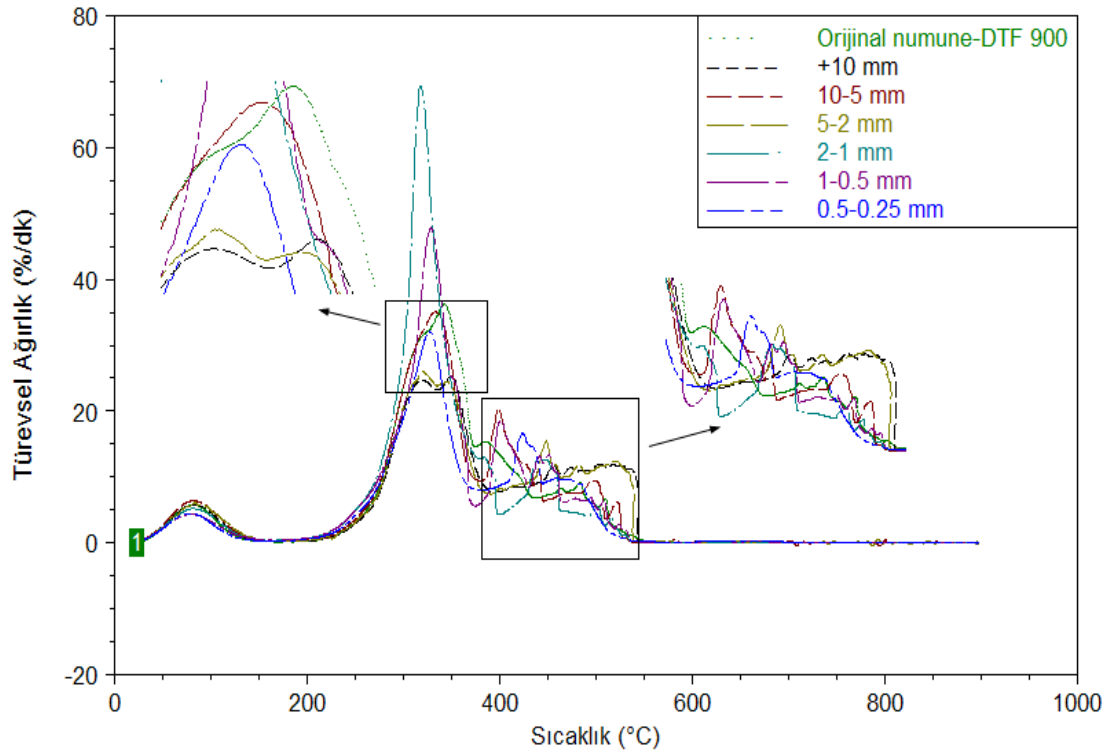
Yarıkok yanmaları 550 °C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimleri 600 °C ve 700 °C ve 800 °C sıcaklıkta görülen sonuçlara benzer şekilde, bahsedilen görece daha büyük tane boyutlarında daha yüksek değerlere sahipken, görece daha düşük tane boyutlarında yanma veriminin azaldığı yorumu yapılabilmektedir.

Çizelge 5.24 : DTF 900 °C numunelerinin tutuşma sıcaklıkları.

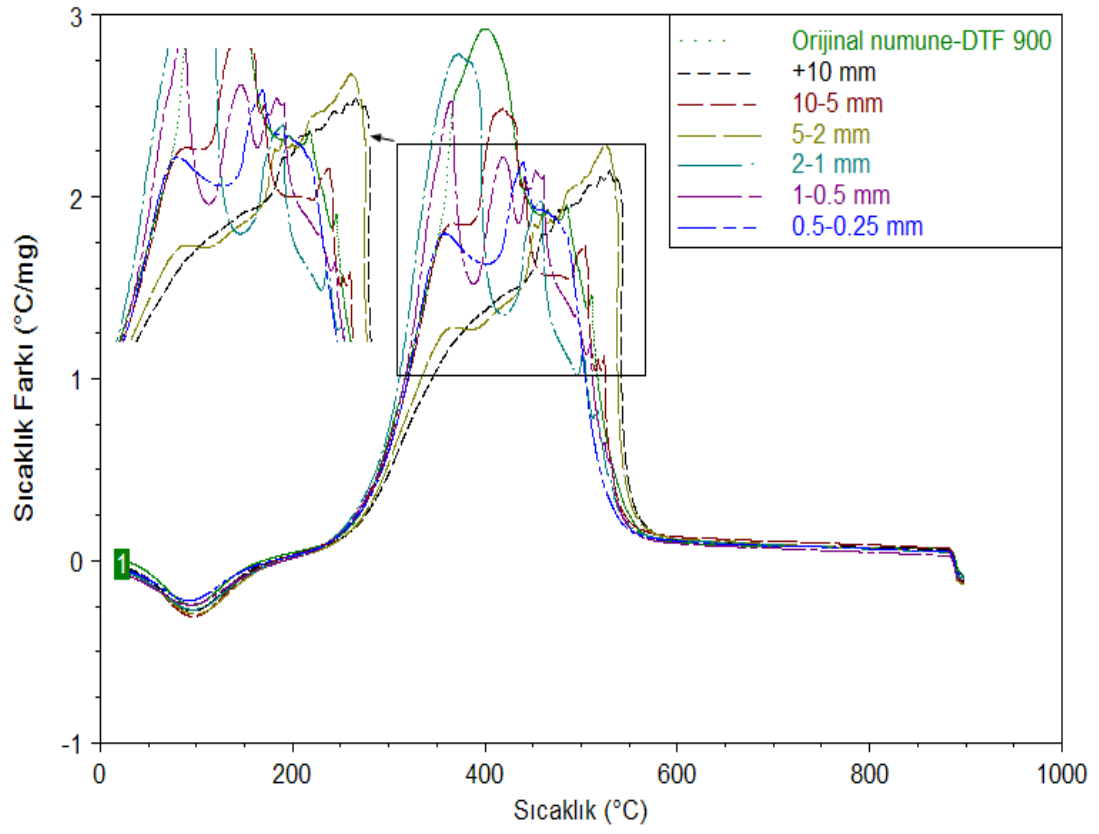
DTF 900 °C numuneleri	Tutuşma sıcaklığı (°C)
DTF 900 °C orijinal	
numune	270
+ 10 mm	269
10 – 5 mm	280
5 – 2 mm	268
2 – 1 mm	292
1 – 0,5 mm	293
0,5 – 0,25 mm	288



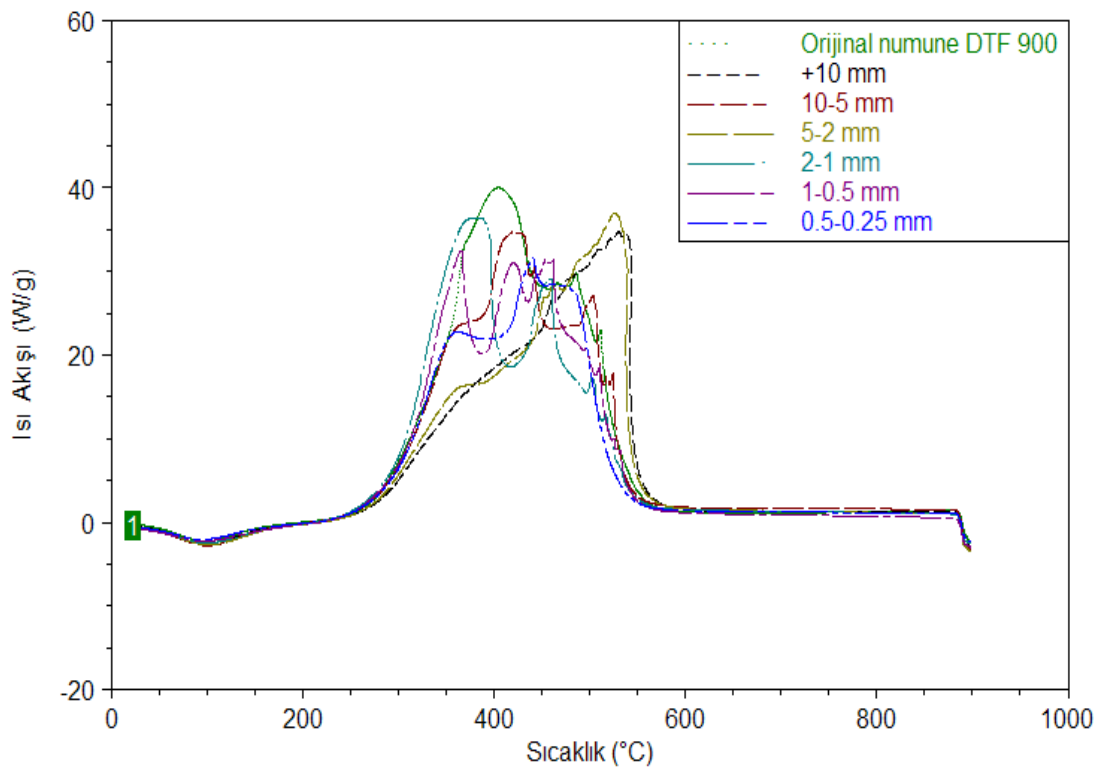
Şekil 5.49 : DTF 900 °C numunelerinin TG eğrileri.



Şekil 5.50: DTF 900 °C numunelerinin DTG eğrileri.



Şekil 5.51 : DTF 900 °C numunelerinin DTA eğrileri.



Şekil 5.52 : DTF 900 °C numunelerinin DSC eğriler.

Çizelge 5.25 : DTF 900 °C numunelerinin yanma özellikleri.

DTF 900 °C numuneleri	Yanma Süresi (dk)	Yanma süresi (dk) (kuru baz)	Yanma Verimi (%)	dm/dt (max) (%/dk)	T _{max} (°C)
DTF 900 °C orijinal numune	7,19	13,61	85,50	36,19	342
+ 10 mm	6,68	13,10	87,53	25,27	350
10 – 5 mm	6,45	13,11	82,60	35,06	333
5 – 2 mm	6,96	13,35	86,10	26,00	320
2 – 1 mm	6,17	13,03	76,96	69,36	318
1 – 0,5 mm	6,16	13,08	74,47	47,80	328
0,5 – 0,25 mm	6,47	13,29	68,16	32,06	327

5.2.3.5 Orijinal ve düşey boru fırın numunelerinin yanma sonuçlarının karşılaştırılması

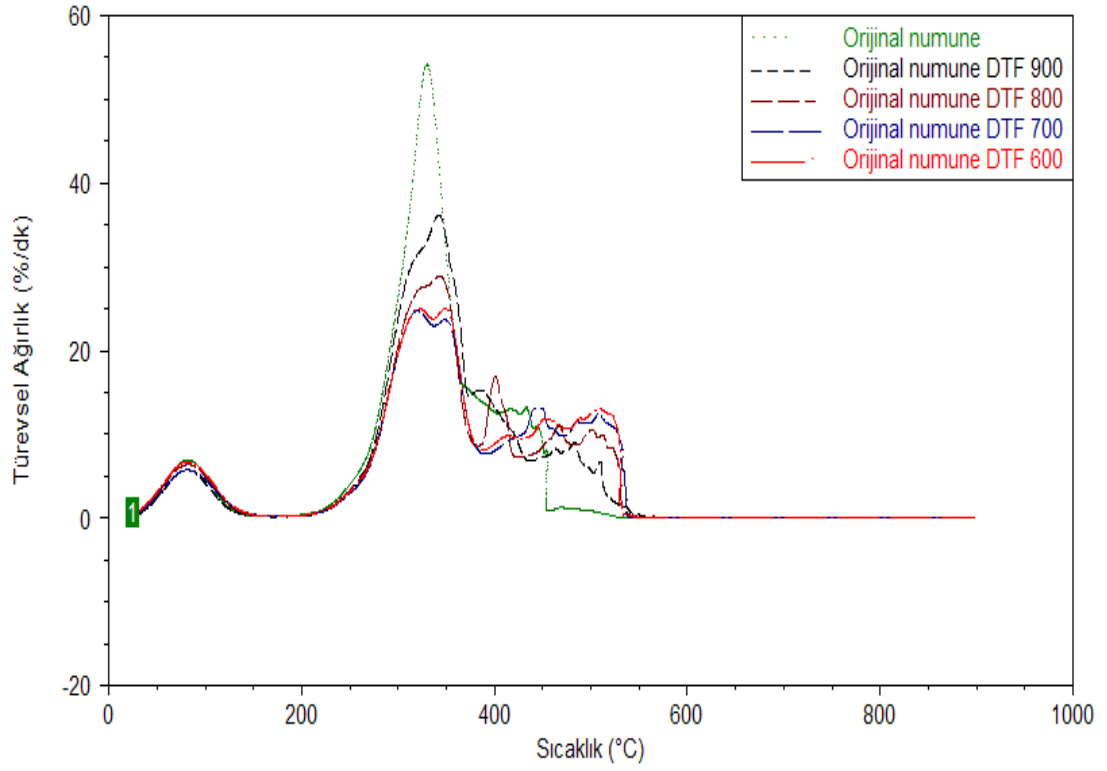
Bu bölümde orijinal numune ve orijinal numunenin farklı boyut fraksiyonlarının 600, 700, 800 ve 900 °C sıcaklıklarda düşey boru fırında yakılmasıyla elde edilmiş olan yanmış/yanmamış kalıntıların yanma sonuçları, aynı tane boyutlarında farklı sıcaklıklarda yanma davranımlarının görülebilmesi amacıyla karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir.

Bu amaçla orijinal ana numune, 5-2 mm ve 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numuneler ile, bu fraksiyonlardan elde edilen farklı sıcaklıklardaki yanmış yanmamış kalıntıları, bahsedilen tane boyutlarında birlikte incelenmiştir.

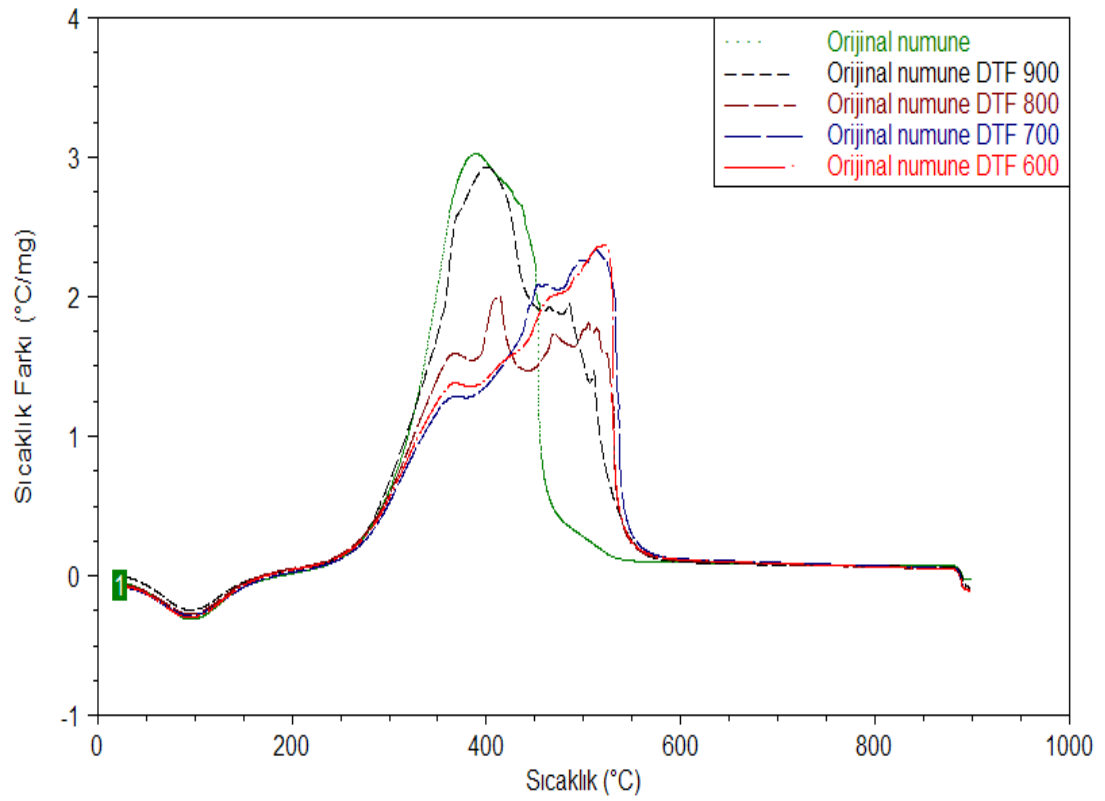
Orijinal ana numune ve orijinal DTF ana numunelerinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.53-Şekil 5.55’de görülmektedir.

DTG eğrisi, 300°C’ye kadar olan düşük sıcaklık aralığında, orijinal numunenin ve termal işleme uğramış numunelerin ağırlık kayıp hızlarının neredeyse tamamen aynı olduklarını göstermektedir. Sıcaklığın yükselmesi sonucunda ortaya çıkan farklılık ise en çok 300-350°C sıcaklık aralığında meydana gelen ve en yüksek kütle kayıp hızlarının ortaya çıktığı bölgede belirgindir.

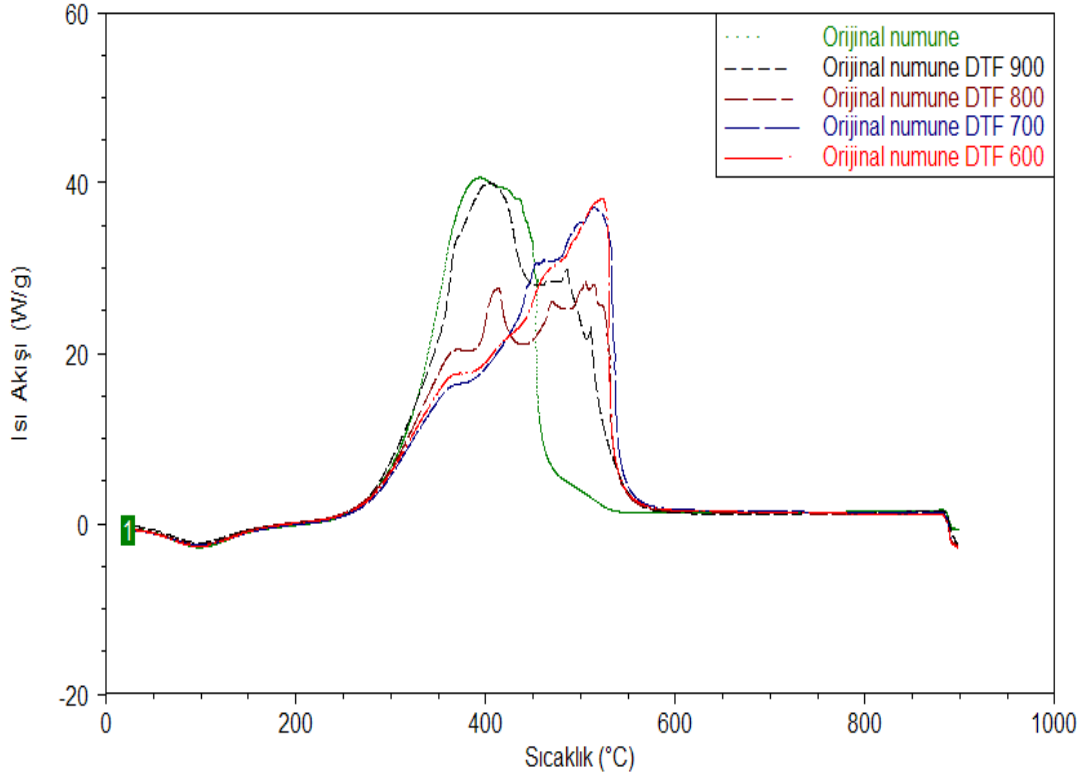
Termal etkiye maruz kalmamış orijinal numuneye ait maksimum yanma hızının 54,13 %/dk mertebesinde olmasına rağmen, düşey boru fırında termal etkiye uğramaları sonucunda bu değerlerin önemli ölçüde azalarak 24,76-36,19 aralığında değiştiği belirlenmiştir.



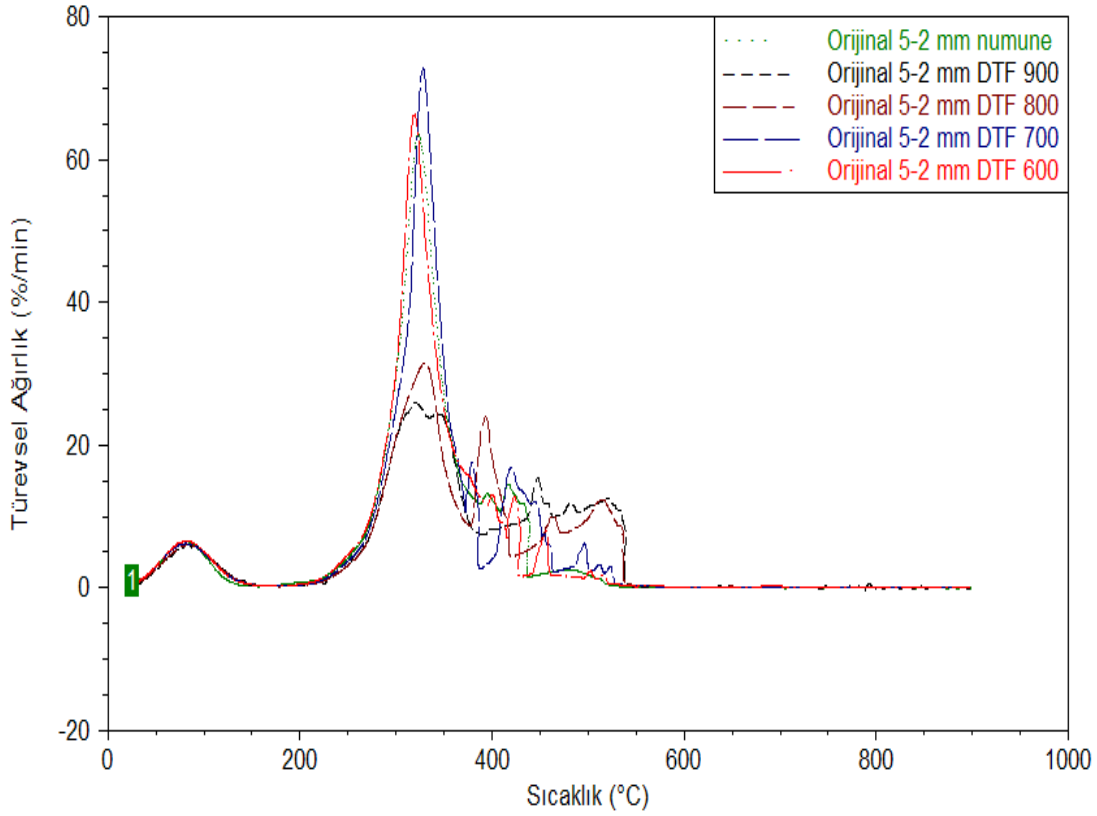
Şekil 5.53 : Orijinal ana numune ve orijinal DTF ana numunelerinin DTG eğrileri.



Şekil 5.54 : Orijinal ana numune ve orijinal DTF ana numunelerinin DTA eğrileri



Şekil 5.55 : Orijinal ana numune ve orijinal DTF ana numunelerinin DSC eğrileri



Şekil 5.56 : Orijinal numune ve orijinal DTF numunelerinin 5-2 mm tane boyutunda DTG eğrileri.

İşlem görmemiş orijinal numuneden ağırlık azalışlarının yaklaşık olarak 450°C’de sona ermiş olmasına rağmen, termal işleme uğratılmış numunelerde gözlenen ağırlık azalışları 450-550°C sıcaklık aralığında da devam etmiştir.

DTA ve DSC eğrileri ise, uygulanan termal işlemin ekzotermik bölgenin orijinal numuneye göre daha yüksek sıcaklıklara kaymasına ve daha uzun süre devam etmesine yol açtığını göstermektedir.

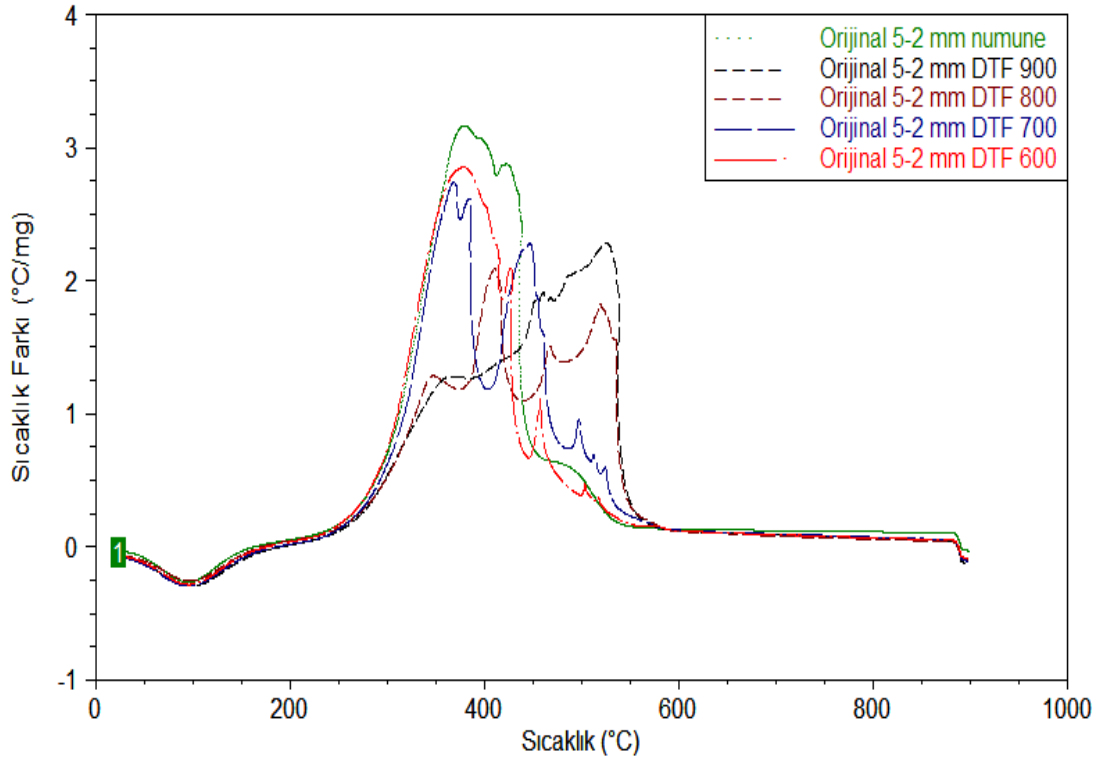
Orijinal numune ve orijinal DTF numunelerinin 5-2 mm tane boyutu aralığındaki fraksiyonlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.56-Şekil 5.58’de görülmektedir.

DTG eğrisi, bu tane boyut aralığında orijinal numunelerden farklı şekilde bir davranışın söz konusu olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle 600°C ve 700°C’de işlem görmüş numunelerin göstermiş oldukları maksimum yanma hızları orijinal numunenin maksimum yanma hızını bile geride bırakmış durumdadır.

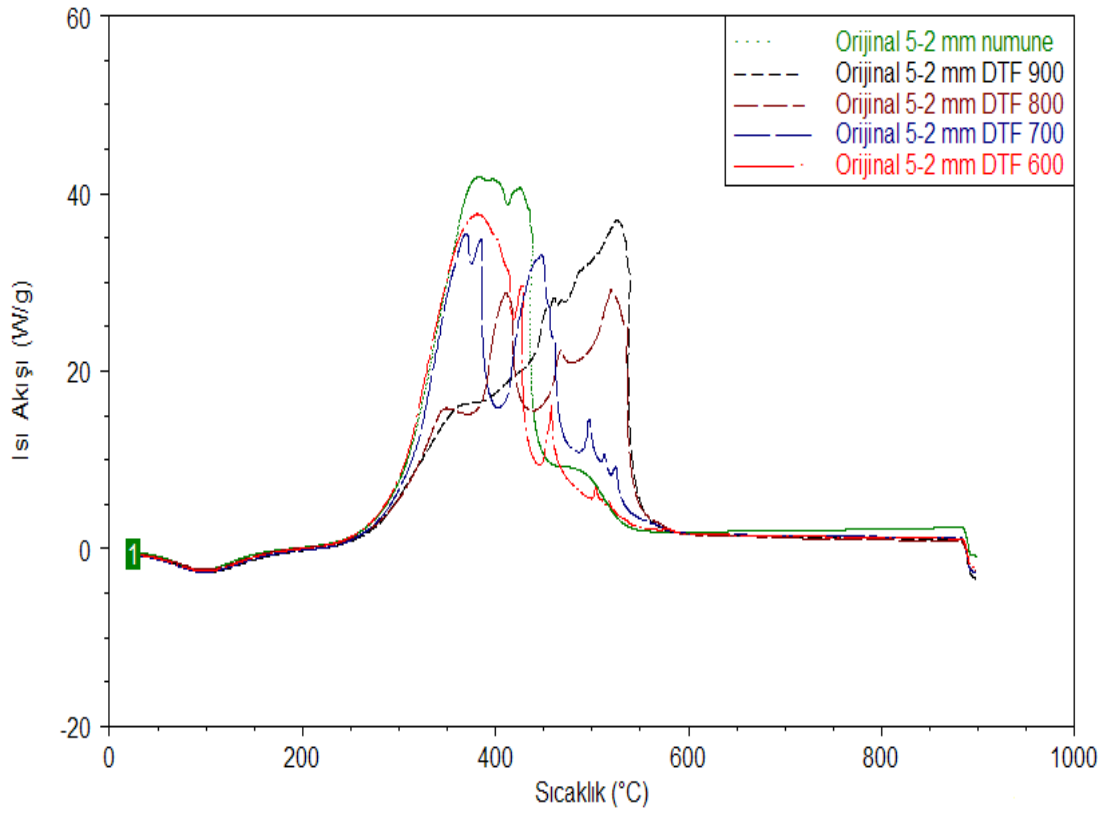
DTA ve DSC eğrileri orijinal numunenin diğer numunelere kıyasla daha yüksek sıcaklık farkı ve ısı akış değerlerine sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, söz konusu ekzotermik bölge dar bir sıcaklık aralığında etkili olup görece düşük sıcaklıkta sonlanmaktadır. Bu durum, herhangi bir termal işleme uğratılmamış olan orijinal numunenin termal açıdan kararsız ve düşük sıcaklıklarda bozunma gösteren bileşenlerce daha zengin olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşenlerin varlığı, orijinal biyokütlenin yapısal parçalanmasının düşük sıcaklıklarda başlayıp yanmanın kolaylaşmasına ve daha hızlı sonlanmasına neden olmaktadır.

Orijinal numune ve orijinal DTF numunelerinin 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığındaki fraksiyonlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 5.59-Şekil 5.61’de görülmektedir.

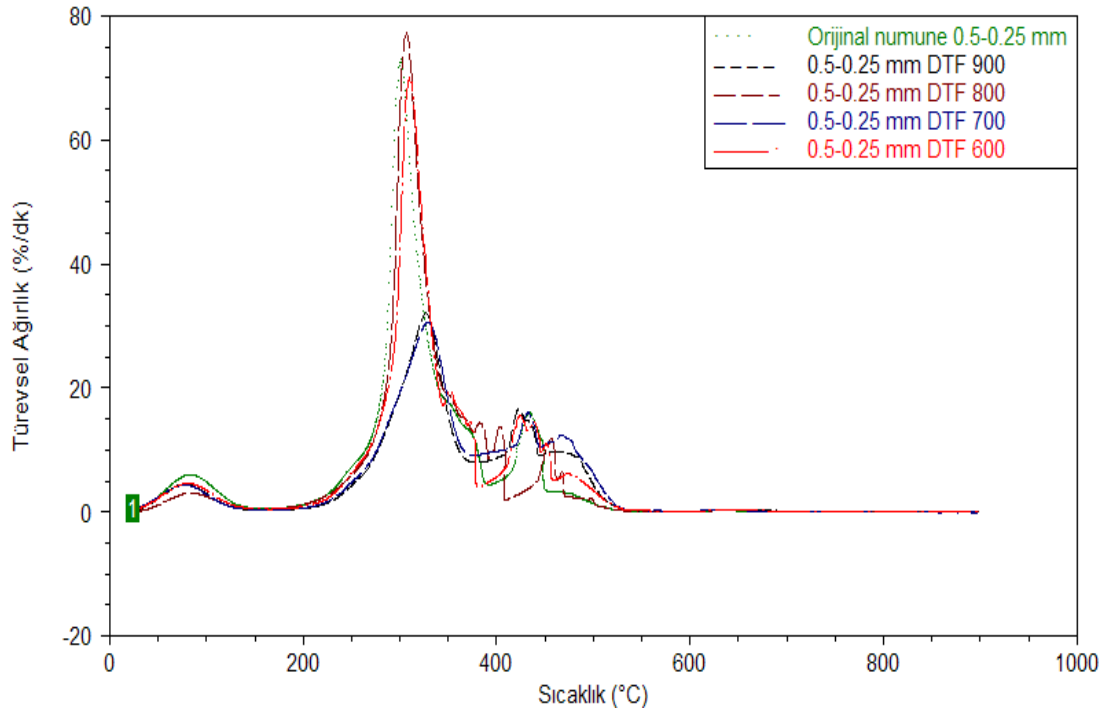
Düşey boru fırında farklı sıcaklıklarda işlem görmüş bu tane boyut fraksiyonundaki numunelerin tamamının orijinal numuneye göre daha az miktarda nem içerdiği DTG eğrisinden anlaşılmaktadır. Ayrıca, uygulanan sıcaklığa bağlı olarak, maksimum yanma hızlarının önemli değişiklikler gösterdiği görülmektedir. 600°C ve 800°C için orijinal numune ile mukayese edilebilecek maksimum yanma hızları mevcut iken, 700°C ve 900°C için ölçülen hızlar oldukça düşük değerlerde kalmıştır.



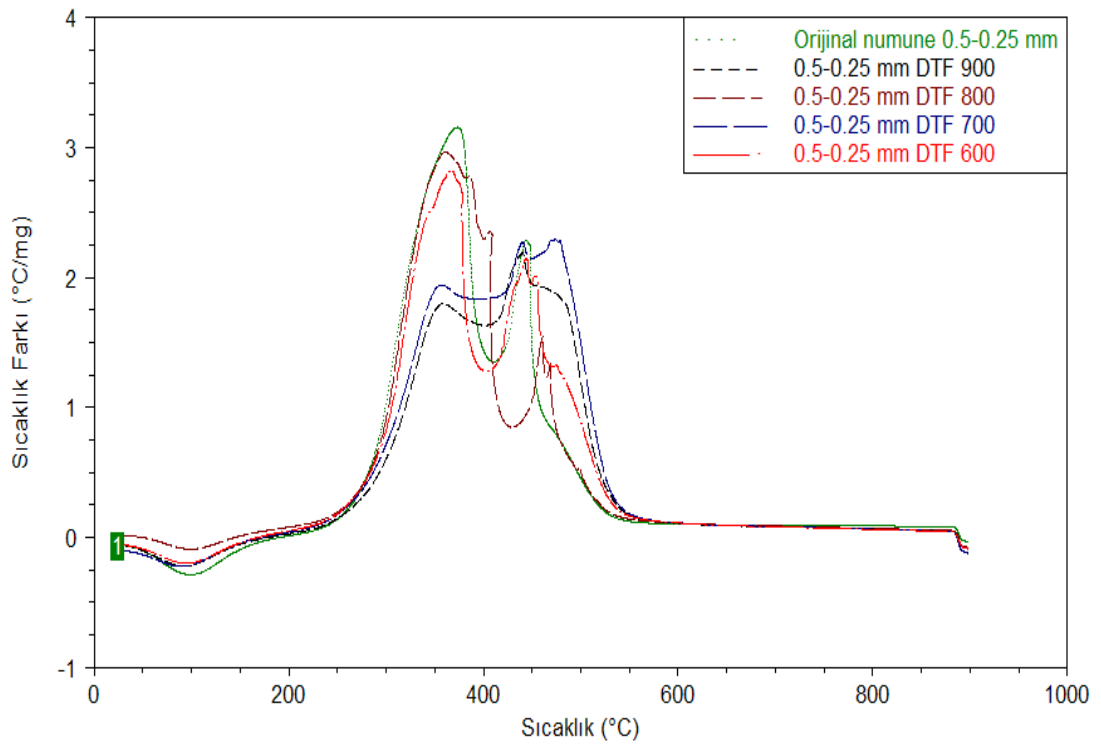
Şekil 5.57 : Orijinal numune ve orijinal DTF numunelerinin 5-2 tane boyutunda DTA eğrileri.



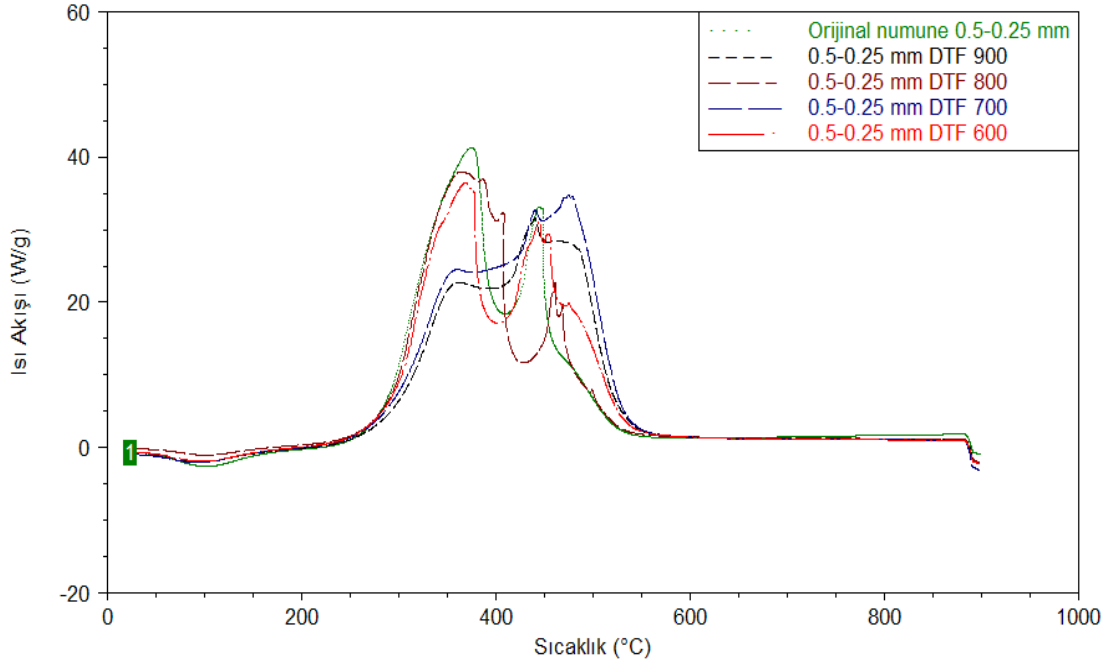
Şekil 5.58 : Orijinal numune ve orijinal DTF numunelerinin 5-2 mm tane boyutunda DSC eğrileri.



Şekil 5.59 : Orijinal numune ve DTF numunelerinin 0,5-0,25 mm tane boyutunda DTG eğrileri.



Şekil 5.60 : Orijinal numune ve orijinal DTF numunelerinin 0,5-0,25 mm tane boyutunda DTA eğrileri.



Şekil 5.61 : Orijinal numune ve DTF numunelerinin 0,5-0,25 mm tane boyutunda DSC eğrileri

DTA ve DSC eğrilerinden elde edilen bilgiler, DTG eğrisi için yapılan yorumlarla uyumluluk içerisindedir. Öyle ki, 600°C ve 800°C’de gerçekleştirilen deney kalıntılarına ait numunelerin ana ekzotermik yanma pikleri orijinal numuneninki ile hem bu piklerin şekilleri hem de büyüklükleri açısından benzerlik göstermektedir. Buna karşılık, 700°C ve 900°C’de ele geçen numunelerin ekzotermik bölgelerinin en güçlü olduğu kısımlar, daha yüksek sıcaklıklarda yer almaktadır.

5.3 Yüzey Alanı Ölçümü (BET) Sonuçları, SEM Görüntüleri ve FTIR Ölçüm Sonuçları

Bu bölümde orijinal numune ve yapısal bileşenlerinin BET yüzey ölçümü sonuçları ve bazı tane boyutlarında SEM görüntüleri verilmiştir. Aynı zamanda tüm numunelere ait FTIR ölçüm sonuçları da verilen sonuçlar arasındadır.

Çizelge 5.26’da orijinal numune ve yapısal bileşenlerinin BET yüzey alanı ölçüm sonuçları görülmektedir.

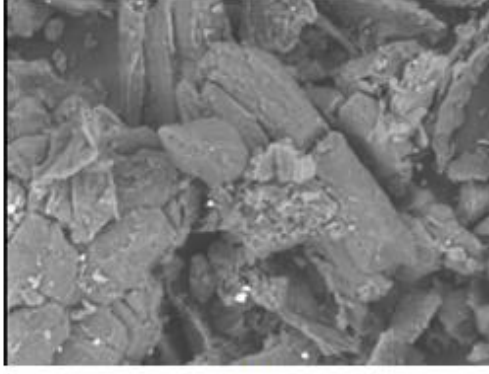
Çizelge 5.26 : Orijinal numune ve bileşenlerinin BET yüzey alanı ölçüm sonuçları (m^2/g).

		Orijinal numune	Ekstrakte edilmiş	Holoselüloz	Alfa selüloz	Lignin
Tane boyutu (mm)	Ana Numune	8,40	6,00	n/a	15,70	4,90
	+10	2,10	6,00	n/a	n/a	58,80
	10-5	7,30	8,90	n/a	8,30	1,60
	5-2	10,90	12,70	5,8	14,90	15,00
	2-1	29,70	24,70	n/a	149,00	3,50
	1-0,5	16,10	16,10	n/a	11,40	21,50
	0,5-0,25	16,50	44,90	n/a	n/a	1,70

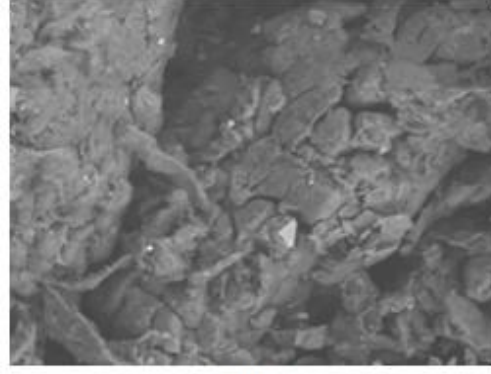
Sonuçlara göre orijinal numunenin ve farklı boyut fraksiyonlarının yüzey alanı ölçümleri sonunda yüzey alanları ile incelenen boyut fraksiyonları arasında düzenli bir ilişki bulunamamıştır. En geniş yüzey alanı 2-1 mm boyutundaki alfa selüloz için $149,1 \text{ m}^2$ olarak belirlenmiştir.

Orijinal numunelerden ana numune ve 5-2 mm tane boyutu aralığındaki numuneye ait SEM görüntüleri Şekil 5.62’de görülmektedir. Orijinal numunelerin SEM görüntüleri, bu numunelerin yapılarının düzenli küresel veya silindirik şekilli olmayıp daha çok düzensiz, tabakalı ve gevrek yapıya sahip olduklarını göstermektedir. Yüksek kömürleşme dereceli kömürlerin yapıları ile mukayese edildiğinde, biyokütle yapısının dış etkilere karşı daha dayanaksız olduğu ve daha ılımlı şartlar altında parçalanabildikleri bilinmektedir. Orijinal biyokütleyle ait SEM görüntülerinde görülen gözeneklilik ve kanallar içeren yapı, fındık kabuğunun termal etkilere karşı yapısal dayanımının neden zayıf olduğunu ve termal dönüşüm süreçlerinde kolayca dönüştürülebileceğini ortaya koymaktadır.

Orijinal numune ve farklı tane boyutlarından elde edilen ekstrakte edilmiş numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.63’de görülmektedir. Ekstrakte edilmiş numunelere ait SEM görüntüleri, uygulanan ekstraksiyon işleminin yapıdan bazı bileşenleri uzaklaştırmış olması nedeniyle ilave gözeneklilik ve yapısal boşluklar yarattığını göstermektedir. Ana numunenin SEM görüntüsü ile ana numunenin ekstrakte edilmiş haline ait SEM görüntüsü birbiri ile karşılaştırıldığında, ekstraksiyon işleminin taneciklerde parçalanmaya da neden olduğu anlaşılmaktadır.

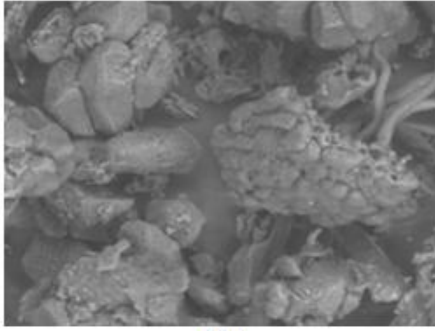


(a)

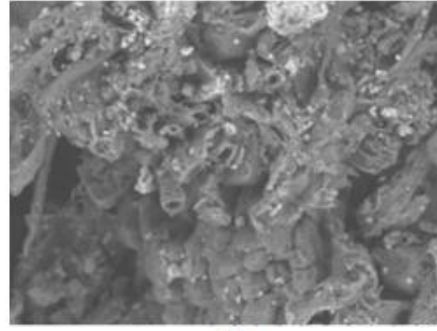


(b)

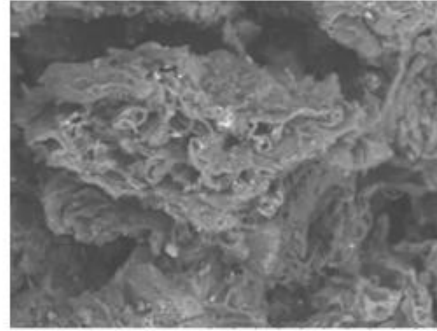
Şekil 5.62 : Orijinal numunelerin SEM görüntüleri (a. Orijinal ana numune, b. 5-2 mm tane boyutunda orijinal numune).



(a)



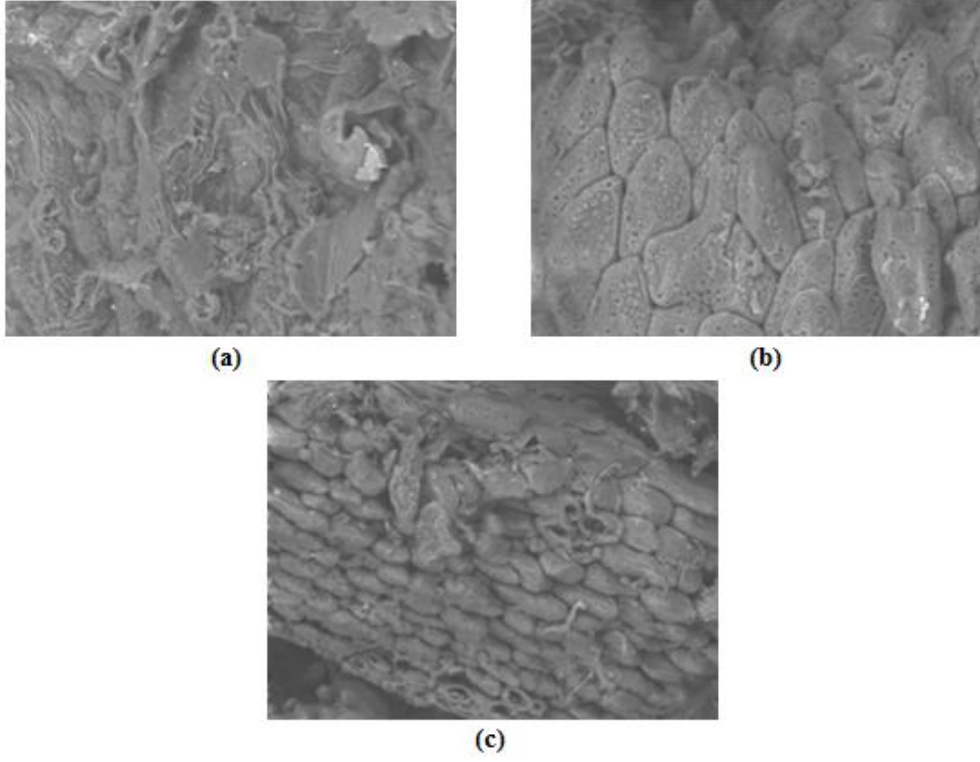
(b)



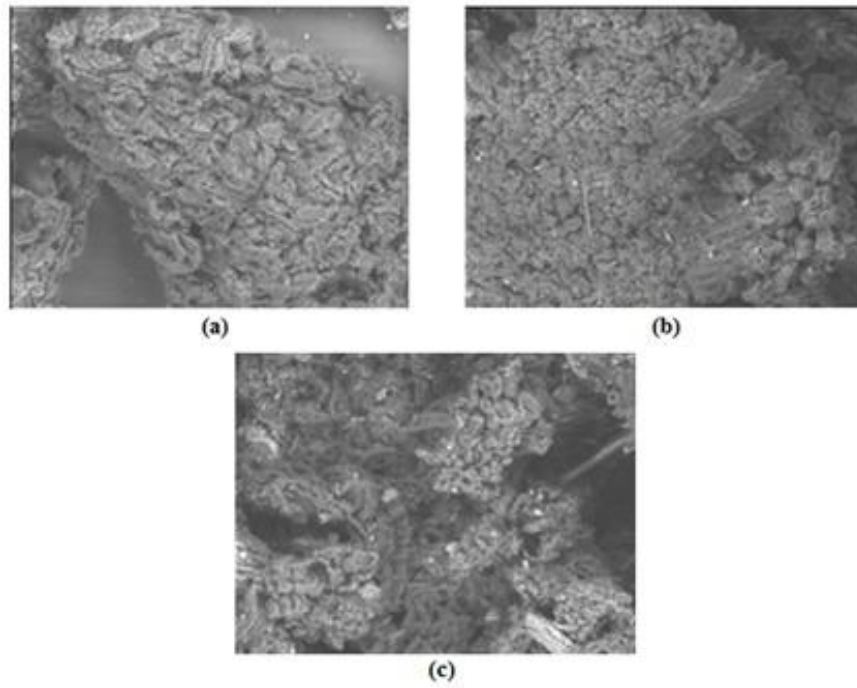
(c)

Şekil 5.63 : Ekstrakte edilmiş numunelerin SEM görüntüleri (a. Orijinal ekstrakte edilmiş numune, b. 5-2 mm tane boyutundan ekstrakte edilmiş numune, c. 0,5-0,25 mm tane boyutundan ekstrakte edilmiş numune).

Orijinal numune ve farklı tane boyutlarından elde edilen holoselüloz numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.64’de görülmektedir. Holoselüloz örneklerine ait SEM görüntüleri, şu ana kadarki en düzenli yapıları sergilemiştir. Holoselülozun, sadece hemiselüloz ve selüloz gibi biyokütlenin temel bileşenlerinden oluşmuş olması ve başka bileşen içermemesi nedeniyle oldukça düzenli ve hücre görünümlü bir yapısal formda olduğu görülmektedir.



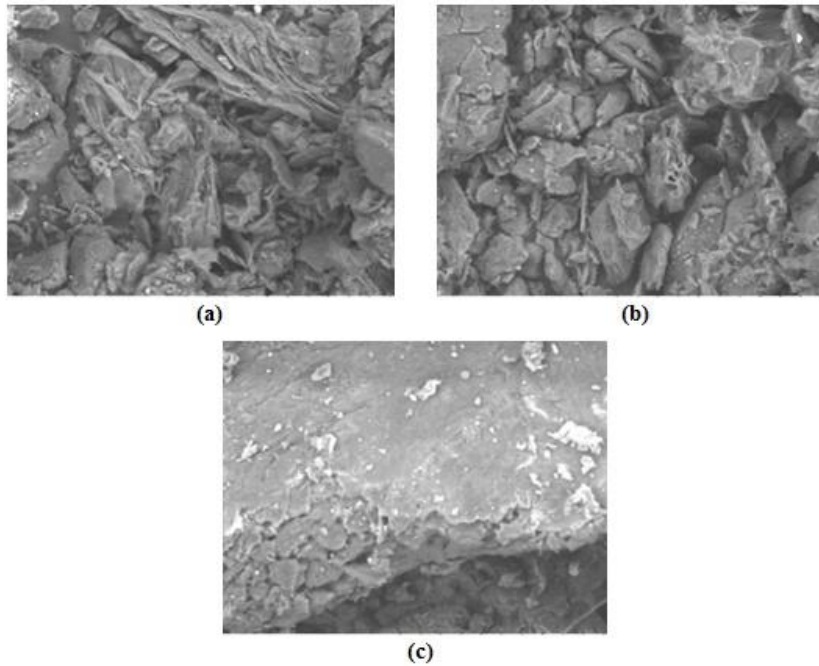
Şekil 5.64 : Holoselüloz numunelerinin SEM görüntüleri (a. Orijinal holoselüloz numunesi, b. 5-2 mm tane boyutundan holoselüloz numunesi, c. 0,5-0,25 mm tane boyutundan holoselüloz numunesi).



Şekil 5.65 : Lignin numunelerinin SEM görüntüleri (a. Orijinal lignin numunesi, b. 5-2 mm tane boyutundan lignin numunesi, c. 0,5-0,25 mm tane boyutundan lignin numunesi).

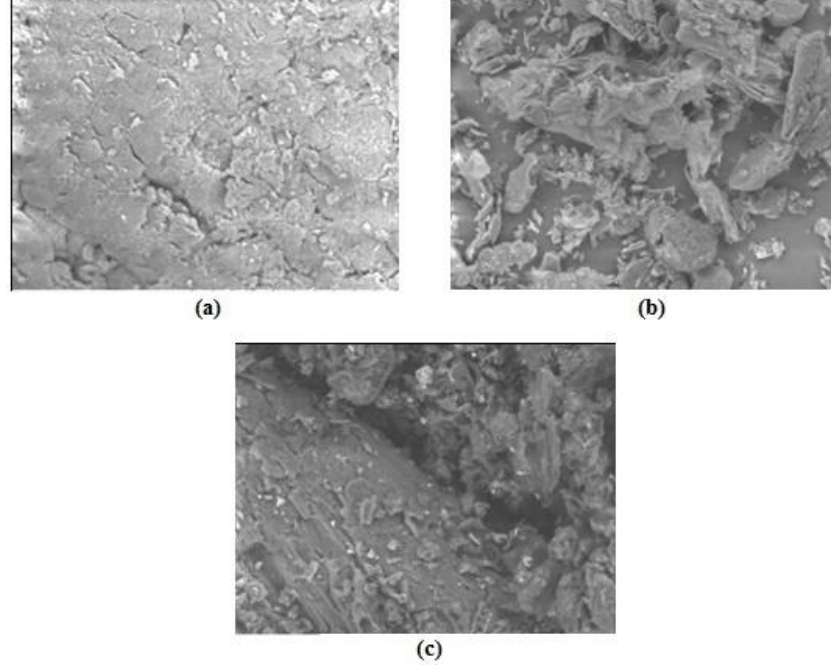
Orijinal numune ve farklı tane boyutlarından elde edilen lignin numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.65'te görülmektedir. Lignin örneklerine ait SEM görüntüleri, ligninin orijinal numuneden ve diğer yapısal bileşenlerden oldukça farklı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Öyle ki, lignin oldukça sağlam, az gözenekli ve dayanıklı bir yapı sergilemektedir. Termal işlemler sırasında ligninin diğer bileşenlere göre daha az termal reaktivite göstermesinde kompakt yapıya sahip olmasının etkisi vardır.

Orijinal numune ve farklı tane boyutlarının 900 °C sıcaklığında elde edilen yanmış/yanmamış kalıntılarının SEM görüntüleri Şekil 5.66'da görülmektedir. 900°C'deki düşey boru fırından geçirilmiş numunelerin SEM görüntülerinde, uygulanan işlemin yapıda bir takım değişimlere neden olduğu görülmektedir. Bu değişimler büyük tane boyutlarında çok bariz olmasalar da 0,5-0,25 mm boyutunda oldukça belirgin şekilde görülmektedir. İnce tane boyutundaki numunenin düşey boru fırında kısmen yanması sebebiyle, görece olarak yapısında artan mineral madde ve külden kaynaklanan inorganik maddedeki zenginleşme SEM görüntülerinde yüksek reflektanslı parlak noktalar şeklinde kendini belli etmektedir. Ayrıca, uçucu madde uzaklaşmasına bağlı olarak yapıda boşluk oluşumu da söz konusudur.

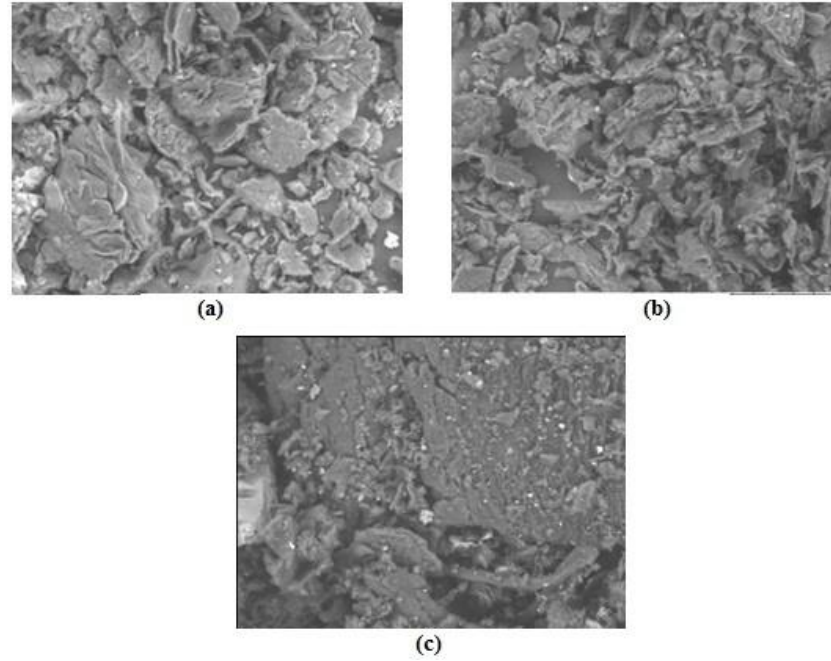


Şekil 5.66 : DTF 900 °C numunelerinin SEM görüntüleri (a. 900 °C orijinal numune, b. 5-2 mm tane boyutunda 900 °C orijinal numune, c. 0,5-0,25 mm tane boyutunda 900 °C orijinal numune).

Orijinal numune ve farklı tane boyutlarının 800 °C sıcaklığında elde edilen yanmış/yanmamış kalıntılarının SEM görüntüleri Şekil 5.67’de görülmektedir. 800 °C’deki işlem de uçucu madde çıkışı sonucunda yapıda bazı ayrışmalara yol açmıştır.

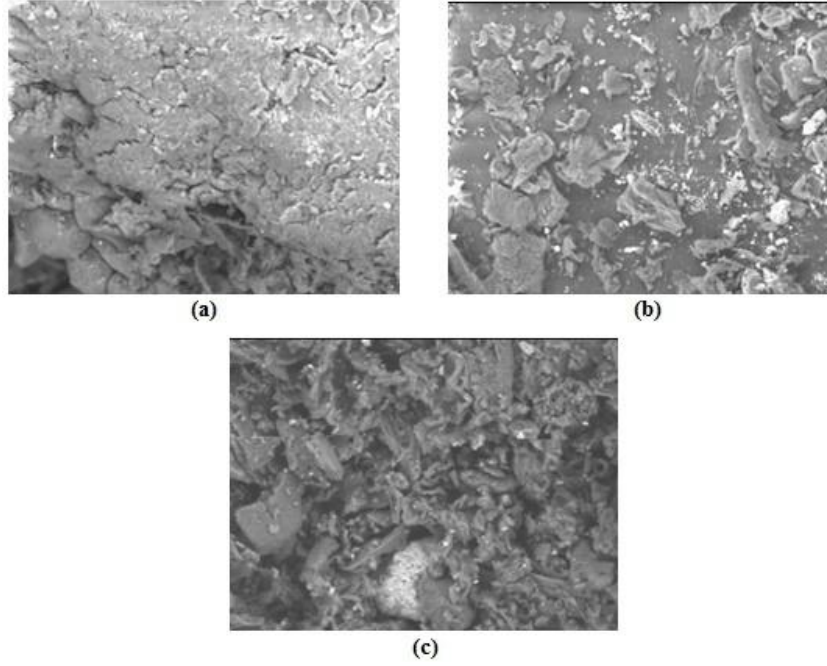


Şekil 5.67 : DTF 800 °C numunelerinin SEM görüntüleri (a. 800 °C orijinal numune, b 5-2 mm tane boyutunda 800 °C orijinal numune, c. 0,5-0,25 mm tane boyutunda 800 °C orijinal numune).



Şekil 5.68 : DTF 700 °C numunelerinin SEM görüntüleri (a. 700 °C orijinal numune, b 5-2 mm tane boyutunda 700 °C orijinal numune, c. 0,5-0,25 mm tane boyutunda 700 °C orijinal numune).

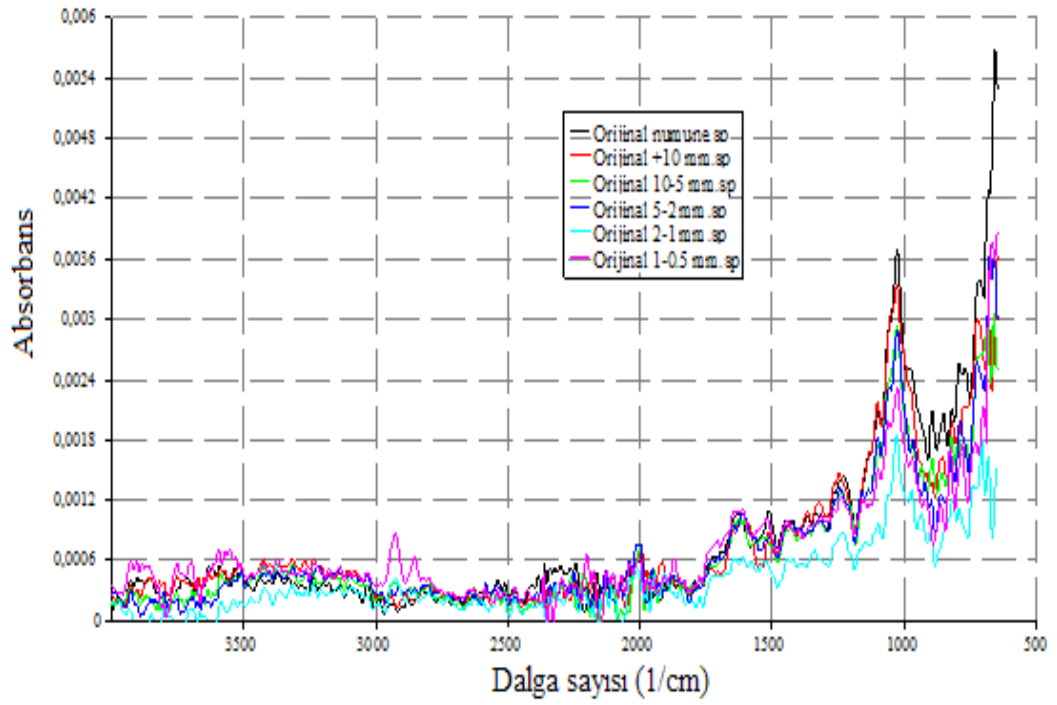
Orijinal numune ve farklı tane boyutlarının 700 ve 600 °C sıcaklığında elde edilen yanmış/yanmamış kalıntılarının SEM görüntüleri Şekil 5.68-5.69'da görülmektedir. Bu sıcaklıklarda elde edilen görüntülerde farklı bir etki gözlenememiştir.



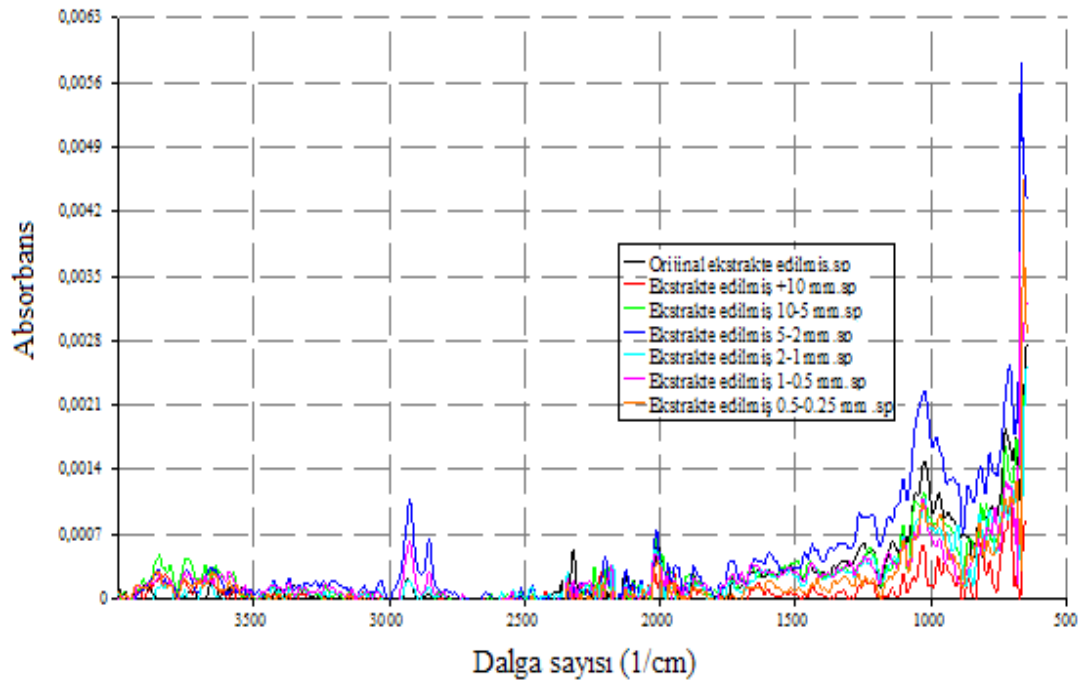
Şekil 5.69 : DTF 600 °C numunelerinin SEM görüntüleri (a. 800 °C orijinal numune, b. 5-2 mm tane boyutunda 600 °C orijinal numune, c. 0,5-0,25 mm tane boyutunda 600 °C orijinal numune).

Orijinal numune ve tüm fraksiyonlarına ait FTIR ölçüm sonuçları Şekil 5.70'de verilmiştir. Sonuçlara göre orijinal ana numuneye ait 657 cm^{-1} bandında olefinik ve aromatik yapılarda C-H titreşimleri ve 1030 cm^{-1} bandında C-O-C titreşimleri gözlenmiştir. Biyokütle yapısındaki tek aromatik bileşen olan lignin, aromatik C-H titreşimlerine neden olmaktadır. C-O-C titreşimleri de oksijence zengin biyokütle türlerinde sıkça gözlemlenen karakteristik IR bantlarındanıdır. Benzer şekilde diğer boyut fraksiyonlarında da 1030 cm^{-1} bandında aynı etkiler gözlenmiştir. En küçük tane fraksiyonu olan 1-0,5 mm'de 2925 cm^{-1} bandında alifatik CH_2 fonksiyonel grubu görülmüştür [71-72].

Orijinal ekstrakte edilmiş numune ve tüm fraksiyonlarına ait FTIR ölçüm sonuçları Şekil 5.71'de verilmiştir. Sonuçlara göre 5-2 mm boyut fraksiyonuna ait 670 cm^{-1} bandında olefinik ve aromatik yapılarda C-H titreşimleri ve düzlem dışında C-H aromatik yapıları gözlenirken 715 cm^{-1} bandında aromatik nitro gruplarındaki NO_2 eğilmeleri, 2925 cm^{-1} bandında ise CH_3 aromatik halkası ve alifatik CH_2 grupları gözlenmiştir. Benzer şekilde diğer boyut fraksiyonlarından 1-0,5 mm ve 0,5-0,25



Şekil 5.70 : Orijinal numunelerin FTIR ölçüm sonuçları.



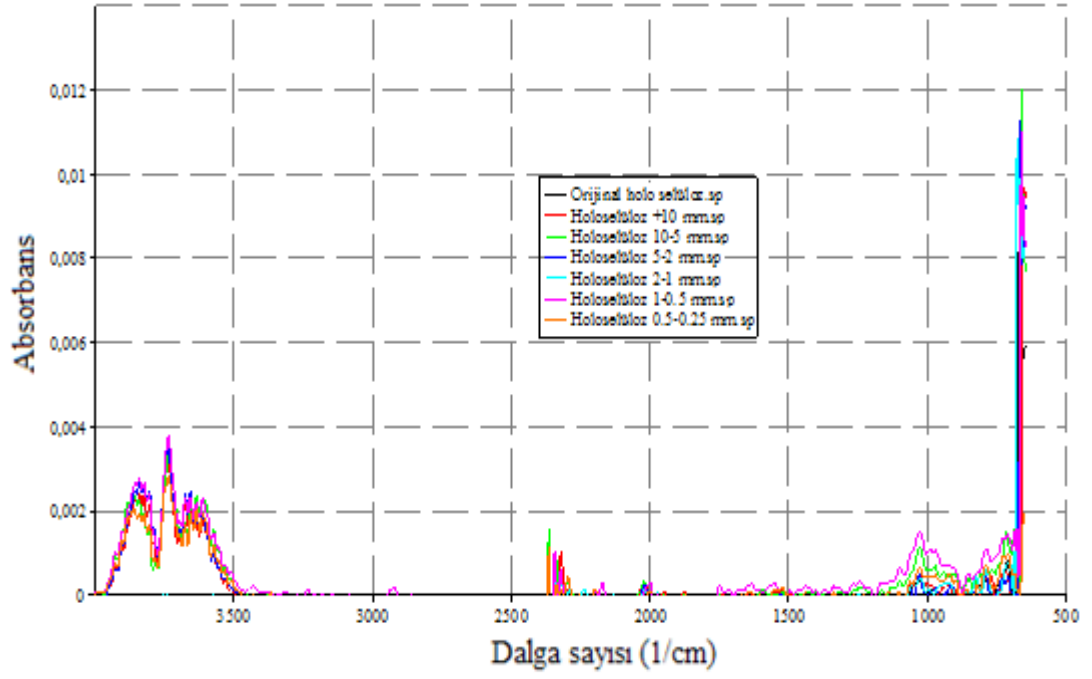
Şekil 5.71 : Ekstrakte edilmiş numunelerin FTIR ölçüm sonuçları.

mm' de 670 cm^{-1} bandında, orijinal ekstrakte edilmiş numunede ise 1030 cm^{-1} bandında aynı etkiler gözlenmiştir. Ekstrakte edilmiş numuneler ile işlem görmemiş orijinal numunelere ait FTIR spektrumlarının karşılaştırılmaları sonucunda, ekstraksiyon işleminin özellikle 1030 cm^{-1} bandındaki piklerde önemli ölçüde absorpsiyon azalmasına neden olduğu görülmektedir. Bu durum, ekstraksiyon sonucunda oksijen içeren bileşiklerin yapıdan uzaklaşmış olmasından kaynaklanmaktadır [71-73].

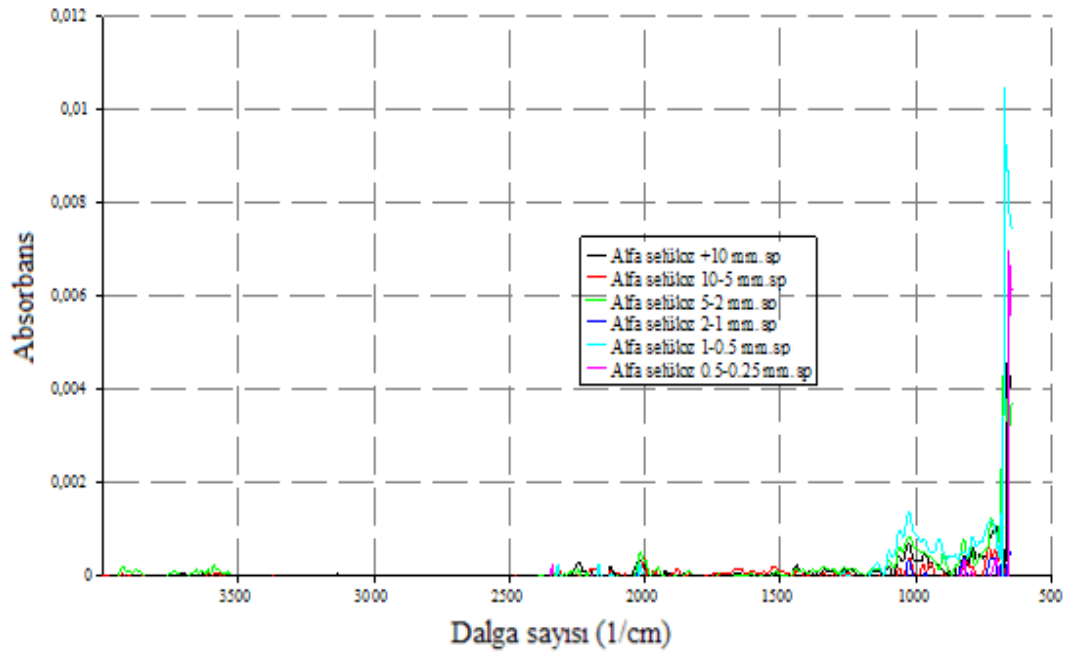
Orijinal holoselüloz numunesi ve tüm fraksiyonlarına ait FTIR ölçüm sonuçları Şekil 5.72'de verilmiştir. Sonuçlara göre orijinal holoselüloz ve boyut fraksiyonlarından +10 mm, 10-5 mm, 5-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm, 0,5-0,25 mm'ye ait 670 cm^{-1} bandında olefinik ve aromatik yapılarda C-H titreşimleri ve düzlem dışında C-H aromatik yapıları gözlenmiştir. 0,5-0,25 mm fraksiyonunda 2365 cm^{-1} bandında keten gruplarında C=O gerilmesi belirirken, +10 mm 10-5 mm 5-2 mm 1-0,5 mm 0,5-0,25 mm fraksiyonlarında 3735 cm^{-1} bandında ise OH gerilmesi görülmüştür. Holoselülozun sadece hemiselüloz ve selülozdan oluşmuş olması nedeniyle, öncesinde incelenen daha karmaşık yapıları numunelere göre daha sade bir FTIR spektrumu vermiştir [71-73].

Orijinal alfa selüloz numunesi ve tüm fraksiyonlarına ait FTIR ölçüm sonuçları Şekil 5.73'de verilmiştir. Sonuçlara göre orijinal holoselüloz ve boyut fraksiyonlarından 5-2 mm, 1-0,5 mm, 0,5-0,25 mm'ye ait 670 cm^{-1} bandında olefinik yapılarda C-H titreşimleri ve düzlem dışında C-H yapıları gözlenmiştir. Ayrıca +10 mm, 5-2 mm, 2-1 mm fraksiyonlarında 1030 cm^{-1} bandında C-O-C titreşimleri görülmektedir [71-72].

Orijinal lignin numunesi ve tüm fraksiyonlarına ait FTIR ölçüm sonuçları Şekil 5.74'de verilmiştir. Sonuçlara göre orijinal lignin ve boyut fraksiyonlarından 10-5 mm, 5-2 mm, 1-0,5 mm, 0,5-0,25 mm'ye ait 670 cm^{-1} bandında olefinik ve aromatik yapılarda C-H titreşimleri gözlenmiştir. Ayrıca +10 mm, 5-2 mm, 2-1 mm fraksiyonlarında 1030 cm^{-1} bandında C-O-C titreşimleri görülmektedir. 726 cm^{-1} bandında orijinal lignin ve fraksiyonlardan +10 mm ile 10-5 mm'de aromatik nitro gruplarında NO_2 bükülmesi gözlenmiştir. 1020 cm^{-1} bandında orijinal lignin, 10-5 mm ve 5-2 mm fraksiyonlarında C-O-C titreşimleri görülürken, $1945-2200\text{ cm}^{-1}$ bandında bu fraksiyonlara ek olarak 1-0,5 mm'de de N-H-O gerilmesi ve molekül içi hidrojen bağları bükülmesi saptanmıştır.



Şekil 5.72 : Holoselüloz numunelerin FTIR ölçüm sonuçları.



Şekil 5.73 : Alfa selüloz numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.

2864 cm^{-1} bandında orijinal lignin numunesinde CH gerilmesi ve 2904-2925 cm^{-1} bandında yine orijinal lignin numunesinin yanı sıra 1-0,5 mm 0,5-0,25 mm tane boyutlarında da CH_3 aromatik halka yapısı gözlenmiştir. Karbon ve hidrojen arasındaki bağlara ait absorpsiyon değerlerinin karbon ve oksijen arasındaki bağlara ait absorpsiyon değerleri ile mukayese edilebilecek seviyelerde olması, ligninin selüloz ve hemiselülozdan farklı yapıda olduğunun bir göstergesidir [71-73].

Orijinal numune ve tüm fraksiyonlarının 900 $^{\circ}\text{C}$ boru fırından elde edilen yanmış/yanmamış kalıntılarına ait FTIR ölçüm sonuçları Şekil 5.75’de verilmiştir.

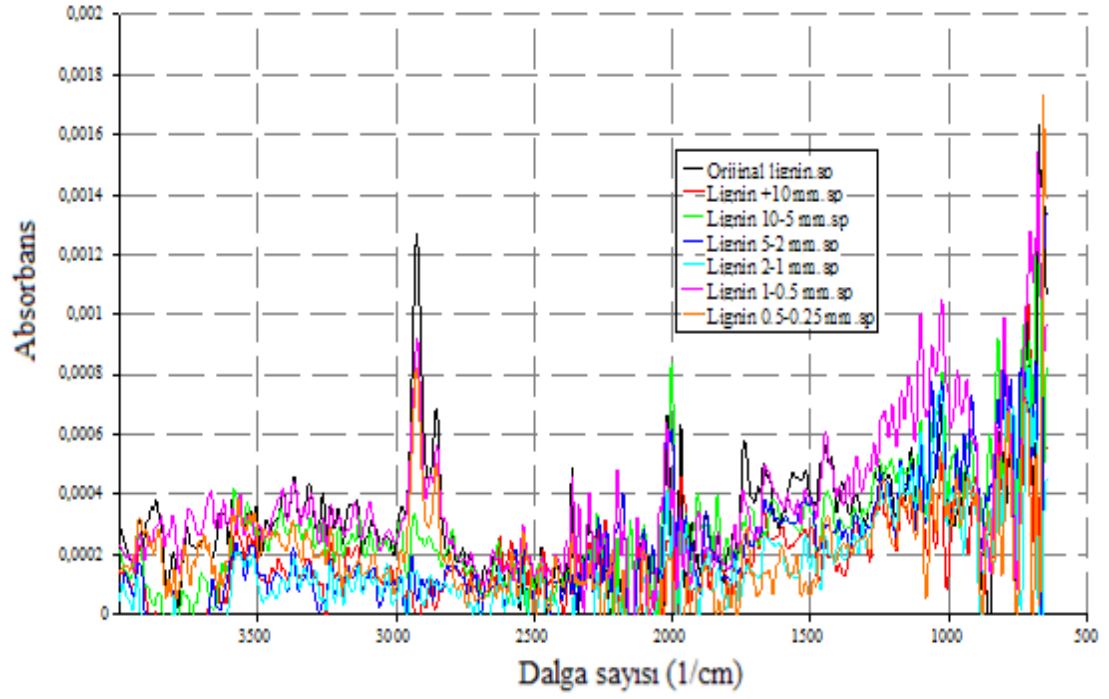
Sonuçlara göre orijinal DTF 900 $^{\circ}\text{C}$ ve boyut fraksiyonlarından +10mm, 10-5 mm, 5-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm ve 0,5-0,25 mm’ye ait 670 cm^{-1} bandında olefinik ve aromatik yapılarda C-H titreşimleri gözlenmiştir. Benzer şekilde aynı fraksiyonlarda 1030 cm^{-1} bandında C-O-C titreşimleri de görülmektedir. 2352 cm^{-1} bandında 0,5-0,25 mm fraksiyonunda keten gruplarında C=O gerilmesi gözlenirken, 3735 cm^{-1} bandında 10-5 mm fraksiyonunda OH gerilmesi belirmiştir [71,73].

Orijinal numune ve tüm fraksiyonlarının 800 $^{\circ}\text{C}$ boru fırından elde edilen yanmış/yanmamış kalıntılarına ait FTIR ölçüm sonuçları Şekil 5.76’de verilmiştir.

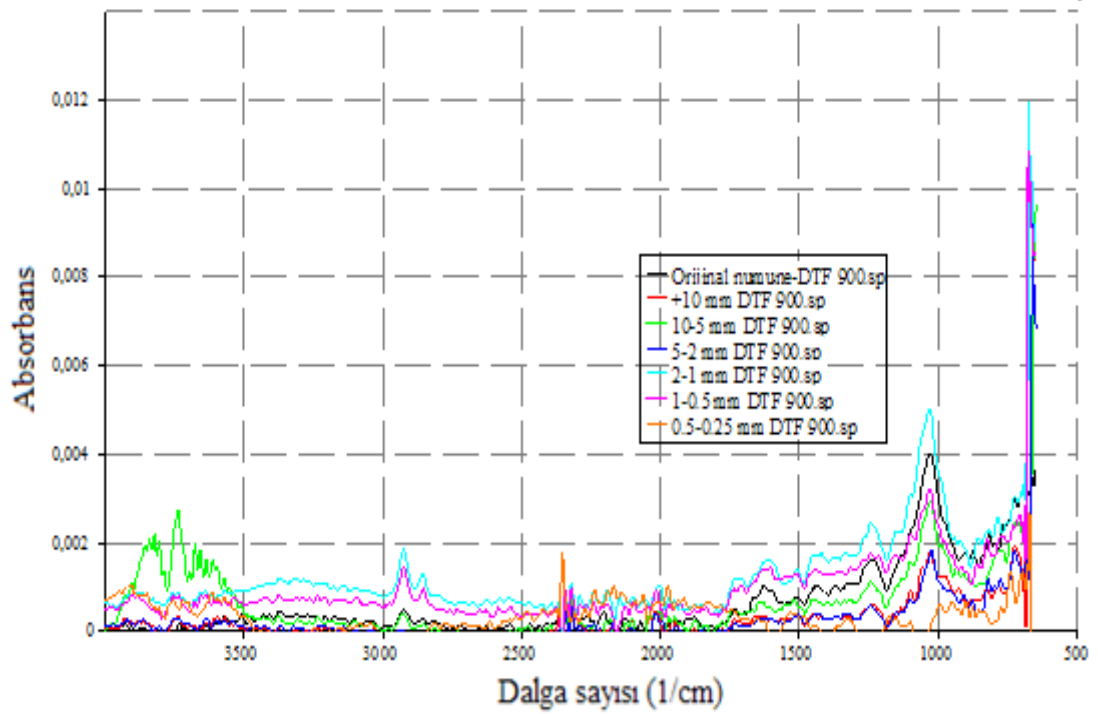
Sonuçlara göre orijinal DTF 800 $^{\circ}\text{C}$ ve boyut fraksiyonlarından +10mm, 10-5 mm, 5-2 mm ve 1-0,5 mm’ye ait 670 cm^{-1} bandında olefinik ve aromatik yapılarda C-H titreşimleri gözlenmiştir. Benzer şekilde aynı fraksiyonlarda 1030 cm^{-1} bandında C-O-C titreşimleri de görülmektedir. 2352 cm^{-1} bandında 0,5-0,25 mm fraksiyonunda keten gruplarında C=O gerilmesi gözlenirken, 2925 cm^{-1} bandında 1-0,5 mm fraksiyonunda CH_3 aromatik halkası görülmektedir [71-73].

Orijinal numune ve tüm fraksiyonlarının 700 $^{\circ}\text{C}$ boru fırından elde edilen yanmış/yanmamış kalıntılarına ait FTIR ölçüm sonuçları Şekil 5.77’de verilmiştir.

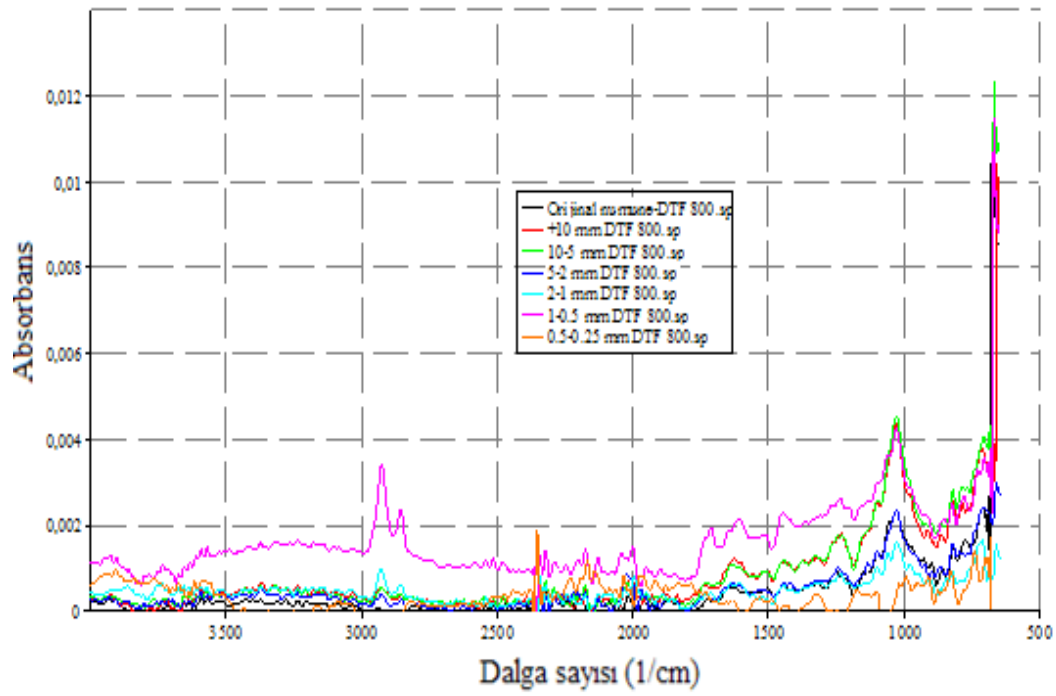
Sonuçlara göre diğer sıcaklıklara benzer şekilde 670 cm^{-1} bandına orijinal 700 $^{\circ}\text{C}$ numunesi ve tüm fraksiyonlarında rastlanırken, 1030 cm^{-1} bandında yine tüm numunelerde aynı etkiler ölçümlere yansımıştır. Diğer sıcaklıklarda olduğu gibi 2352 cm^{-1} bandında 0,5-0,25 mm fraksiyonunda keten gruplarında C=O gerilmesi gözlenirken, 2925 cm^{-1} bandında 2-1 mm fraksiyonunda CH_3 aromatik halkası görülmektedir [71-73].



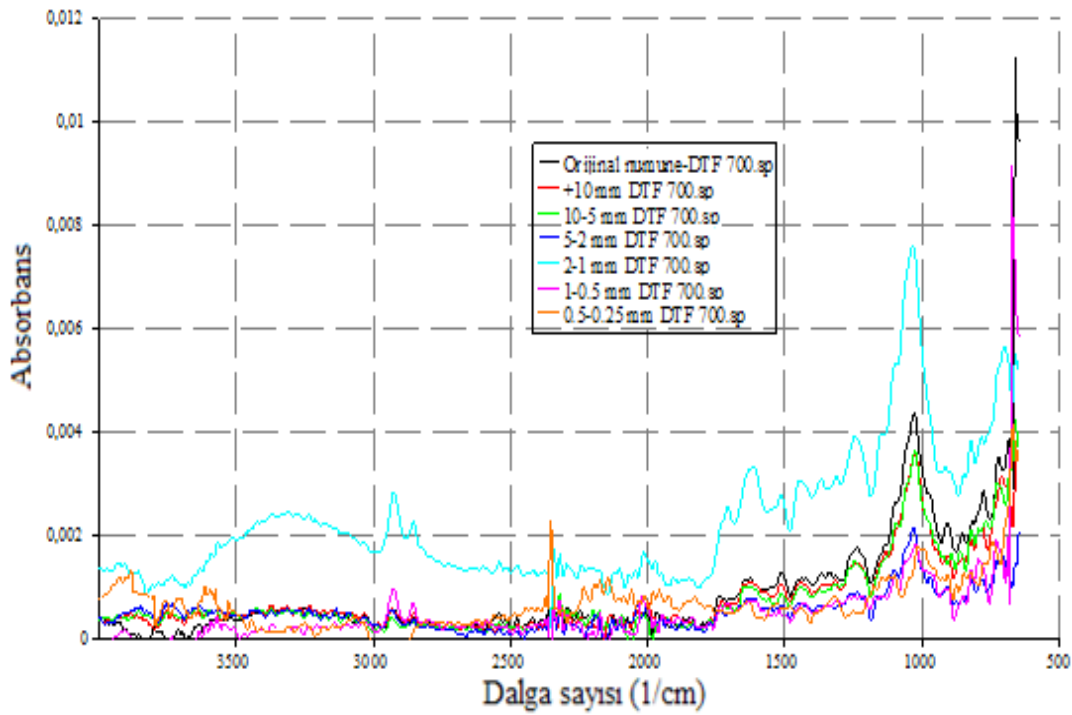
Şekil 5.74 : Lignin numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.



Şekil 5.75 : DTF 900 °C numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.



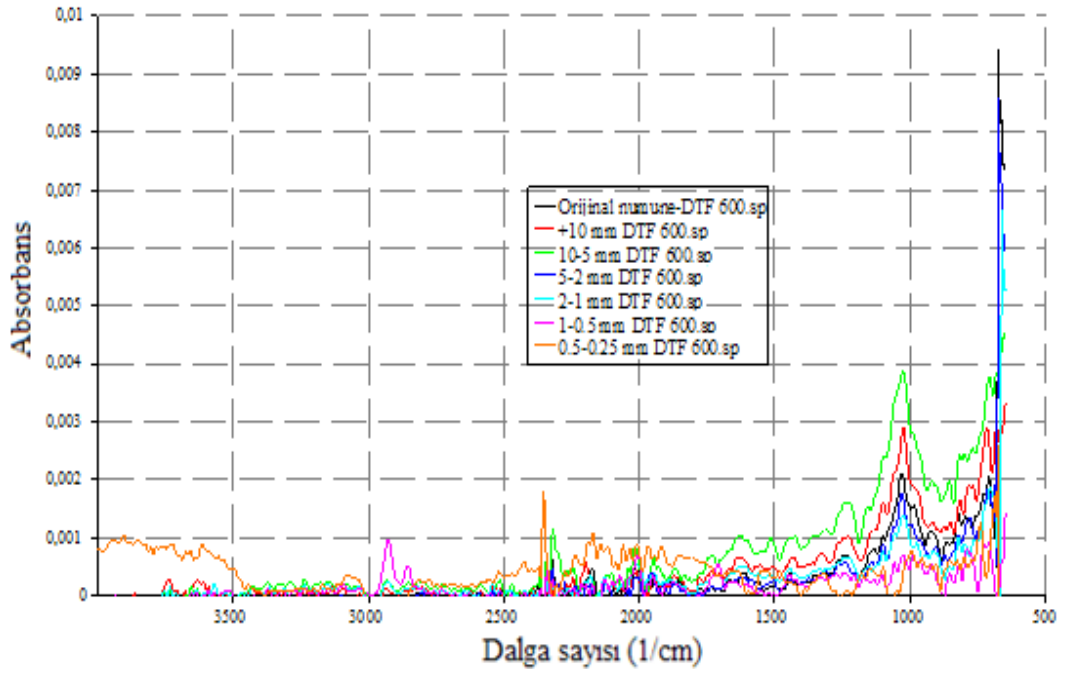
Şekil 5.76 : DTF 800 °C numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.



Şekil 5.77 : DTF 700 °C numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.

Orijinal numune ve tüm fraksiyonlarının 600 °C boru fırından elde edilen yanmış/yanmamış kalıntılarına ait FTIR ölçüm sonuçları Şekil 5.78’de verilmiştir.

Sonuçlara göre diğer sıcaklıklara benzer şekilde 670 cm^{-1} bandına orijinal 600 °C numunesi ve tüm fraksiyonlarında rastlanırken, 1030 cm^{-1} bandında yine tüm numunelerde aynı etkiler ölçümlere yansımıştır. Diğer sıcaklıklarda olduğu gibi 2352 cm^{-1} bandında 0,5-0,25 mm fraksiyonunda keten gruplarında C=O gerilmesi gözlenirken, 2925 cm^{-1} bandında 1-0,5 mm fraksiyonunda CH_3 aromatik halkası görülmektedir [71-73].



Şekil 5.78 : DTF 600 °C numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Orijinal numune ve düşey boru fırın deneylerinden ele geçen kalıntılara uygulanan kısa analiz, elementel analiz ve ısı değer sonuçlarına göre;

- Orijinal numunelerde tane boyutu küçüldükçe uçucu madde yüzdesinin azalma, kül içeriğinin ise artma eğiliminde olduğu görülmüştür.
- Düşey boru fırından ele geçen kalıntılarda sıcaklığın etkisiyle birlikte, uygulanan termal işleminin kısa süreli olması dolayısıyla uçucu madde içeriklerinde sınırlı azalmalar gözlenmiş, bu durum sabit karbon derişimlerine artış olarak yansımıştır. Uygulanan işlem kısa süreli olduğu için, yalnızca küçük tane boyutlarında sabit karbonun yanması görülmüş ve bu durum sabit karbon içeriğinin azalması olarak yansımıştır. Özetle uygulanan işlem uçucu madde giderimi (devolatilization) olarak adlandırılabilir. Mineral maddenin içerdiği sodyum ve potasyum gibi alkali bileşenlerin uçucu bileşenler oluşturarak uçucu kül şeklinde sistemi terk etmesinden dolayı kül oranlarında düşüş gözlenmiştir. Kül yüzdeleri tane boyutunun küçülmesiyle birlikte artış eğilimindedir. Elementel analiz sonuçlarına göre uçucu madde çıkışına bağlı olarak sınırlı bir hidrojen içeriği gözlenmiştir.
- Isı değer sonuçlarına göre tüm tane boyutlarında boru fırın sıcaklığı artışıyla birlikte ısı değerlerde artış gözlenmektedir. Yalnızca en düşük tane boyutu olan 0,5-0,25 mm tane boyutu aralığında sıcaklık artışıyla birlikte ısı değerlerde düşüş olduğu gözlenmiştir. Bu durum, ısı değere önemli bir katkısı bulunmayan uçucu maddelerin yapıdan uzaklaşmasının iri tane boyutlarında daha baskın olduğunu ve önemli oranda bir yanma meydana gelmediğini göstermektedir. En küçük tane boyutunda ise, artan yüzey alanına bağlı olarak yanmanın daha belirgin bir hal alması nedeniyle ısı değerinde azalma meydana gelmektedir.

Orijinal numunenin yapısal analizi ve yapısal bileşenlerin elementel analiz ve üst ısı değer sonuçlarına göre;

- Görece büyük tane boyutlarında holoselüloz ve alfa selüloz içerikleri lignin içeriğine oranla daha yüksek olup, tane boyutu küçüldükçe lignin içeriğinin arttığı görülmektedir. Ekstraktif madde içeriğinin de tane boyutu küçüldüğünde inorganik madde içeriğinin artmasına bağlı olarak kül içeriğinin artmasıyla birlikte artış eğiliminde olduğu söylenebilmektedir.
- Yapısal bileşenlerin elementel analizine göre karbon içerikleri lignin, ekstrakte edilmiş numune, holoselüloz ve alfa selüloz şeklinde sıralanmıştır. Azot içeriği lignin fraksiyonlarında %3'lere varırken diğer bileşenlerde %1 civarındadır. Kükürt yalnızca lignin fraksiyonunda %1 oranlarında olup diğer bileşenlerde ihmal edilebilir düzeydedir. Aynı yapısal bileşende tane boyutu küçüldükçe lignin ve hidrojen içeriği azalırken, oksijen, azot ve kükürt içerikleri artmaktadır.

Orijinal numunelerin ve yapısal fraksiyonlarının yanma sonuçlarına göre;

- Orijinal numunelerin yanma sonuçlarında tane boyutu küçüldükçe reaktivite arttığından yanma hızı $dm/dt_{(max)}$ değerleri artmış en yüksek yanma hızlarına ait sıcaklıkları T_{max} değerleri de azalma gözlenmiştir. Ayrıca küçük tane boyutlarında mineral madde zenginliğine göreceli olarak yanabilen kısmın az olması yanma veriminin düşük olmasına yol açmıştır.
- Numunelerin ekstrakte edilmiş kısımlarının yanma verilerine göre yanma hızları $dm/dt_{(max)}$ değerlerinde orijinal numunelere oranla bir artış gözlenirken T_{max} en yüksek yanma hızlarına ait sıcaklıkları da yükselmiştir. Biyokütle içerisinde yer alan ve termal reaktiviteye katkı yapan bileşenlerin ekstraksiyon ile uzaklaşması sonucu termal reaktivite azalmış olup, mineral madde içeriğinin bir bölümü de uzaklaşmış olduğundan organik kısmın derişikleşmesiyle birlikte yanma verimlerinde artış gözlenmiştir.
- Holoselüloz numunelerine ait en yüksek yanma hızları $dm/dt_{(max)}$ değerleri, diğer bileşenlere kıyasla en yüksek değerlerde çıkmıştır. Bu durum holoselülozu teşkil eden hemiselüloziklerin ve selüloz formlarının yüksek reaktiviteyle birlikte holoselülozu en reaktif bileşen yapmasıyla açıklanmaktadır. Ayrıca en yüksek yanma hızlarına ait sıcaklık T_{max} değerlerinin düşük olması termal reaktivitenin yüksek oluşunun bir göstergesidir.

- Alfa selüloz bileşenlerine ait en yüksek yanma hızları $dm/dt_{(max)}$ değerleri orijinal numuneye ve holoselüloza göre genelde daha düşük değerlerde, fakat ekstraktif madde içeriği giderilmiş numuneye göre genelde daha yüksek değerlerde olduğu bulunmuştur.
- Lignin bileşeninin, diğer bileşenler ve orijinal numune ile mukayese edilemeyecek kadar düşük en yüksek yanma hızı $dm/dt_{(max)}$ değerlerine sahip olduğu, ayrıca, en yüksek yanma hızlarına ait sıcaklık T_{max} değerlerinin de lignine ait olduğu belirlenmiştir. Bu durum biyokütle yapısında yer alan yegane aromatik bileşen olan ligninin oldukça kararlı olup termal açıdan diğer bileşenler kadar reaktif olmadığı gerçeğini desteklemektedir.
- Tüm bileşenler için yanma veriminin tane boyutundaki küçülmeye birlikte azalma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir.
- Sabit tane boyutunda orijinal numune ve yapısal bileşenler incelendiğinde, orijinal ana numune için reaktivite sıralaması holoselüloz, orijinal numune, alfa selüloz ve lignin şeklinde sıralanmaktadır. Orijinal ana numunenin yanma bölgesi incelendiğinde, kendisini oluşturan bileşenlerin yanma bölgelerine göre hem daha düşük sıcaklıklar arasında olduğu hem de ölçülen sıcaklık farkları ve ısı akışının daha yüksek değerlere ulaştığı görülmüş, bu durum bileşenlerin bir arada olması durumunda sinerjik etki yaratarak farklı davranmalarına bağlanmıştır.
- Ekstraktif madde içermeyen numunelerin maksimum kütle kayıp hızı sıcaklıkları tane boyutu küçüldükçe yükselmiştir. En küçük tane boyutunda ise en yüksek maksimum bozunma hızı en düşük sıcaklıklarda gözlenmiştir. Bu durum küçülen tane boyutu ile birlikte yüzey alanı artışıyla reaktivitenin artmasına bağlanmıştır.
- Holoselüloz numunelerinin +10 mm tane boyutunda maksimum kütle kayıp hızı orijinal holoselüloz numunesine oranla daha yüksek çıkmıştır. 10-5 mm aralığına inildiğinde çok ciddi bir kütle kayıp hızı düşüşü gözlenmiş 0,5-0,25 mm aralığında en düşük hız olarak ölçülmüştür.
- Alfa selüloz numunelerinin +10 mm tane boyutunda maksimum kütle kayıp hızları orijinal alfa selüloz numunesine yakın çıkmıştır. DTA eğrisinde ise, tane boyutu küçüldükçe, giderek daha yüksek sıcaklık farkları meydana

geldiği ve maksimum sıcaklık farklarının giderek daha düşük sıcaklıklarda ortaya çıktığı gözlemlenmiştir.

Düşey boru fırından elde edilen numunelerin yanma sonuçlarına göre;

- 600 °C sıcaklıkta elde edilen numunelerin yanma sonuçlarına göre tane boyutu küçüldükçe yanma verimi azalmaktadır. Bu durum küçük tane boyutlarının daha reaktif olmaları sebebiyle, düşey boru fırın aşamasında organik maddenin daha büyük oranlarda bozunarak inorganik mineral madde açısından göreceli olarak zenginleşmesine bağlanmıştır. Ayrıca tane boyutu küçüldükçe en yüksek yanma hızlarında yükselmeyle birlikte en yüksek yanma hızlarına ait sıcaklıklarında azalma gözlenmiştir.
- 700 °C ve 800 °C’de termal işlem görmüş numunelerde özellikle küçük boyut fraksiyonlarında en yüksek yanma hızlarına 600 °C’de işlem gören numunelerinkine oranla belirgin bir yavaşlama gözlenmiş, bu durum daha yüksek sıcaklıkta uçucu madde içeriğinin daha çok azalmasına bağlanmıştır.
- Orijinal ana numune ve farklı sıcaklıklarda termal işlem görmüş orijinal ana numunelerin yanma sonuçlarına göre 300°C’ye kadar olan düşük sıcaklık aralığında, orijinal ana numunenin ve termal işleme uğramış numunelerin ağırlık kayıp hızlarının neredeyse tamamen aynı olduklarını göstermektedir. Sıcaklığın yükselmesi sonucunda ortaya çıkan farklılık ise en çok 300-350°C sıcaklık aralığında meydana gelen ve en yüksek kütle kayıp hızlarının ortaya çıktığı bölgede belirgindir. Maksimum yanma hızları orijinal ana numune, 900, 800, 700 ve 600 °C’de işlem gören numuneler şeklinde sıralanmıştır.
- 5-2 mm boyut fraksiyonundaki orijinal numunenin maksimum yanma hızı, bu fraksiyonda 600 ve 700 °C sıcaklıklarda termal işlem görmüş numunelerin maksimum yanma hızlarına oranla düşük çıkmıştır.
- Yine bu fraksiyonda, orijinal numunenin daha yüksek sıcaklık farkı ve ısı akışı değerlerine sahip olması, ekzotermik bölgenin dar bir sıcaklık aralığında etkili olması ve düşük sıcaklıkta sonlanması, termal açıdan kararsız ve düşük sıcaklıklarda bozunma gösteren bileşenlerce daha zengin olmasından kaynaklanmaktadır. Böylece yanma düşük sıcaklıklarda başlamakta ve daha hızlı sonlanmaktadır.

Numunelerin SEM ve FTIR sonuçlarına göre;

- Orijinal numunenin SEM görüntülerinde fındık kabuğunun düzensiz, tabakalı ve gevrek yapıya sahip olduğu, bu durum termal etkilere karşı yapısal dayanımının neden zayıf olduğunu ve termal dönüşüm süreçlerinde kolayca dönüştürülebileceğini ortaya koymuştur.
- Ekstrakte edilmiş numunelerin SEM görüntülerinde bazı bileşenlerin yapıdan uzaklaşması sonucu ilave gözeneklilik ve yapısal boşluklar oluştuğu saptanmıştır.
- Holoselüloz SEM görüntülerinde hemiselüloz ve selüloz gibi hücre görünümlü yapıların oldukça düzenli bir formda olduğu gözlenmiştir.
- Lignin SEM görüntülerinde kompakt, sağlam, az gözenekli ve dayanıklı bir yapı elde edilmiştir. Bu durum ligninin termal reaktivitesinin düşük olduğunu kanıtlamaktadır.
- Boru fırından elde edilen numunelerin SEM görüntülerinde özellikle ince tane boyutlarında kısmen yanma sebebiyle artan mineral madde ve külden kaynaklanan inorganik maddedeki zenginleşme, yüksek reflektanslı parlak noktalar şeklinde belirmiştir. Ayrıca uçucu çıkışlarıyla birlikte boşluklu yapının arttığı görülmektedir.
- Orijinal numune ve fraksiyonlarında oksijence zengin biyokütle türlerinde sık rastlanan 1030 cm^{-1} bandında C-O-C titreşimleri tespit edilmiştir.
- Ekstrakte edilen numunelerde 1030 cm^{-1} bandında absorbands azalması görülmüş, bu durum ekstraksiyon sonucunda oksijen içeren bileşiklerin yapıdan uzaklaşmasına bağlanmıştır.
- Karbon ve hidrojen arasındaki bağlara ait absorbands değerlerinin karbon ve oksijen arasındaki bağlara ait absorbands değerleri ile mukayese edilebilecek seviyelerde olması, ligninin selüloz ve hemiselülozdan farklı yapıda olduğunu göstermiştir.

Düşey boru fırın yanmasının daha etkin şekilde gerçekleşmesi için yanmanın gerçekleştiği radyasyon bölgesinin uzatılması veya boru fırının sıcaklığının daha yüksek seviyelere çıkarılması yapılabilecek öneriler arasındadır.

Ayrıca termal işleme uğrayan tane boyutlarından büyük olanların daha ince boyut fraksiyonlarına indirgenmesiyle de uçucu çıkışıyla birlikte yanmanın da daha etkin bir şekilde gerçekleşebileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Sims, R. E. H., Bassam, N. E.,** 2003. Biomass and Resources, in *Bioenergy Options for a Cleaner Environment*, Chapter 1, 1-28, Eds. Sims, R., Elsevier, Oxford
- [2] **Yaman, S.,** 2007. Influence of Heating Rate on the Burning Profiles of Hazelnut Shell, *Energy Sources Part A*, **29**, 483-490.
- [3] **ABS Energy Research,** 2004. Biomass Report : Direct and Indirect Use, ABS Energy Research, <<http://www.absenergyresearch.com/cmsfiles/reports/Biomass-Report-Ed-3-2009.pdf>>, alındığı tarih 10.08.2009.
- [4] **Sürmen, Y.,** 2003. The Necessity of Biomass Energy for the Turkish Economy, *Energy Sources*, **25**, 83-92.
- [5] **Borowski, G.,** 2007. The possibility of utilizing coal briquettes with a biomass, *Environment Protection Engineering*, **33(2)**, 79–86.
- [6] **Akdeniz, R. C., Acaroğlu, M. and Hepbaşlı, A.,** 2004. Cotton stalk as a potential energy source, *Energy Sources*, **26(1)**, 65–75.
- [7] **Demirbaş, A. and Demirbaş, M. F.,** 2003. Biomass and wastes: Upgrading alternative fuels, *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **25(4)**, 317–329.
- [8] **Wilaipon, P.,** 2007. Physical characteristics of maize cob briquette under moderate die pressure, *American Journal of Applied Sciences*, **4(12)**, 995–998.
- [9] **Suarez, J. A., Beaton, P. A., Luengo, C. A., and Felfli, F. F.,** 2003. Coffee husk briquettes: A renewable energy source, *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **25(10)**, 961–967.
- [10] **Lu, G., Kim, H., Yuan, J., Naruse, I., Ohtake, K., & Kamide, M.,** 1998. Experimental study on self-desulfurization characteristics of biobriquette in combustion, *Energy & Fuels*, **12(4)**, 689–696.
- [11] **Sürmen, Y. & Demirbaş, A.,** 2003. Cofiring of biomass and lignite blends: Resource facilities; technological and environmental issues, *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, Environmental Effects*, **25(3)**, 175–187.
- [12] **Demirbaş, A.** 2004. The importance of biomass, *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **26(4)**, 361–366.
- [13] **Kaliyan, N., & Morey, R. V.,** 2009. Factors affecting strength and durability of densified biomass products, *Biomass and Bioenergy*, **33(3)**, 337–359.
- [14] **Taulbee, D., Patil, D. P., Honaker, R. Q., & Parekh, B. K.,** 2009. Briquetting of coal fines and sawdust. Part I: Binder and briquetting

parameters evaluations, *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, **29(1)**, 1–22.

- [15] **Demirbaş, A.**, 2008. Importance of biomass energy sources for Turkey, *Energy Policy*, **36**, 834–842.
- [16] **Kaya, D., Akgün, F., Olgun, H., Tırıs, M., ve Şener, T.**, 2002. Türkiye'nin Biyokütle Potansiyeli ve Enerji Dönüşüm Sistemlerinde Kullanım İmkanları, *Termodinamik*, **124**, 74-80.
- [17] **Balat, M.**, 2005. Use of biomass sources for energy in Turkey and a view to biomass potential, *Biomass and Bioenergy*, **29**, 32–41.
- [18] **Saraçoğlu, N.**, 2008. Biyokütleden Enerji Üretiminde Enerji Ormancılığının Önemi, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 17-19 Aralık.
- [19] **Topal, M., Arslan, E., I.**, 2008. Biyokütle Enerjisi ve Türkiye, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu.
- [20] **Turan, A., Z.**, 2009. Linyit Biyokütle Karışımlarının Oksijen Ortamında Yakılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] **Meteoğlu, M.**, 2006. Çeşitli Biyokütle Numunelerinin Yanma Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] **Rosillo-Calle, F., Bajay, V.S. And Rothman H.**, 2000. *Industrial Uses of Biomass*, Taylor & Francis Inc., New York.
- [23] **McKendry, P.**, 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology*, **83**, 37-46.
- [24] **Yaman, S.**, 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion and Management*, **45**, 651–671.
- [25] **Url-1** <http://www.lbl.gov/Publications/YOS/assets/img/biofuels_evolution.jpg>, alındığı tarih, 14.09.2010.
- [26] **Glasser, W.G.**, 1985. Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, *Elsevier Applied Science Publishers*, **3**, 61-76.
- [27] **Keskin, H. ve Erkmen, G.**, 1987. *Besin Kimyası c.1*, Güray Matbaacılık Tic. Ltd. Şti., İstanbul.
- [28] **Sjostrom, E.**, 1993. *Wood Chemistry*, Academic press, New York.
- [29] **Şahin, H.T.**, 2006. Kağıt ve kompozit ürünleri için hammadde kaynakları, *Orman Mühendisliği*, **43**, 4-6, 21-25.
- [30] **Url-2** <http://www.generalbiomass.com/fig_cellulose.gif>, alındığı tarih 14.09.2010.
- [31] **Becrier, A., Rayon, R.P. and Portella, C.**, 2007. Convenient conversion of wheat hemicelluloses pentoses (d-xylose and l-arabinose) into a common intermediate, *Carbohydrate research*, **342**, 2450-2455.
- [32] **Url-3** <<http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech Environ/ FUNDAMNT/hemicel.gif>>, alındığı tarih 14.09.2010.
- [33] **Klass, D.L.**, 1998. *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals*, Academic Press, London.

- [34] **Url-4** <<http://www.planthormones.info /images/Graminaceous%20hemicellulose . gif.>>, alındığı tarih 15.09.2010
- [35] **Alma, M.H.**, 1999, Lignin materyallerde değerlendirilmesi, *Orman Mühendisliği*, **32**, 28-29.
- [36] **Url-5** <<http://chemistry.umeche.maine.edu/CHY431/Wood/Gosta-Lignin.gif.>>, alındığı tarih 10.09.2010.
- [37] **White, L.P. and Plaskett, L.G.**, 1981. *Biomass As Fuel*, Academic Pres, Londra.
- [38] **Türe, S.**, 2001. *Biyokütle Enerjisi*, Tübitak Matbaası, Ankara.
- [39] **Loo, S. and Koppejan, J.**, 2008. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*, Earthscan, London.
- [40] **Açma, H.**, 1999. Kömürün mineral içeriğinin yanma özelliklerine etkisi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [41] **Reed, R.J.**, 1983. *North American Combustion Handbook, Ed.2*, North American Mfg. Co. Cleveland, OH.
- [42] **Baxter, L.**, 2005. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy, *Fuel*, **84**, 1295-1302.
- [43] **Siminski, V.J., Wright, F.J., Edelman, R.B., Economos, C. and Fortune, O.**, 1972. Research on methods of improving the combustion characteristics of liquid hydrocarbon fuels, *AFAPL TR*, **1-2**, 72-74.
- [44] **Berkowitz, N.**, 1979. *An Introduction to Coal Technology*, Academic Pres, New York.
- [45] **Essenhigh, R.H.**, 1981. *Chemistry of Coal Utilization, Seconda Supplemetary Volume*, John Wiley & Sons Inc, Canada.
- [46] **Selçuk, N.**, 1999. Akışkan Yatakta Yakma Teknolojileri, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası–TMMOB Maden Mühendisleri Odası, *Türkiye’de Kömür Politikaları ve Temiz Kömür Teknolojileri Sempozyumu*, Ankara, 21-22 Ekim.
- [47] **Selçuk, N., MİMAG-SAMKO Enerji Teknolojileri A.Ş.**, 2001. *Akışkan Yataklı Kazan Teknolojilerine Dayalı Buhar–Elektrik Üretimi Paneli-Konuşma ve Sunuş Metinleri*, Ankara.
- [48] **Pitt, G.J., Millward, G.R.**, 1981. *Coal and Modern Coal Processing an Introduction*, Academic Press, London.
- [49] **Url-6** <<http://www.undeerc.org/equipment/combustiondroptube.aspx>>, alındığı tarih 07.11.2010.
- [50] **Yaman, S.**, 2007. Influence of Heating Rate on the Burning Profiles of Hazelnut Shell, *Energy Sources Part A*, **29**, 483-490.
- [51] **Haykiri, A., H., Yaman, S., Kucukbayrak, S.**, 2010. Burning characteristics of chemically isolated biomass ingredients, *Energy Conversion and Management*, **52**, 746-751.

- [52] **Haykiri, A., H., Yaman, S., Kucukbayrak, S.,** 2010. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis, *Fuel Processing Technology*, **91**, 759-764.
- [53] **Gani, A., Naruse, I.,** 2007. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass, *Renewable Energy*, **32**, 649–661.
- [54] **Biswas, S., Choudhury, N., Ghosal, S., Mitra, T., Mukherjee, A., Sahu, S., G., Kumar, M.,** 2007. Impact of Petrographic Properties on the Burning Behavior of Pulverized Coal Using a Drop Tube Furnace, *Energy & Fuels*, **21**, 3130–3133.
- [55] **Biswas, S., Choudhury, N., Sarkar, P., Mukherjee, A., Sahu, S., G., Choudhury, N.,** 2006. Studies on the combustion behaviour of blends of Indian coals by TGA and Drop Tube Furnace, *Fuel Processing Technology*, **87**, 191–199.
- [56] **Cloke, M., Lester, E., Thompson, A., W.,** 2002. Combustion Characteristics of coals using a drop tube furnace, *Fuel*, **81**, 727-735.
- [57] **Grønly M.,** 1996. A Theoretical and Experimental Study of the Thermal Degradation of Biomass, *PhD Thesis*, The Norwegian University of Science and Technology, Norway.
- [58] **Saastamoinen, J., Aho, M., Moilanen, A., Sørensen, L. H., Clausen, S., Berg, M.,** 2010. Burnout of pulverized biomass particles in large scale boiler–Single particle model approach, *Biomass and Bioenergy*, **34**, 728–736.
- [59] **Chen, W., H., Wu, J., S.,** 2010. An evaluation on rice husks and pulverized coal blends using a drop tube furnace and a thermogravimetric analyzer for application to a blast furnace, *Energy*, **34**, 1458–1466.
- [60] **Rapagna, S. Latif, A.,** 1997. Biomass Bioenergy, **12**, 281.
- [61] **Haykiri, A., H.,** 2006. The role of particle size in the non-isothermal pyrolysis of hazelnut shell, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **75**, 211–216.
- [62] **ASTM-D 4442,** 1992. Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [63] **ASTM-E 872,** 1982. Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [64] **ASTM-E 1755,** 1995. Ash in Biomass, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [65] **ASTM-D 1105,** 1984. Preparation of Extractive-Free Wood, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [66] **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.
- [67] **Huş, S.,** 1958. Selüloz ve Selüloz Odununun Kimyasal Analiz Metotları, **12**, *İstanbul Üniversitesi Yayınları*, İstanbul.
- [68] **ASTM-E 711,** 1987. Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter, *Annual Book of ASTM Standards*.

- [69] **Webb, P. A., Orr, C.**, 1997. *Analytical methods in fine particle technology, micromeritics instrument corporation*, USA.
- [70] **Haykiri-Acma, H., Yaman, S.**, 2008. Combinations of synergistic interactions and additive behavior during the co-oxidation of chars from lignite and biomass, *Fuel Processing Technology*, **89**, 176-182.
- [71] **Fu, P., Hu, S., Xiang, J., Li, P., Huang, D., Jiang, L., Zhang, A., Zhang, J.**, 2010. FTIR study of pyrolysis products evolving from typical agricultural residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **88**, 117–123.
- [72] **Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L., Hajaligol M. R.**, 2001. Characterization of chars from biomass-derived materials: pectin chars, *Fuel*, **80**, 1825-1836.
- [73] **Abdel-Nasser, A., Hendawy, E.**, 2006. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **75**, 2, 159-166.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ahmet Baykan
Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 12.04.1984
Adres: Ataşehir / İstanbul
Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji
Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
Yayın Listesi:
■