

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOMA DENİŞ KÖMÜRÜ VE AYÇEKİRDEĞİ KABUĞU
YARIKOKUNUN BİRLİKTE BRİKETLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fulya ULU**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar YAMAN

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOMA DENİŞ KÖMÜRÜ VE AYÇEKİRDEĞİ KABUĞU
YARIKOKUNUN BİRLİKTE BRİKETLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fulya ULU
(506081033)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Ocak 2011

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Serdar YAMAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK(İTÜ)
Doç.Dr. Nilgün YAVUZ (İTÜ)**

OCAK 2011

Babama,

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesinde bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen, manevi desteklerini her an hissettiğim saygı değer hocalarım Prof. Dr. Serdar YAMAN'a ve Prof. Dr. Hanzade AÇMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca; bilgi ve deneyimleriyle uygun çalışma ortamının oluşturulmasında desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK'a teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmam sırasında kullandığım briket kalıp malzemelerinin temininde yardımcı olan Assab Çelik ve Isıl İşlem San. ve Ticaret A.Ş.'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Kırılma sağlamlığı deneylerinin yapılmasına imkan sağlayan Prof. Dr. Kelami M. ŞEŞEN'e ve bu deneylerin yapılmasında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. C. Fahir ARISOY'a teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarında yardımlarını ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Kimya Yük. Müh. Seza Özge GÖNEN'e, Araş. Gör. Kimya Müh. Ahmet BAYKAN'a, Kimya Müh. Fatih ÇAKIROĞLU'na, Kimya Müh. Ayşen AKTÜRK'e, Kimya Müh. Çağla MUSTAFAOĞLU'na, Kimya Müh. Dilek KOPUZ'a, Kimya Müh. Emine TOPSAK'a teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren ve hayatım boyunca bana destek olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2011

Fulya ULU
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KÖMÜR VE BİYOKÜTLE ENERJİSİ.....	3
2.1 Kömür.....	3
2.1.1 Kömürün yapısı.....	4
2.1.2 Kömürün briketlenmeye etki eden özellikleri.....	5
2.2 Biyokütle	6
2.2.1 Biyokütlenin yapısı	8
2.2.2 Biyokütle çeşitleri	8
2.2.3 Ayçiçeği	10
2.2.3.1 Ayçiçeği kabuğunun değerlendirilmesi ve içeriği	11
2.3 Biyokütle Dönüşüm Süreçleri	13
2.3.1 Termokimyasal dönüşüm süreçleri	13
3. BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ VE KARBONİZASYONU	17
3.1 Proliz	17
3.2 Biyokütle Karbonizasyonunun Aşamaları	19
3.3 Biyokütle Karbonizasyon ve Piroлизini Etkileyen Parametreler.....	21
4. BRİKETLEME	23
4.1 Yoğunlaştırma İşlemi	23
4.2 Briketleme	24
4.3 Briketlemede Etkin Olan Bağlanma Mekanizmaları.....	24
4.3.1 Katı köprüler	25
4.3.2 Katı parçacıklar arasındaki çekim kuvveti.....	25
4.3.3 Mekanik kenetlenme	25
4.3.4 Adezyon ve kohezyon kuvvetleri.....	25
4.3.5 Yüzeyler arası kuvvetler ve kapiler basınç	25
4.4 Briketlerde Aranılan Özellikler	26
4.4.1 Basınca dayanım	26
4.4.2 Aşınma direnci	26
4.4.3 Düşme sağlamlığı (Shatter indeks)	27
4.4.4 Suya dayanım	27
4.5 Briketlerin Dayanıklılığını Etkileyen Faktörler	27
4.5.1 Hammadde bileşenlerinin etkileri	27
4.5.1.1 Nişasta.....	28
4.5.1.2 Protein	28

4.5.1.3 Lif	28
4.5.1.4 Yağ	28
4.5.1.5 Lignin ve ekstraktif maddeler	28
4.5.2 Nem içeriği	29
4.5.3 Partikül boyutu	29
4.5.4 Ön ısıtma	29
4.5.5 Bağlayıcı	29
4.5.6 Briketleme değişkenleri	30
4.5.6.1 Briketleme basıncı	30
4.5.6.2 Briketleme sıcaklığı	30
4.5.7 Briketin şekil ve boyutu	30
4.5.8 Üretim sonrası koşullar	31
4.5.8.1 Ölçüm süresi	31
4.5.8.2 Soğutma ve kurutma	31
4.5.8.3 Depolama koşulları	31
4.6 Briket Üretiminin Yapıldığı Literatür Çalışmaları	31
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
5.1 Kullanılan Numunelerin Tanıtılması	37
5.2 Kullanılan Numunelerin Karakterizasyonu	38
5.2.1 Kısa analiz	38
5.2.2 Elementel analiz	38
5.2.3 Isıl değer analizleri	39
5.2.4 Yanma analizi	40
5.3 Yatay Boru Fırında Karbonizasyon	40
5.4 Briketleme	41
5.4.1 Briketlere uygulanan karakterizasyon yöntemleri	41
5.4.1.1 Düşme sağlamlığı testinin uygulanışı	41
5.4.1.2 Kırılma sağlamlığı testinin uygulanışı	42
5.4.1.3 Suya dayanım testinin uygulanışı	42
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE YORUMLANMASI	43
6.1 Numunelerin Kısa Analiz Sonuçları	43
6.2 Numunelerin Elementel Analiz Sonuçları	44
6.3 Numunelerin Isıl Değer Analiz Sonuçları	45
6.4 Numunelerin Yanma Analiz Sonuçları	46
6.5 Briketleme Sonuçları	51
6.5.1 Briketleme basıncının düşme sağlamlığına etkisi	54
6.5.2 Briket bileşiminin düşme sağlamlığına etkisi	55
6.5.3 Briketleme basıncının kırılma sağlamlığına etkisi	56
6.5.4 Briket bileşiminin kırılma sağlamlığına etkisi	56
6.5.5 Briketleme basıncının suya dayanıma etkisi	57
6.5.6 Briket bileşiminin suya dayanıma etkisi	58
7. SONUÇLAR VE YORUMLAR	59
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	69

KISALTMALAR

AK	: Ayçekirdeği kabuğu
AK�	: Ayçekirdeği kabuğu �arı
AKL	: Ayçekirdeği kabuğu lignini
ASTM	: American society for testing and materials
AS�	: Ayçekirdeği kabuğu karbonizasyon sıvı �r�n
DTG	: Differential thermal gravimetry
FS�	: Fındık kabuğu gazlaştırma sıvı ürünü
IRI	: Düşme sağlamlığı indeksi
PDI	: Pelet dayanıklılık indeksi
SD	: Soma Deniş kömürü
SL	: Sülfit likörü
TSE	: Türk Standartlar Enstitüsü

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Ayçiçeği kabuğunun besin maddesi içeriği.....	11
Çizelge 3.1 : Karbonizasyon katı ürün kullanım alanları	20
Çizelge 3.2 : Biyokütle karbonizasyon ve pirolizini etkileyen parametreler	21
Çizelge 6.1 : Numunelerin kısa analiz sonuçları.	44
Çizelge 6.2 : Numunelerin elementel analiz sonuçları.	44
Çizelge 6.3 : Numunelerin ısı değeri analiz sonuçları.....	46
Çizelge 6.4 : Numunelerin yanma değerleri	51
Çizelge 6.5 : Biyokütle numunesi ile yapılan briket denemeleri.....	53
Çizelge 6.6 : Kömür ve biyokütle karışımları ile yapılan briket denemeleri.....	53
Çizelge 6.7 : Farklı basınçlarda briketlenen briketlerin düşme sağlamlığı test sonuçları.	54
Çizelge 6.8 : 187 Mpa basınçta briketlenen farklı bileşimlerdeki briketlerin düşme sağlamlığı test sonuçları	55
Çizelge 6.9 : Farklı basınçlarda briketlenen briketlerin kırılma sağlamlığı test sonuçları.	56
Çizelge 6.10 : 187 Mpa basınçta briketlenen farklı bileşimlerdeki briketlerin kırılma sağlamlığı test sonuçları	57
Çizelge 6.11 : Farklı basınçlarda briketlenen briketlerin suya dayanım test sonuçları.	57
Çizelge 6.12 : 187 MPa basınçta briketlenen farklı bileşimlerdeki briketlerin suya dayanım test sonuçları.....	58

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Termokimyasal dönüşüm süreçleri	14
Şekil 3.1 : Biyokütle pirolizinin enerji dönüşüm süreci..	17
Şekil 3.2 : Isıtma hızına dayalı piroliz çeşitleri.	18
Şekil 3.3 : Biyokütlenin termal bozunma mekanizması.	18
Şekil 4.1 : Briket üretiminin basamakları.	24
Şekil 4.2 : Biyokütleden briket üretim yöntemleri.	24
Şekil 5.1 : Retsch AS 200 elek sistemi.....	37
Şekil 5.2 : Termal analiz cihazı..	38
Şekil 5.3 : Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve S modülü.....	39
Şekil 5.4 : IKA C2000 model kalorimetre.....	39
Şekil 5.5 : Yatay boru fırın.	40
Şekil 5.6 : Briketleme presi.	41
Şekil 6.1 : Ayçekirdeği kabuğunun 10°C/min ısıtma hızında kuru hava ortamında yanmasına ait DTG eğrisi	47
Şekil 6.2 : Ayçekirdeği kabuğu çarının farklı ısıtma hızlarında kuru hava ortamında yanmasına ait DTG eğrileri.....	49
Şekil 6.3 : Ayçekirdeği kabuğu çarı ve ayçekirdeği kabuğu karbonizasyon sıvı ürünün farklı birleşimlerde hazırlanan karışımlarının 10°C/min ısıtma hızında kuru hava ortamında yanmasına ait DTG eğrileri.....	49
Şekil 6.4 : Soma Deniz kömürünün 10°C/min ısıtma hızında kuru hava ortamında yanmasına ait DTG eğrisi	50
Şekil 6.5 : 2 cm çapında üretilen briket örnekleri.....	52
Şekil 6.6 : Briketleme basıncının; bileşimi %80 SD + %5ASÜ +%15 AKÇ olan briketlerin düşme sağlamlığına etkisi	54
Şekil 6.7 : Briketleme basıncının; bileşimi %80 SD + %5ASÜ +%15 AKÇ olan briketlerin kırılma sağlamlığına etkisi	56
Şekil 6.8 : Briketleme basıncının; bileşimi %80 SD + %5ASÜ +%15 AKÇ olan briketlerin suya dayanımına etkisi	58

SOMA DENİŞ KÖMÜRÜ VE AYÇEKİRDEĞİ KABUĞU YARIKOKUNUN BİRLİKTE BRİKETLENMESİ

ÖZET

Kömür, enerji kaynaklarının en önemlilerinden birini oluşturan tortul kayadır. Fosil kökenli olan bu kayanın insanlığın gelişmesinde önemli bir rol oynamıştır. Günümüzde diğer yakıtlar kömürün yerini kısmen alsa da, en fazla rezervi olan kömür, uzun yıllar boyunca insanlığın hizmetinde olacaktır.

Ülkemizde birçok ülkede olduğu gibi enerji ihtiyacının büyük bir bölümü kömürden karşılanmaktadır. Türkiye’de bulunan linyit türlerinin çoğu; kül, kükürt ve nem içeriği yüksek, ısı değeri ise az olan, düşük kaliteli linyitlerdir. Türk linyitleri kırılgan bir karaktere sahip olduğundan, kolayca tozlaşmaktadır. Kolayca tozlaşabilen kömürler; hem depolama hem de yakılma sırasında sorun yaratmaktadır. Klasik ızgaralı yakma sistemlerinde toz linyitler hava ile sürüklenerek bacadan çıkarak hem hava kirliliğine hem de enerji kaybına sebep olmaktadır. Briketleme işlemi, yenilenemeyen bir enerji kaynağı olan kömürün daha verimli kullanılmasını sağlayan bir yöntemdir.

Biyokütle enerjisi, artan dünya nüfusu ve sanayi ile giderek yükselen enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek önemli bir enerji kaynağıdır. Hammaddeleri genellikle bitkiler ve organik atıklardır. Bitkilerin ve canlı organizmaların yapı taşı olan biyokütle, güneş enerjisinin fotosentez yoluyla depolanması sonucu oluşmaktadır ve güneş enerjisi var olduğu sürece devam edeceğinden tükenmez bir enerji kaynağıdır. Türkiye biyokütle potansiyeli fazla olan bir ülkedir. Ülkemiz ayçekirdeği üretimde ve ekim alanlarında ilk on ülke arasında yer almaktadır.

Bu çalışmada ısı değeri düşük olan; Soma Deniş yöresinden çıkarılan tüvenan tipi kömürün yakıt olarak veriminin artırılması için briketleme çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla ayçekirdeği kabukları karbonize edilerek karbonizasyon katı ürünü kömür ile karıştırılmış ve bağlayıcı olarak karbonizasyon sıvı ürünü kullanılmıştır.

CO-BRIQUETTING OF SOMA DENIS LIGNITE WITH SUNFLOWER SEED SHELL CHAR

SUMMARY

Coal is a kind of sedimentary rock which is the most important energy source. This fossil origin rock played an important role in the development of humanity. Although other fuels partially replace the coal, which has the most reserves, coal will be in the service of the humanity.

As in many countries, large part of energy need in our country is met by coal. However, the most of the Turkish coals are low quality lignite which have high ash, sulfur and moisture contents and low calorific value. Turkish lignites are easily break up because of it has fragile character. This fragile character causes problems during storage, transportation, and handling. Fragile lignites dragged out of the chimney in the classic grate firing systems. This causes air pollution and loss of energy. Briquetting of the dusts of lignite offers a special opportunity for more efficient usage of this energy source.

With the growing world population, biomass energy can supply increasing energy needs as sustainable without polluting the environment. Raw materials are usually organic compounds and plants. Biomass which is the building structure of plants and living organisms, is by solar energy storing through photosynthesis. Biomass is a inexhaustible energy source as long as the solar energy exists. Turkey is a country with a lot of biomass potential. In the production and planting of sunflower our country is among the top ten countries.

In this study, some briquetting experiments have been performed to increase the effectiveness of Soma Denis lignite which has low calorific value. For this purpose, sunflower seed shells were first carbonized, and then the solid product of which were blended with lignite. This blend was used in the briquetting experiments in which the liquid product of carbonization was used as a binder.

1.GİRİŞ

Ülkelerin gelişmişlik düzeylerinin en önemli göstergelerinden biri enerji üretimidir. Enerji üretimi onu sağlayan kaynakların bulunmasına ve bu kaynaklardan optimum düzeyde yararlanılmasına bağlıdır [1].

Nüfus artışı sanayideki gelişmeler ve yaşam seviyesindeki artış sonucunda enerji kaynakları hızla tükenmektedir. Kaynaklarının çok çeşitli ve büyük olmasının yanında , diğer yakıtlara oranla daha ucuz olması nedeniyle , kömür uzun vadede önemli üstünlüklere sahiptir [1].

Ülkemizde düşük değerli, yani kül ve nem içeriği yüksek, ısı değeri ise düşük olanlardan ; kaliteli sayılacak linyitlere kadar çok çeşitli linyit türleri bulunmaktadır. Ancak düşük değerli linyitlerin toplam rezerv içindeki payı oldukça yüksektir. Kaliteli linyitlerin giderek azalması düşük kaliteli linyitlerin kullanımını zorunlu kılmaktadır [2].

Türk linyitleri kırılgan bir karaktere sahip olduğundan, üretim, hazırlama, taşıma ve depolama esnasında % 30-40 oranında tozlaşmaktadır. Özellikle uzun depolamada , tozlaşma, nem kaybı ve oksidasyonun da etkisiyle , ocaktan tüketiciye ulaşınca dek, bu oran %60 ' a kadar çıkmaktadır. Toz- parça kömür karışımının, klasik ızgaralı yakma sistemlerinde yakılması halinde toz kömürün tam bir yanmaya uğramadan hava ile sürüklenerek bacadan çıkması hem çevrede kirliliği yaratmakta hem de yenilenemeyen enerji kaynağının kaybına yol açmaktadır [2].

Kömürün briketlenmesinin iki temel amacı vardır: Birincisi yeterli ısıl değere sahip toz kömürleri değerlendirmek; ikicisi, yüksek nem içeriği nedeniyle yakılması güç olan tüvenan tipi kömürlerin kurutma yoluyla ısıl değerinin artırılması ve briketleme ile yüksek ısıl değerli sağlam bir yakıt haline dönüştürülmesidir [2].

Bu çalışmada Soma işletmelerinden temin edilen tüvenan tipi kömürü değerlendirmek amacıyla briketleme işlemi yapılmıştır. Kömür briketlerinin ısıl değerini arttırmak amacıyla Tekirdağ yöresinde yaygın olarak bulunan ayçekirdeği kabukları karbonize edilmiş ve elde edilen yarı kok briketlerde kullanılmıştır.

Bağlayıcı olarak karbonizasyon sıvı ürünü kullanılarak dışarıdan alınacak herhangi bir bağlayıcıya bağımlılık ortadan kaldırılmıştır. Uygun basınç, biyokütle oranı ve bağlayıcı ilavesi ile üretilen briketlerin suya dayanımı, düşme ve kırılma sağlamlığı araştırılmıştır.

2. KÖMÜR VE BİYOKÜTLE ENERJİSİ

2.1 Kömür

Kömür, insanlığın gelişmesinde önemli rol oynamış enerji kaynağıdır. Kısmen diğer yakıtlar kömürün yerini alsa da, en fazla rezerve sahip olan kömür uzun yıllar boyunca enerji kaynağı olarak kullanılacaktır [3].

Kömür farklı oranlarda organik ve inorganik bileşenler içeren tortul bir kayadır. Kömürün temel bileşeni karbondur. Kömür uygun ortamlarda, bataklıklarda bitki kalıntı birikimlerinin zamanla biyokimyasal ve fiziksel etkilerle değişimi sonucu oluşmaktadır. [3, 4].

Turba kömür oluşumunun (kömürleşmenin) ilk evresini oluşturmaktadır. Turba belirli bir jeolojik zaman içerisinde, artan sıcaklık ve basınç etkisiyle fiziksel ve kimyasal değişiklikler geçirerek en son aşamada antrasite dönüşür. Turbanın yarı bitümlü kömür ve bitümlü kömür aşamalarından geçerek antrasite dönüşme sürecine kömürleşme denilmektedir [1].

Kömürleşme süreci iki gruba ayrılmaktadır. Birincisi bakteri ve fungi faaliyetlerinin yoğun olduğu biyokimyasal süreç; ikincisi ise biyokimyasal sürecin bitiminden sonra başlayan; sıcaklık, basınç ve zamanın etkili olduğu süreçtir [1].

Kömürleşmenin ilerlemesine etki eden etmenleri :

- a) Sıcaklık, ısı iletkenliği, ısı akısı, ısınma hızı gibi değişkenler
- b) Süre
- c) Basınç
- d) Tektonik olaylar, kıvrımlar, faylar
- e) Radyoaktivite

olarak sıralayabiliriz [4].

2.1.1 Kömürün yapısı

Kömürler mikroskopta incelendiğinde, maseral adı verilen farklı organik bileşenlerden oluştukları gözlenmektedir. Maseraller, sonlarına init takısı alırlar ve vitrinit, liptinit ve inertinit olmak üzere üç gruba ayrılır [3].

Vitrinit grubu, çoğu kömürün en önemli bileşeni olmakla beraber, kahverengi kömür ve linyitlerde hüminit olarak adlandırılmaktadır. Vitrinitin özellikleri kömürleşme derecesi ile değişmektedir. Hüminit/vitrinit kahverengi kömürlerde genelde koyu gri, gri; bitümlü kömürlerde açık gri ve antrasitte beyaz renkte görülmektedir. Vitrinitler % 77-96 karbon, % 1-6 hidrojen, % 1-16 oksijen içermektedir. Uçucu madde oranları % 2-45'tir. Yoğunlukları 1,3-1,8 gr/cm³'tür [3, 4].

Liptinit grubu; protein, selüloz ve diğer hidrokarbonların bakterilerle bozunması sonucunda oluşan yansıtma derecesi en düşük olan gruptur. Diğer iki maseral grubundan (vitrinit ve inertinit) daha fazla hidrojen, uçucu maddeye sahiptir. Yoğunluğu ve karbon içeriği ise daha düşüktür [3, 4].

İnertinit grubu maseraller diğer iki maseral grubuna göre hidrojenle fakir, karbonca zengindir; daha az uçucu madde içeriğine ve daha yüksek yansıtma değerine sahiptir. Bu gruba inertinit ismi, koklaştırma gibi süreçlerde inert davrandığı için verilmiştir. Koklaştırma işleminde kömürün yapısındaki inertinit grubu kokun sağlamlığını arttırdığı için , bu işlem sırasında kömürün yapısında inertinit grubunun olması istenmektedir [3].

Çoğu kömürün yapısında, sadece organik madde yoktur; bir miktar mineral madde bulunmaktadır. İnorganik madde, belirli kristal yapısı olan katılar, boşluk suyu içerisinde çözünmüş tuzlar veya kömürlerin içinde bulunan organometalik bileşiklerdir [3].

Kömür içerisinde görülen mineraller, kömürün sınıflandırılması, test edilmesi , kullanımı ve ayrıca kömür oluşum ortamlarının yorumlanması açısından büyük öneme sahiptir [3].

Kömür içinde 50-60 tür mineral olduğu gözlemlenmiştir. En önemli mineral grupları, killeri, karbonatlar, kuvars ve demir mineralleridir. Diğerlerini büyük çoğunluğu %1'in altında olan mineraller oluşturmaktadır [4].

2.1.2 Kömürün briketlenmeye etki eden özellikleri

Kömürün çeşitli alanlarda en verimli şekilde kullanımını sağlamak için özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Aşağıda briketlenmeye etki eden özellikleri anlatılmaktadır.

Kömürün nem oranı düştükçe kömürleşme derecesi de yükselmektedir. Kömürleşme derecesi arttıkça kömürün sertliği arttığı için briketleme özelliği azalmaktadır. Briketlemede kullanılacak olan kömürün nem oranı kömürün cinsine ve uygulanacak basınca göre belirlenmelidir [5].

Kömürün yapısında bulunan fazla miktardaki nem linyitlerin ısıl değerini azalttığı için havadaki kuruma nedeniyle nem içeriklerinin kısmen azalması sonucu özellikle depolanan kömürde parçalanma- ufalanma artmaktadır [1].

Uçucu madde kömürün havasız ortamda 950°C’de belirli bir süre ısıtılması sonucu nem içeriği hariç ayrılan bileşenidir. Uçucu madde kömürün organik kısmından ve kısmen de kömürdeki minerallerden oluşur. Kömürün yapısında bulunan uçucu maddesi briketlemeyi dolaylı yönden etkilemektedir. Uçucu madde oranı %28’i geçince briketlerin dayanıklılığı azalmaktadır [1, 5].

Genellikle briketin sağlamlığı yoğunluk yükseldikçe artmaktadır. Kullanılan kömürün cinsine göre briket yoğunluğu 0,9-1,3 gr/cm³ arasında değişmektedir [5].

Kömürün külü; standart koşullar altında (750 °C’ de) yanma sonucu arta kalan inorganik kalıntıdır. Yüksek kül miktarı ısıl değeri düşürmektedir. Havada kuru bazda tercih edilen maksimum miktarı %10-20 arasındadır. Kömür briketleri ısı elde etme amacıyla yakılınca oluşacak külün düşük sıcaklıklarda ergiyerek yakıldığı kazanın yüzeylerine yapışmaması istenmektedir [1].

Katı bir maddenin gözenekliliği sahip olduğu boşluk veya gözenek hacminin yüzdesi olarak tanımlanmaktadır. Gözenekler kolay kırılmanın gerçekleşebildiği noktalar oluşturabildiğinden kömürün dayanıklılığını da etkilemektedir [6].

Kömürün sertliği ekonomik yönden önem taşıyan ufalanma ve öğütme özelliklerini etkilemektedir. Kömürün sertliği cinsine, karbon ve uçucu madde miktarlarına bağlıdır. Kömürün karbon miktarı arttıkça sertliği azalmaktadır [7].

Bir parçanın daha küçük kısımlara ayrılması olayına ufalanabilirlik denir. Kolayca ufalanabilen kömürler kolayca oksitlenir. Oksitlenme ani yanmalara, koklaşabilen

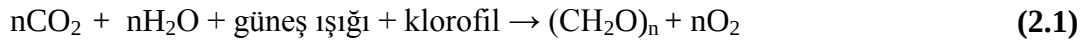
kömürlerin koklaşma özelliklerinin azalmasına veya tamamen kaybolmasına neden olmaktadır [7].

Kömürün öğütülebilir olması sertlik, mukavemet ve kırılgenlık gibi fiziksel özelliklerine bağıdır. Kömür toz yakıt olarak kullanıldığında bu özellik önem kazanmaktadır. Sertlik ile öğütülebilirlik birbirini etkileyen kömür özellikleridir. Sertlik arttıkça öğütülebilirlik azalmaktadır [7].

2.2 Biyokütle

Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle genelde güneş enerjisini fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak adlandırılır. Biyokütle, bir türe veya çeşitli türlerden oluşan bir topluma ait yaşayan organizmaların belirli bir zamanda sahip olduğu toplam kütle olarak da tanımlanabilir [8].

Bitkilerin fotosentezi sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli şekillerde kullanılabilen bu enerjinin kaynağı güneştir [8]. Karbondioksitin fotosentez yoluyla organik bileşiklere dönüştürülmesi sonucunda güneş enerjisi, biyokütlerde sabit karbon olarak depolanmaktadır. Bu adım aşağıdaki denklemle gösterilmektedir [9].



CH₂O yapıtaş ile gösterilen karbonhidratların oluşumu için yaklaşık 470 kJ enerji depolanmaktadır [9].

Fotosentez yoluyla, enerji kaynağı olan organik maddeler sentezlenirken tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijen de atmosfere verilir. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu açığa çıkan karbondioksit (CO₂) ise daha önce bu maddelerin oluşumu sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre CO₂ salınımı açısından korunmuş olacaktır. Görüldüğü gibi bitkiler yalnız besin kaynağı değil, aynı zamanda çevre dostu tükenmez enerji kaynaklarıdır [8].

Dünyanın çoğalan nüfusu ve sanayileşmesi ile giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek kaynaklardan belki de en önemlisi biyokütle enerjisidir [8].

Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımındaki olumlu yönleri [8,10] :

- Yenilenebilir enerji kaynağı olması,
- Hemen her yerde yetiştirilebilmesi,
- Üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi,
- Her ölçekte verimli enerji üretimi için uygun olması,
- Düşük ışık şiddetlerinin yeterli olması,
- Depolanabilir olması,
- Ucuz olması,
- 5-35°C arasında sıcaklık gerektirmesi,
- Sosyo-ekonomik gelişmelerde önemli olması,
- Çevre kirliliği oluşturmaması (NO_x ve SO_2 salınımlarının çok düşük olması)
- Kül içeriğinin az olması
- Sera etkisi oluşturmaması böylece atmosferde CO_2 dengesi sağlaması,
- Asit yağmurlarına yol açmamasıdır.

Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımındaki olumsuz yönleri [8, 10]:

- Düşük çevrim verimine sahip olması,
- Tarım alanları için rekabet oluşturmaması,
- Su içeriğinin fazla olması,
- Genellikle homojen olmaması,
- Düşük yoğunluklu, fazla hacimli olduğundan taşıma, depolama ve yakma sırasında sorunlara neden olması,
- Yüksek taşımacılık maliyetinin olması.

2.2.1 Biyokütlenin yapısı

Bitkilerin ana yapısı yapraklardır. Yaprakların, suyu ve bitkinin gelişmesi için gereken maddeleri taşımak ve gıda maddelerini üretmek gibi temel fonksiyonları vardır. Yaprakların bu temel fonksiyonlarını yerine getirebilmeleri güneş enerjisine bağlıdır. Bitkilerin taneli kısımlarında güneş enerjisinin % 10'u, ağaçlarda ise ancak %1'i ürünlere dönüştürülür. Yapraklar farklı oranlarda klorofil ve karotenoidler, karbonhidratlar, mineraller ve yağlar içerirler [13].

Biyokütlenin temel bileşenleri holoselüloz (selüloz+hemiselüloz), lignin ve ekstraktif maddelerdir. Bunların oranları biyokütlenin türüne göre değişmektedir. Sert odunsularla, yumuşak odunsular arasında önemli farklar bulunmaktadır. Sert odunsular; selüloz, hemiselüloz ve ekstraktif maddelerce daha zenginken; yumuşak odunsularda lignin oranı daha yüksektir [10, 13].

Selüloz, yaklaşık olarak biyokütlenin % 40-50 'sini içeren glikoz polimeridir. Hemiselüloz, ksilozun düşük dereceli polimerizasyonu sonucu oluşmuş, heterojen polisakkaritler içeren bir polimerdir. Genel olarak biyokütlenin kütlece % 20-40 'ını içerir. Lignin şeker olmayan molekül tiplerini içerir ve biyokütlenin kütlece % 20-25 'ini oluşturur. Biyokütle değişen oranlarda ekstraktifler içerir. Ortalama olarak odunsu biyokütle kütlece % 50 karbon, % 43 oksijen, % 6 hidrojen ve % 1 azottan oluşmaktadır [10].

Biyokimyasal dönüşüm süreçlerinde selüloz ve lignin oranları önemlidir. Selülozun biyobozunurluğu ligninden daha yüksektir; bundan dolayı yüksek miktarda selüloz içeren bitkilerin karbon dönüşümü yüksek miktarda lignin içeren bitkilere göre daha fazladır [11].

2.2.2 Biyokütle çeşitleri

Biyokütle bilinen en eski yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyokütle kaynakları; ağaç ve ağaç atıkları, tarım ürünleri ve atıkları, evsel katı atık, hayvansal atık, işlenmiş gıda atıkları ,su bitkileri ve algleri içerir. Biyokütle enerjisi çoğunlukla ağaç ve ağaç atıklarından üretilmektedir (% 64); bu kaynağı evsel katı atık (% 24), tarımsal atıklar (% 5) ve çöp gazları (% 5) takip eder [12].

Biyokütle kaynak çeşitliliği bakımından diğer alternatif enerji kaynaklarından farklıdır. Biyokütle kaynakları üç genel gruba ayrılabilir [12]:

1.Atıklar

2.Orman ürünleri

3.Enerji bitkileri

Enerji amaçlı kullanılan biyokütle, kullanım yeri ve amacına göre, geleneksel ve modern olmak üzere ikiye ayrılır. Geleneksel biyokütle, evsel amaçlı kullanılan ve gelişmekte olan ülkelerde daha yaygın olan, soba ile ocaklarda yakılan odun, tezek, tarımsal atıklardan v.b. oluşmaktadır. Geleneksel biyokütle gelişmekte olan ülkelerde küçük ölçekte kullanılmaktadır. Modern biyokütle ise, daha büyük ölçekte kullanılan ve konvansiyonel enerji kaynaklarının yerini alması düşünülen kaynaklardır. Odun ve tarımsal atıklar , kentsel atıklar ve biyogaz gibi biyoyakıtları içerir. Modern biyokütlenin kullanıldığı uygulamalarda, odun ve atıkların yanı sıra “enerji bitkileri” adı verilen ve enerji üretim amacıyla hasat edilen ürünlerden de faydalanılmaktadır. Biyokütle enerji kaynaklarına aşağıdaki örnekler verilebilir [12]:

Atıklar

- Tarımsal ürün atıkları
- Tarımsal üretim atıkları
- Ahşap atıkları
- Kentsel organik atıklar

Orman ürünleri

- Odun
- Ağaçlar , çalılar, odun artıkları
- Talaş, ağaç kabuğu

Enerji Bitkileri

- Kısa dönemli odunsu bitkiler
- Otsu odunsu bitkiler
- Çalılar
- Nişasta bitkileri (arpa, mısır ve buğday)
- Şeker bitkileri (kamış ve pancar)
- Yem bitkileri (çimenler, yonca)
- Yağlı tohumlu bitkiler (ayçiçeği, aspir, soya fasülyesi)

Su bitkileri

- Algler
- Deniz yosunları
- Su sümbülü

2.2.3 Ayçiçeği

Ayçiçeği dünyada ve ülkemizde en önemli yağ bitkilerinden biri olup, ülkemizde çoğunlukla yağ üretim amacı için yetiştirilmektedir. Dünya ayçiçeği üretimi son yıllarda 23 milyon ton civarında olup, Türkiye retimde ve ekim alanlarında ilk on ülke arasında yer almaktadır. Ülkemizde yağlık ayçiçeği üretimi, genelde Trakya-Marmara bölgelerinde yoğunlaşmış iken, erezlik üretimi ise, çoğunlukla İ ve Doğu Anadolu Bölgesinde, az miktarda diğer bölgelerde de ekimi yapılmaktadır [15].

Ülkemizdeki yağlık ayçiçeği ekim alanları son yıllarda iklim koşullarına ve uygulanan fiyat politikalarına bağlı olarak 500-600 bin hektar, üretimi de 600-850 bin ton arasında değişmektedir. Ayçiçeği ekim alanları, mekanizasyona en uygun bitki olması ve fazla işgücü gerektirmemesi nedeniyle, değişik yörelerde yıldıan yıla artmaktadır [15].

Ayçiçeğinin gen merkezi Kuzey Amerika olup, halen ABD'nin orta kesimlerinde yabani olarak bulunmaktadır. Ayçiçeği ekonomik bir bitki olarak uzun ve değişik bir tarihçeye sahip olmakla birlikte, kesin olarak ilk tarımının yapıldığı yer ve zamanı bilinmemektedir. Yeni dünyada ilk glerden önce, Kuzey Amerika Kızılderilileri tarafından boya hammaddesi olarak kullanılmıştır. İşpanyol gezginleri tarafından 1850'lerde Kuzey Amerika'dan toplanan ayçiçeği tohumları, ilk önce İşpanya'da bahçelerde ss bitkisi olarak yetiştirilmiştir. Ayçiçeğinin bir yağ bitkisi olarak ilk olarak Rusya'da üretilmiş ve ardından tüm Avrupa'ya yayılmıştır. II. Dünya savaşından sonra 1945-50' li yıllarda, ayçiçeği ülkemize Bulgaristan'dan göç eden vatandaşlarımızın getirdiği tohumlar sayesinde girmiş ve tarımı yapılmaya başlanmıştır. Ancak esas üretim ve ekim alanı artışı, 1980' li yıldıardan sonra hibritlerin ülkemize girmesiyle oluşmuştur. Dünyada ayçiçeği ışlahılarının geliştirdiği yüksek yağ içerikli ve tane verimli ayçiçeği eşitleri, ayçiçeğinde üretim artışına yol açmış ve son 20 yılda geliştirilen hibrit ayçiçeği eşitleri de, üretimin istenilen düzeye gelmesine neden olmuştur [15].

2.2.3.1 Ayçiçeği kabuğunun değerlendirilmesi ve içeriği

Ayçiçeği kabuğu her bitkide olduğu gibi taneyi kaplar ve dış etmenlerden korur. Yağlık ayçiçeği tanesinin toplam ağırlığın yaklaşık % 21-39 'u kabuktur. Çerezlik çeşitlerde bu oran % 36-50 arasında değişir [16].

Gerek yağlık, gerekse çerezlik taneler, yüksek oranda lif (ham selüloz) düşük miktarlarda da ham yağ ve kül içerir. Kabuktaki selüloz, lignin, hemi-selüloz (çoğunluğu glucuronoxylan) miktarları % 74-90 olup, arta kalan kısmı da lipit, protein ve mineral maddelerdir. Kabuğun besin maddesi içeriği Çizelge 2.1'de verilmiştir [16].

Çizelge 2.1 Ayçiçeği kabuğunun besin maddesi içeriği [16].

İçerik	%
Kuru madde	85-92
Ham protein	3,5-9
Hazmedilebilen protein	2-4
Ham selüloz	40-50
Lignin	13-16
Kül	2-3
Yağ	0,05-3
Ca	0,37
Mg	0,15- 0,25

Yapılan araştırmalarda ülkemizde ayçiçeği işleyen bazı fabrikalarda kabuk tamamen küspe eldesinde kullanılırken, bazı fabrikalarda da özellikle yüksek proteinli küspe elde edilmek istendiğinde, yaklaşık % 7-12 arasında bir ek ürün olarak çıkmakta, bu durumda da ısıtma kazanlarında enerji ihtiyacını karşılamak için kömür ile karıştırılarak yakılmaktadır. Ayçiçeği gerek tanesinin tümü, gerekse sadece kabuğu, herhangi bir kimyasal maddeyle muamele edilmediği müddetçe, zararlı bir madde içermez [16].

Ayrıca çerezlik ayçiçeğinde kabuksuz tüketimde ek madde olarak ortaya çıkar. Ancak bu tür tüketim ülkemizde çok yaygın değildir. Kabuk oranı çerezlik ayçiçeği çeşitlerinde yağlıklar ayçiçeklerine nazaran daha fazladır. Yağlık ayçiçeği kabukları çerezlik tiplere nazaran daha yüksek oranda protein ve yağ içerdikleri için, hayvanlar için iyi bir yem kaynağıdır. Ayçiçeği kabukları saman ile aynı oranda sıvı emme kapasitesine sahip olduğundan sığır yetiştiriciliğinde saman yerine altlık olarak kullanılabilir. Bu kabuklar kereste endüstrisinde dolgu ve yalıtım maddesi, biyolojik yakıt eldesinde ve paketlenme materyali olarak da kullanılır. Ayrıca, Kanada'da

silindir şeklinde preslenerek çıra malzemesi ve Rusya'da da etil alkol ve boya malzemesi eldesinde kullanılır. Ayçiçeği kabuğunun bir diğer kullanım alanı, özellikle de bazı türlerde kabuğunda içerdiği antosiyanin olarak bilinen kırmızı boya maddesi nedeniyle gıdalarda doğal katkılı boya olarak kullanılmasıdır. Bilindiği üzere gıda sektöründe kullanılan yapay renklendiricilerin yan etkileri üzerine, kırmızı ve pembe renk veren doğal antociyanin kaynakları oldukça önem kazanmıştır [16].

Ayçiçeği kabuğu yüksek oranda selüloz içerir, ancak düşük bir besin maddesi kapsamına sahiptir ve hazmı zor ve tadı hoş değildir. Yine pelet haline getirilmiş ayçiçeği kabuğu briket haline getirilmiş saptan daha yüksek ısı içeriğe sahiptir. Ancak bu pelet haline getirilmiş kabuğun yanma sırasındaki aşırı ısınmayı ve fazla dumanı önleyen yeterli hava alım hızı düşüktür. Peletlerin ortalama yanma randımanı %62'dir. Kül oranı ve külün diğer özellikleri odundan farklı değildir. Ancak sap briketinin kül oranı %10,8 iken kabuk peletlerinin ise %3,6'dır. Yine ayçiçeği kabuğunun yakıt değeri 17-19MJ/kg civarında değişmektedir. ABD de ayçiçeği işleme tesisleri, okullar gibi bazı kuruluşlar, elde ettikleri bu kabukları fırınlarda yakacak olarak kullanmaktadır. Yine ayçiçeği kabuğundan yapılan briketlerin, ABD de bazı yerlerde şöminelerde kömür yerine kullanımı oldukça yaygındır. ABD de, ayçiçeği işleyen fabrikaların nakliye maliyetlerinde ayçiçeği kabuğunun belirli bir hacim teşkil ettiğinden, genelde kabuğunun çıkartılması daha ekonomik olmakta ve ayçiçeği kabuğu yakılarak ısı enerjisi elde edilmesi de tesislere artı bir değer getirmektedir. Ancak fırınlarda yakılması sırasında kabukların fazla miktarda kül bırakması bir dezavantajdır. Yine bu tür tesislerin yakınlarına kurulan tavukçuluk ve hayvancılık tesislerinde ayçiçeği kabukları hayvanların altlarına serilmektedir [16].

Ayçiçeği kabuğunun değerlendirilmesi konusunda bir çok araştırmalar yapılmasına rağmen çok az bir kısmı uygulamaya sokulmuştur. Ligno-selülozik bir madde olarak ayçiçeği kabuğu, fermentasyon yoluyla şeker üretiminde, bazı kimyasallara ve değerli bileşiklere dönüşümde oldukça ucuz bir kaynaktır. Örneğin ayçiçeği kabuğunun asit veya celulase enzimleriyle hidrolizi, kabukta şeker oranını arttırarak besi değerinin artmasına ve yine maya için gerekli maddelerin oluşumuna yol açmaktadır. Ayçiçeği kabuğunun hücre duvarlarında karbonhidratlarla birlikte bulunan lignin maddesi, enzimlerin bu karbonhidratları şekerlere dönüştürmesini sınırlandırmaktadır. Ancak kabukların sodyum hidroksit ile 1,5 saat 120 °C de

muamelesi lignin maddesinin % 55 oranında azalmasına ve % 39 oranına kadar polisakkaritlerin şekerlere dönüşmesine yol açmaktadır [16].

2.3 Biyokütle Dönüşüm Süreçleri

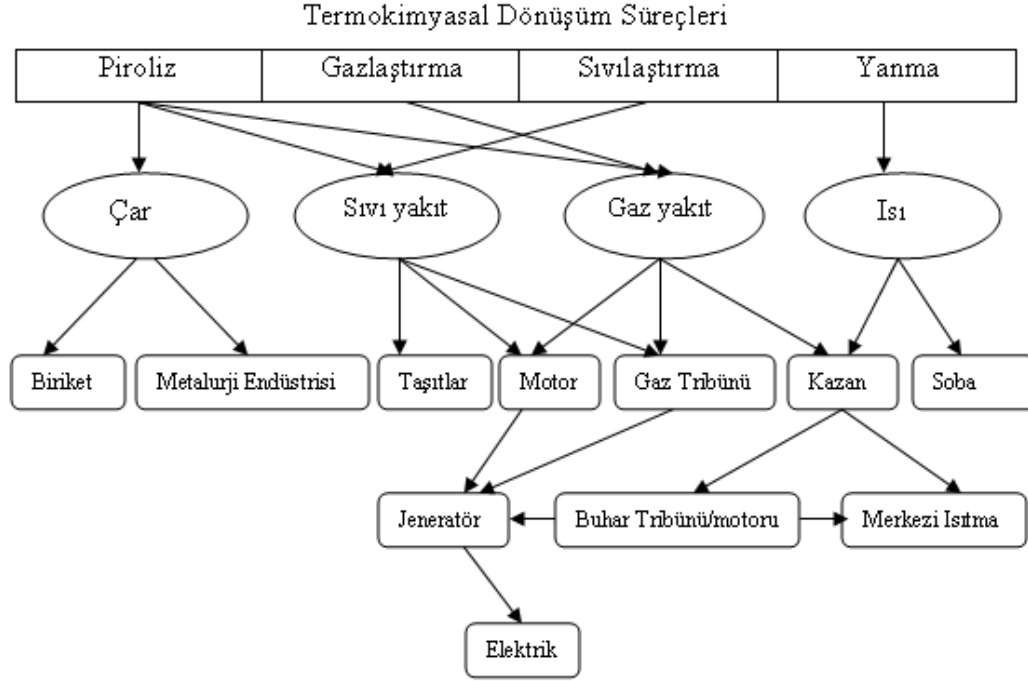
Biyokütleyle çeşitli dönüşüm süreçleri uygulanarak biyokütle kullanılabilir enerji formlarına dönüştürülebilir. Dönüşüm süreçlerinin seçiminde etkili olan faktörler: biyokütle hammadde ve miktarı, istenilen enerji formu, kullanım şartları, çevre standartları, ekonomik koşullar ve projeye ait özel faktörlerdir. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri aşağıdaki başlıklar altında toplanabilir [14]:

- a) Fiziksel Dönüşüm Süreçleri
 - Su giderme ve kurutma
 - Boyut küçültme
 - Yoğunluk artırma
 - Ayırma
- b) Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri
 - Piroliz
 - Gazlaştırma
 - Yanma
 - Sıvılaştırma
- c) Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri
 - Fermantasyon
 - Anaerobik Çürütme
 - Mekanik Ekstraksiyon

2.3.1 Termokimyasal dönüşüm süreçleri

Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütleden kalorifik değeri daha yüksek ve daha yoğun yakıtlar elde edilmesi ve bu yakıtların sera gazı emisyonlarını azaltma potansiyellerinin olması nedeniyle son yıllarda termal dönüşüm süreçlerine ilgi artmıştır [10].

Biyokütle termokimyasal dönüşüm süreçleri ile ısı ve elektrik enerjisi gibi enerji çeşitlerine, taşıt yakıtı olarak kullanılan metanol ve farklı kimyasallara dönüştürülebilir. Termokimyasal dönüşüm süreçleri dört grupta incelenir (Şekil 2.1) [17].



Şekil 2.1: Termokimyasal dönüşüm süreçleri [17].

Piroliz oksitleyici ajanın yokluğunda gerçekleşen termal bozunma olarak adlandırılır. Piroliz ürünleri katran karbonca zengin çar ve düşük molekül ağırlıklı gazlardır. Biyokütle gibi oksijen içeriği zengin yakıtlarda önemli miktarda CO ve CO₂ oluşabilir. Yakıt çeşidi, sıcaklık, basınç, ısıtma hızı, reaksiyon süresi gibi değişkenler oluşan ürünün miktarını ve çeşidini etkiler [18].

Gazlaştırma tam yanma için gereken oksijen miktarından daha az oksijen içeren oksitleyici bir ajan varlığında gerçekleşen termal bozunma olarak adlandırılır. Piroliz maksimum çar veya katran verimi ile optimize edilirken gazlaştırma maksimum gaz ürün verimiyle optimize edilir. Gazlaştırma 1073-1373K sıcaklıkları arasında; oksitleyici ajan olarak hava, oksijen, buhar veya CO₂ kullanılarak yapılır. Gaz ürün CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ ve diğer hidrokarbonları içerir [18].

Yanma en ideal şekilde, bir yakıtın tam olarak oksitlenmesi olarak tanımlanır. Yanma sistemlerinden yanma sonucu açığa çıkan sıcak gazlar, merkezi ısıtma sistemlerinde suyun ısıtılmasında, elektrik üretimi sistemlerinde kazan suyunun ısıtılmasında ısı kaynağı olarak kullanılabilir [18].

Sıvılaştırma düşük sıcaklıklarda (523-623K) ve yüksek basınçlarda sıvı fazda gerçekleşen termokimyasal dönüşüm olarak tanımlanır. Sıvılaştırma, reaksiyon veriminin ve/veya seçiciliğinin arttırması için kısmi basıncı yüksek hidrojen veya katalizör eşliğinde gerçekleştirilir. Piroliz ile karşılaştırıldığında sıvı ürün verimi daha fazladır. Sıvı ürünün ısı değeri yüksek ve oksijen içeriği azdır [18].

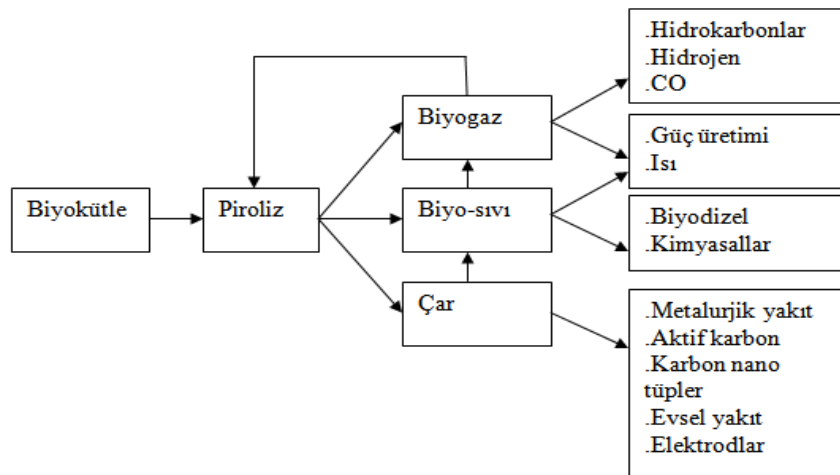
3.BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ VE KARBONİZASYONU

3.1 Piroliz

Termal bozundurma süreci sıvı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleşirse piroliz olarak adlandırılmaktadır. Odunun pirolizi biyokütlenin termal dönüşümü için kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Piroliz esnasında biyokütle, ürünlerin oksitlenmesini önlemek için inert atmosfer altında termal olarak bozundurulur. Şekil 3.1 biyokütle pirolizinin temel enerji dönüşüm sürecini göstermektedir. Pirolizin temel dönüşüm ürünleri katı, sıvı ve gazdır. Gaz ürün hidrokarbonlar, hidrojen, CO, CO₂ ve H₂O içerir. Biyogazlar ısı ve elektrik üretmek için doğrudan yakılabilir ya da doğal gaz yerine kullanılabilir [10, 34].

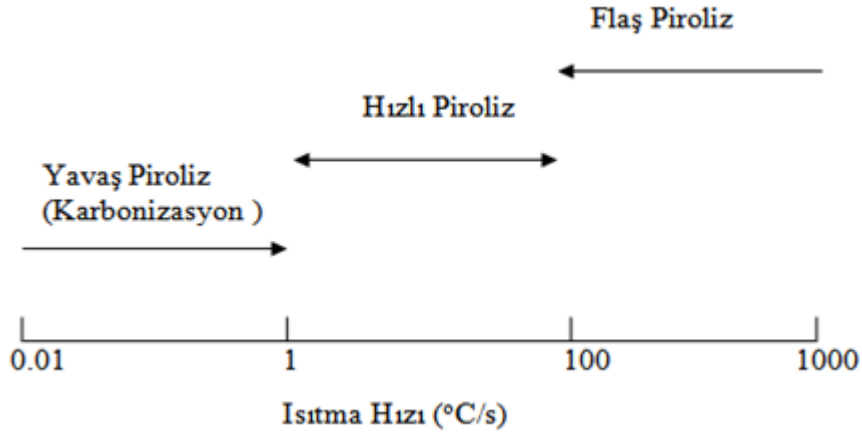
Sıvı ürün yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlardan oluşmuş kompleks bir karışımdır. Sıvı ürünler elektrik üretimi için ısı üretiminde veya gazlaştırmayla hidrojen içeren biyo gazlara dönüşebilir [10].

Piroliz katı ürünü olan çar, endüstriyel ve evsel amaçlı kullanılan karbonca zengin bir yakıttır. Gözenekli yapısı nedeniyle aktif karbon olarak filtrasyonda kullanılmaya uygundur [10].



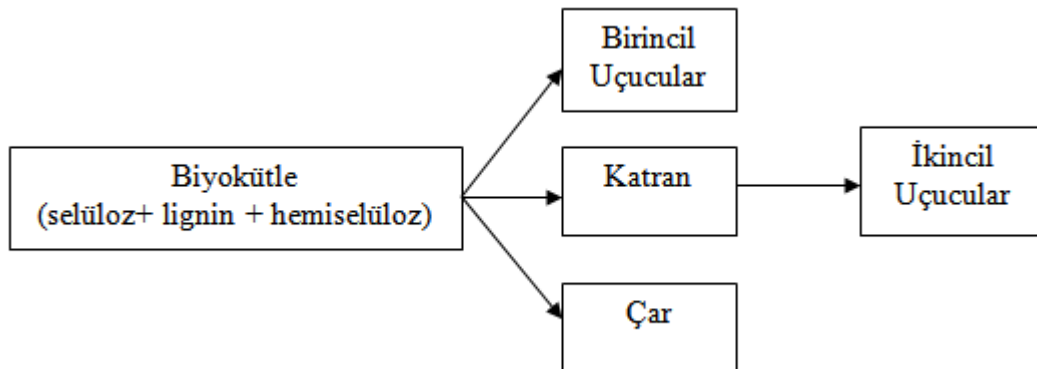
Şekil 3.1: Biyokütle pirolizinin enerji dönüşüm süreci [10].

Pirolitik ürünlerin verimi ve kompozisyonu; ısıtma hızı, maksimum sıcaklık, reaktörde kalma süresi, partikül boyutu, atmosfer basıncı gibi şartlara bağlı olarak değişir. Piroliz çeşitleri Şekil 3.2 'de görüldüğü gibi ısıtma hızlarına bağlı olarak yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flaş piroliz olmak üzere üç gruba ayrılır. Düşük ısıtma hızı çar üretimini artırır ve bu proses karbonizasyon olarak adlandırılır. Yüksek ısıtma hızı ise sıvı ürün üretimini artırır [10].



Şekil 3.2: Isıtma hızına dayalı piroliz çeşitleri [10].

Piroliz sırasında biyokütlenin temel bileşenleri (selüloz, hemiselüloz ve lignin) bozunarak uçuculara, katrana ve çara dönüşür (Şekil 3.3). Bozunma aromatik yapıya bağlı zayıf alifatik bağlar olan metilen ve oksijen köprülerinin parçalanmasıyla başlar. Sonuç olarak birincil uçucu bileşenler çok reaktif radikal gruplar olarak ayrılır. Yüksek sıcaklıklarda oluşmuş yüksek molekül ağırlıklı uçucu bileşenler oda sıcaklığında yoğunlaşabilen sıvı yağları oluşturur. Bu biyo yağlar daha fazla ayrılmaya ve ikincil uçucuları üreten reaksiyonlara uğrarlar.



Şekil 3.3: Biyokütlenin termal bozunma mekanizması [10].

Hemiselülozun bozunması 190 ve 320°C arasında gerçekleşir. Hemiselüloz yaklaşık olarak kütlece % 30 çar üreten en az kararlı ve reaktif bileşendir. Hemiselülozun bozunması selüloz ve ligninin bozunmasından daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Selülozun bozunması 280°C’ de başlar yaklaşık olarak 400°C’ de biter. Selülozun termal bozunması ile büyük miktarlarda uçucu oluşur bu nedenle katı ürün verimi düşüktür. Ligninin bozunması 320 - 450°C sıcaklıkları arasında gerçekleşir. Lignin en fazla çar üreten (kütlece % 45- 50) bileşendir [10].

3.2 Biyokütle Karbonizasyonunun Aşamaları

Biyokütlenin havasız veya herhangi bir reaktan gazın olmadığı ortamda termal bozunmaya uğratılması sonucu katı, sıvı ve gaz yakıtlar üretilebilir. Termal bozundurma, katı ürün verimi maksimum olacak şekilde düşük ısıtma hızı koşullarında gerçekleştirilirse karbonizasyon adını alır. Biyokütle karbonizasyonunun temel amacı çar üretim oranını arttırmaktır [10, 19].

Biyokütle karbonizasyonunda ana tepkime, suyun aşağıdaki gibi karbonhidrat bileşiğinden ayrılması ile ilerler [10, 19]:



Karbonizasyonun ana ürünü “çar” olarak adlandırılan, karbon içeriği yüksek katıdır.

Uygulamada yukarıdaki tepkime başka tepkimelerle birlikte gerçekleştiği için verim çok yüksek olmaz. Gerçekleşen tepkimelerin en önemlisi 3.2 denkleminde gösterilen tepkimedir.



Bu tepkime piroliz gazının ana bileşenlerinin ve oldukça yüksek sıcaklıklarda üretilen çeşitli bileşenlerin oluşumunu sağlar. Diğer ikincil tepkimeler ise aşağıda verilmiştir [19]:





Yan tepkimeler ısı bozunum gaz ürününü oluşturur. Katı ürün (çar), odundan elde edildiğinde odun kömürü adını almaktadır [19].

Çizelge 3.1’ de gösterildiği üzere karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün yakıt olarak, metalurjik amaçlı ve çeşitli kimya endüstrilerinde kullanılmaktadır [20].

Çizelge 3.1: Karbonizasyon katı ürün kullanım alanları [20].

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

Karbonizasyon veya pirolizde sıvı/katı ürün oranı ısıtma hızına ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Düşük ısıtma hızında ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz işleminde maksimum katı ürün verimine, yüksek sıcaklıklarda ve kısa sürede gerçekleştirilen ısı bozunma işleminde ise maksimum sıvı ürün verimine ulaşılır. Ayrıca ısı bozunma, yüksek sıcaklık ve basınçta çeşitli katalizörlerin varlığında gerçekleştirilerek, biyokütleden yüksek verimle sıvı ürünler elde edilmektedir [21].

Biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerin yüksek oranda oksijen ve kül içermesi, asiditesi, aşındırıcı olması ve polimerizasyona yatkınlığı bu ürünlerin yakıt özelliklerini ve ısı değerlerini sınırlamaktadır. Bu nedenle, bu ürünlerin motor yakıtları gibi yüksek hidrokarbon içeriğine sahip olmaları için önemli değişikliklere uğratılması gerekmektedir. Bu amaçla sıvı ürünler, doğrudan hidrojenle veya prosesin ana ürünleri ile tepkimeye sokularak yüksek sıcaklık ve basınçlarda hidrojen/karbon oranı yüksek yakıtlar elde edilebilmektedir [9].

Karbonizasyon sonucu elde edilen gaz ürünler enerji geri kazanımıyla karbonizasyon işleminde ya da biyo-gaz yakıt olarak enerji temininde kullanılabilir. Gaz ürünlerin bileşimi kullanılan yakıtın çeşidine ve termal proses parametrelerine bağlıdır [10].

3.3 Biyokütle Karbonizasyon ve Pirolizini Etkileyen Parametreler

Çizelge 3.2’de görüldüğü gibi karbonizasyonu etkileyen parametreleri biyokütle özellikleri ve proses parametreleri olmak üzere iki bölümde inceleyebiliriz.

Çizelge 3.2: Biyokütle karbonizasyon ve pirolizini etkileyen parametreler [21].

Biyokütle Özellikleri	Proses Parametreleri
Organik yapı	Sıcaklık
İnorganik yapı	Isıtma hızı
Nem içeriği	Gaz özellikleri(inert gaz, reaktif gaz, basınç)
Gözeneklilik	Reaktörde kalma süresi
Kül miktarı	Katalizör
Uçucu bileşenler	
Tane boyutu	
Isıl değeri	
Sabit karbon /uçucu madde oranı	
Selüloz/lignin oranı	
Alkali metal içeriği	

Reaktörde kalma süresi ve sıcaklık proses parametreleri arasında ürün verimini ve dağılımını en çok etkileyen parametrelerdir.Reaktörde kalma süresinin kısa olması sıvı ürün veriminin artmasına neden olmaktadır. Reaktörde kalma süresinin uzun , sıcaklığın ise düşük olması katı ürün veriminin maksimum olmasını sağlar [9].

Demirbaş [39] findık kabuğu ve mısır koçanı örneklerinin karbonizasyon ürün (katı, gaz, sıvı) verimleri ve kimyasal bileşimlerinin ; karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak değişimini incelemiştir. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça gaz ürün veriminde artış, katı ürün veriminde düşüş gözlemlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı 550 K’den 1150 K’e çıkarıldığında, findık kabuğunun katı ürün verimi %47,1’den %31,8’e düşerken, mısır koçanının katı ürün verimi %31,8’den %19,1’e düşmüştür. Tüm sıcaklık aralığı göz önüne alındığında findık kabuğunun katı ürün verimi mısır koçanı katı ürün veriminin yaklaşık 1,5 katına eşit olduğu saptanmıştır.

Katyal ve Ç.A. [40] yaptıkları çalışmada şeker kamışı posasının karbonizasyonunu sabit yataklı reaktörde gerçekleştirerek sıcaklık, ısıtma hızı, inert gaz debisi ve partikül boyutunun katı ürün bileşimi ve verimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır.

Karbonizasyon deneyleri 523-973 K aralığında, 5-30 K/min ısıtma hızında, 350 ml/min azot gazı debisinde gerçekleştirilmiştir. Farklı azot gazı debilerinin (0-700 ml/min) ve posanın farklı boyutlarının karbonizasyona etkisi incelenmiştir. Katı ürün verimi ve bileşimini etkileyen değişkenlerden en önemlisinin karbonizasyon sıcaklığı olduğu görülmüştür. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça katı ürün veriminin azaldığı; ısıtma hızı ve tanecik boyutunun katı ürün verimini etkilemediği gözlemlenmiştir. İnert gaz debisinin artması ile katı ürün verimi azalmıştır. Oluşan katı ürünün sabit karbon ve kül içeriğinin sıcaklıkla arttığı, 773 K'den daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen katı ürünün yüksek karbon içeriğine sahip olduğu, yenilenebilir yakıt ve aktif karbon üretimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

4.BRİKETLEME

4.1 Yoğunlaştırma İşlemi

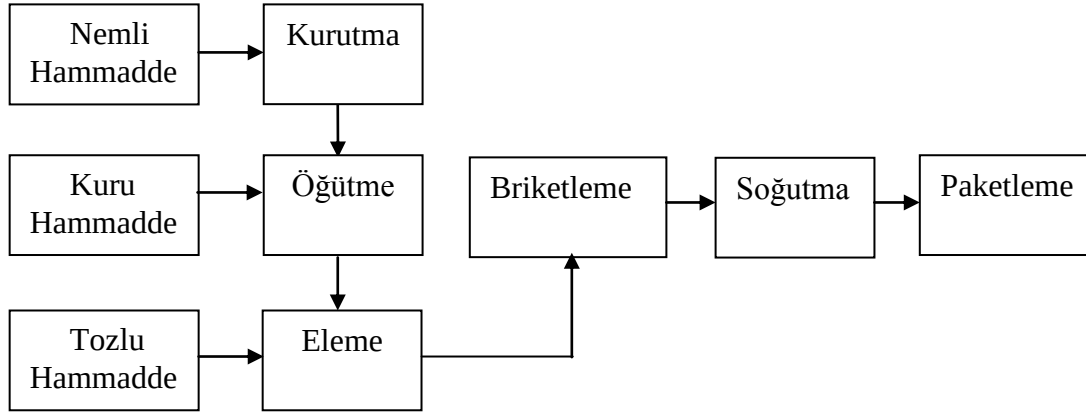
Günümüzde; sıvı taşıt yakıtları, birleşik ısı - güç, kimyasal maddeler ve biyo malzemeler üretmek için biyokütle kullanımına ilgi çok büyüktür. Biyokütlenin çeşitli uygulamalarda kullanılması için biyokütle malzemelerinin orijinal formundaki çeşitli sorunlarının çözülmesi gerekir. Biyokütlenin yüksek nem, düzensiz şekil ve boyut, düşük yoğunluk nedeniyle orijinal formda taşınması, depolanması ve kullanılması zordur. Bu sorunlara karşı uygulanacak çözümlerden biri biyokütlenin pelet, briket veya küp haline getirilerek yoğunlaştırılmasıdır. Yoğunlaştırma biyokütlenin 40-200 kgm⁻³ olan ilk yığın yoğunluğunu 600-800 kgm⁻³'e çıkarır. Böylece yoğunlaştırma işlemi; taşıma, depolama ve işletme maliyetlerini azaltır. Yoğunlaştırılmış ürünler tekdüze şekil ve boyutları ile doğrudan yanma, gazlaştırma, piroliz ve diğer dönüşüm süreçlerine kolayca adapte edilebilir[22].

Yoğunlaştırılmış ürünlerin sahip olduğu avantajları şöyle sıralayabiliriz [23]:

- Hiç ya da düşük toz içeriği nedeniyle kullanım sırasında güvenlik artışı
- Gelişmiş depolama ve kullanım özellikleri vardır
- Kolay taşınabilir
- Dozaj ayarlaması kolaydır
- Şekil ve boyutu belirlidir
- Yüksek enerji yoğunluğu vardır
- Yoğunluğu fazladır
- Kuru olduğu için bozulmadan depolanabilir
- Satış değeri de daha fazladır

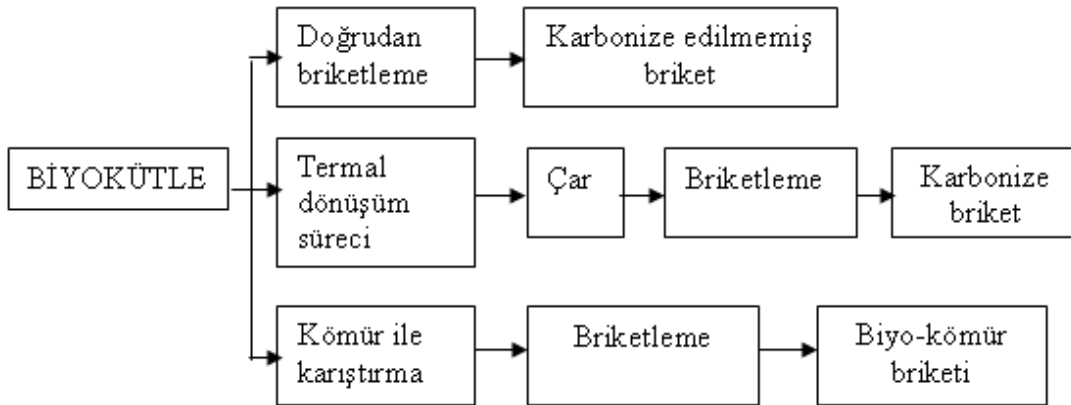
4.2 Briketleme

Briketleme; dayanıklı, yüksek kalitede yakıt üretmek için basınç uygulanarak yapılan yoğunlaştırma işlemidir. Briketleme işlemi şekil 4.1’de gösterilen basamaklardan oluşmaktadır [22].



Şekil 4.1: Briket üretiminin basamakları [18].

Biyokütleden briket üretimi şekil 4.2’de görüldüğü gibi üç farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. Biyokütleden briket üretiminde bir çeşit biyokütle ya da farklı çeşit biyokütlelerin karışımları kullanılabilir [24].



Şekil 4.2: Biyokütleden briket üretim yöntemleri [24].

4.3 Briketlemede Etkin Olan Bağlanma Mekanizmaları

Yoğunlaştırılmış ürünlerin sağlamlığı onları bir arada tutan fiziksel güçlere bağlıdır. Bağlanma mekanizmasını bilmek yoğunlaştırılmış bir ürünün dayanıklılığını

ölçmek için hangi testlerin yapılacağını belirlemekte önemlidir. Briketleme teorileri beş ana grupta incelenir [22].

4.3.1 Katı köprüler

Katı köprüler yüksek basınç ve sıcaklığın etkisiyle parçacıkların birbirine teması sonucu moleküllerin difüzyonuyla ya da bazı maddelerin kristalizasyonu, kimyasal reaksiyonu, bağlayıcının sertleştirilmesi, erimiş maddelerin katılaşması sonucu oluşmaktadır [23].

4.3.2 Katı parçacıklar arasındaki çekim kuvveti

Sıkıştırma işlemi sırasında katı parçacıklar birbirine yaklaştığı için parçacıklar arasında van der Waals, hidrojen köprüleri gibi moleküler, elektrostatik ve manyetik kuvvetler oluşur [23].

4.3.3 Mekanik kenetlenme

Sıkıştırma işlemi sırasında lifler, düz şekilli parçacıklar, büyük parçalar birbirine bağlanabilir [23].

4.3.4 Adezyon ve kohezyon kuvvetleri

Melas ve katran gibi viskozitesi yüksek olan bağlayıcılar katı yüzeylerle kuvvetli bağlar oluşturmak için uygundur. Parçacıklar arasındaki serbest nem gibi sıvılar kohezif kuvvetleri oluşturur [23, 24].

4.3.5 Yüzeyler arası kuvvetler ve kapiler basınç

Parçacıkların karşılıklı çekimi sıvı köprülerin yüzey gerilimi tarafından sağlanmaktadır. Böylece parçacıkları tutan kuvvetler sıvı- gaz arayüzeyinde bulunan arayüz gerilimi ile oluşur. Boşluklar sıvı ile dolduğu zaman kapiler basınç meydana gelir.

Sıvı buharlaştığı zaman yüzeyler arası kuvvet ve kapiler basınç tarafından oluşturulan bağlar kaybolur ve yerine başka bağlanma mekanizmaları görülür [23].

4.4 Briketlerde Aranan Özellikler

Yoğunlaştırma işleminde parçacıklar arasında oluşan kuvvetlerin etkinliği dayanıklılık terimleri ile ölçülmüştür. Aşağıda yoğunlaştırılmış maddelerin basınca dayanımı, aşınma direnci, düşme sağlamlığı ve suya dayanımları incelenmiştir [23].

4.4.1 Basınca dayanım

Basınca dayanım, briketlerin çatlamadan ve kırılmadan dayanabileceği maksimum kırma yüküdür. Yoğunlaştırılmış maddelerin basınca dayanımı sıkıştırma testi ile belirlenmektedir. Tek bir pelet/briket birbirine paralel, yüzey alanı pelet/ briketten daha büyük olan iki plaka arasına yerleştirilir. Pelet/briket parçalanana kadar sabit oranda artan basınç uygulanır. Pelet/briketin parçalandığı yük kaydedilir [23].

4.4.2 Aşınma direnci

Aşınma direnci testi mekaniksel ya da pnömatik taşımaya benzer. Bu testler yoğunlaştırma işleminin kontrol edilmesine ve yem imalat sanayinde pelet kalitesinin sağlanmasına yardımcı olur. Yuvarlama, Holmen ve Ligno metodları aşınma direncini ölçmek için kullanılmaktadır.

Yuvarlama metodu (ASABE Standartları, 2003) peletlerin kalitesini pelet dayanıklılık indeksine (PDI) göre belirlemek için kullanılır. Yuvarlama esnasında peletlerin birbirine ve yuvarlama duvarı üzerine olan darbeleri nedeniyle parçalanır. 500 g, 50 rpm'de 10 dakika parçalanan peletler kendi çapından 0.8 kat daha büyük olan elekten geçirilir. Pelet dayanıklılık indeksi yuvarlanmadan sonraki ağırlığın yuvarlanmadan önceki ağırlığa oranının 100 ile çarpımı sonucu hesaplanır [23].

Holmen metodunda; yuvarlama metodunda kullanılan miktardan daha az miktardaki (ör. 100g) pelet kare boru veya dik açılı dirsekli tüplerde pnömatik olarak sirküle olur. 30-120 saniye sirküle olduktan sonra geriye kalan parçacıklar pelet çapının % 80 katı kadar büyük elekten geçirilir ve PDI hesaplanır [23].

Ligno yöntemi yem sanayinde uygulanmaktadır. Bu cihaz 70 milibar hava basıncı altında 100 g peleti 60 saniye delikli kazanda sirküle eder ve kırılanlar 3.15 mm açıklığa sahip elekten geçirilerek aşınma direnci bulunur [23].

4.4.3 Düşme sağlamlığı (Shatter indeks)

Bu test briketlerin boşaltma esnasında kırılmaya karşı mukavemetlerini gösteren bir testtir.

Lindley ve Vossoughi [25] 50 mm çapında ve 18 mm kalınlığındaki her bir briketi 1 metre yükseklikten 10 defa betonun üzerine atarak kütlece kayıp oranını hesaplayıp düşme sağlamlığını ölçmüşlerdir.

Li ve Liu [30] ASTM D440-86 metodunu kullanarak biyobriketlerin düşme sağlamlığını bulmuşlardır. Briketleri 1,83 m yükseklikten bırakarak Richards [38] tarafından tanımlanan düşme sağlamlığı indeksi (eşitlik 4.1) ile hesaplama yapmışlardır. Eşitlik 4.1’ deki N; düşme sayısı , n ise N adet düşme sonucu oluşan toplam parçacık sayısını ifade etmektedir. IRI’nın maksimum değeri 200’dür. IRI hesaplamasında briket ağırlığının % 5’inden daha az olan parçacıklar hesaplama katılmaz.

$$IRI = \frac{100 \times N}{n} \quad (4.1)$$

4.4.4 Suya dayanım

Yoğunlaştırılmış malzemelerin taşıma ya da depolama sırasında yağmura ve yüksek neme maruz kalması bu malzemelerin kalitesini olumsuz yönde etkiler [17]. Lindley ve Vossoughi [31] 50 mm çapında ve 18 mm kalınlığındaki her bir briketi 27°C’deki suya 30 saniye batırarak briketlerin emdiği suyun oranından suya dayanımı ölçmüşlerdir.

Fasina ve Sokhansanj [32], Tabil [33] ve birçok araştırmacı peletleri % 70- 90 nem içeren 10-40°C olan ortamlarda tutarak yüksek nem içeriğinin peletlerin dayanıklılığına etki ettiğini belirlemişlerdir.

4.5 Briketlerin Dayanıklılığını Etkileyen Faktörler

4.5.1 Hammadde bileşenlerinin etkileri

Hammaddeler yapısında bulunan farklı bileşenler nedeniyle farklı fizikokimyasal özellikler göstermektedir. Bu bileşenlerden olan nişasta, protein, lif ve yağ

briketlerin dayanıklılığını etkileyen bileşenler olarak incelenebilir. Nişastanın jelatizasyonu, proteinin bozunması, şeker ve tuzun çözünmesi, yeniden kristallenmesi, bu bileşenlerin briketleme işlemi sırasında görülen bağlayıcı özellikleridir [23].

4.5.1.1 Nişasta

Hammaddenin yapısında bulunan nişasta bağlayıcı olarak görev yapar. Doğal nişastanın bağlayıcı özelliği jelatize olmuş nişastaya göre azdır. Isı, nem ortamı ve briketleme işlemi nişasta jelatizasyonunu arttırdığı için bağlayıcı özelliği de artırır [23].

4.5.1.2 Protein

Proteinin bağlayıcılık özelliği vardır. Briketleme işlemi sırasındaki ısı, nem ve gerilim etkileri protein bozunmasına sebep olarak proteinin bağlayıcı özellik kazanmasını sağlar [23].

4.5.1.3 Lif

Lifler suda çözünen ve çözünmeyen olmak üzere iki gruba ayrılır. Suda çözünen lifler, hammaddenin viskozitesini artırır ve briketlerin yapısal bütünlüğüne olumlu etki yapar. Liflerin elastik yapı özelliği NaOH, CaO gibi kimyasallar eklenerek azaltılabilir. Böylece briketlerin dayanıklılığının artması sağlanır [23].

4.5.1.4 Yağ

Hammaddenin yapısında bulunan yağ, sıkıştırma işlemi sırasında sürtünme kuvvetlerini azaltarak briketin dayanıklılığını azaltır. Ayrıca yağların hidrofobik özelliği nedeniyle suda çözünmeyen nişasta, protein ve liflerin bağlayıcı özelliğini engeller [23].

4.5.1.5 Lignin ve ekstraktif maddeler

Lignin düşük erime sıcaklığına sahip olması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda yumuşayarak bağlayıcı olarak görev yapar [16]. Bradfield ve Levi, odunsu maddelerin lignin ve ekstraktif içeriğinin % 34'ün üstüne çıkması durumunda briket dayanıklılığının azaldığını belirlemişlerdir [28].

4.5.2 Nem içeriği

Su bağlayıcı olarak görev yapmaktadır. Su, partiküller arasındaki temas yüzeyini arttırarak van der Waals bağlarının oluşmasına yardımcı olur. Nişasta, şeker, çamaşır sodası, sodyum fosfat, potasyum tuzu ve kalsiyum klorit gibi suda çözünebilen bileşenlerin varlığında, su briketleme işlemine yardım eder. Bir çok çalışma, nem içeriğinin belli bir orana kadar artmasının briket dayanıklılığını arttırdığını göstermiştir [23].

Smith ve Ç.A. [28] nem içeriğinin % 10 'dan % 15'e yükseltilmesiyle buğday sapından üretilen briketlerin dayanıklılığının % 73' den % 81' e çıktığını belirlemişlerdir. Li ve Liu [29] % 6-12 nem içeren bütün odunsu maddelerden, oda sıcaklığında 34-138 MPa basınç altında bağlayıcısız kaliteli briket üretilebileceğini bulmuşlardır.

4.5.3 Partikül boyutu

Küçük partiküllerin nemi absorplama kapasitesi fazla iken büyük partiküller çatlamaya sebep olduğundan ; partikül boyutu arttıkça briketlerin dayanıklılığı azalmaktadır [23].

Sing ve Kashyap [31] pirinç kabuğu partikül boyutunu 5.14 mm' den 4.05 mm 'ye düşürölmesi halinde, 31,2 MPa basınç ve kütlece % 25 bağlayıcı (nişasta) kullanarak üretilen briketlerin dayanıklılığının % 84,1' den % 95'e çıktığını belirlemişlerdir.

4.5.4 Ön ısıtma

Briketlenecek olan maddenin sıcaklığı; bağlayıcının ve hammaddenin içinde bulunan bağlayıcılık özelliği gösteren maddelerin aktivasyonunu arttırır. Yüksek sıcaklıklar termoplastik parçacıkların plastik deformasyonuna uğrayıp kalıcı bağlar yapmasını sağlar [23].

4.5.5 Bağlayıcı

Briketlerin kalitesini arttırmak için bağlayıcı kullanılır. Sıvı ya da katı olan bağlayıcılar güçlü bağlar yapmak için bağlayıcı köprüler, matrisler veya kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirir [22].

Bağlayıcılar kimyasal ve biyolojik bağlayıcılar olmak üzere ikiye ayrılır. Lignosülfonat içeren kağıt fabrikası artığı ve kireç, % 0,5-5 oranında ilave edilerek

kimyasal bağlayıcı olarak kullanılır. Melas, nişasta, talaş ve kağıt artığından oluşan biyolojik bağlayıcılar % 20 oranında ilave edilir [22].

Bağlayıcıların etkilerini araştıran birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda bağlayıcı oranının artmasıyla dayanıklılığın arttığı ve partikül boyutu ile bağlayıcı oranının ters orantılı olduğu gözlenmiştir [22].

4.5.6 Briketleme değişkenleri

4.5.6.1 Briketleme basıncı

Basınç uygulaması briketin yapısında bulunan parçacıkların sıkışmasını sağlamaktadır.

Singh and Kashyap [31] ortalama parçacık boyutu 4,05 mm olan ve bağlayıcı olarak % 25 melasın kullanıldığı pirinç kabuğu briketlerinde, briketleme basıncının 7,8 MPa' dan 31,2 MPa'a çıkmasıyla dayanıklılığının % 80'den % 95'e çıktığını gözlemlemişlerdir, Shrivastava ve Ç,A, [32], pirinç kabuklarının ön ısıtma yapılarak (30°C 'den 225°C'ye) 68,6 MPa basınçta briketlenmesiyle dayanıklılığın % 7'den % 72 'e çıktığını ; 257,4 MPa basınçta ise dayanıklılığın % 40'dan % 99,8'e çıktığını belirlemişlerdir.

4.5.6.2 Briketleme sıcaklığı

Briketleme sıcaklığına bağlı olarak briketleme işlemi sıcak ve soğuk briketleme olmak üzere ikiye ayrılır [24].

Zhou and Zhang [33] oda sıcaklığında briketlemenin, sıcak briketlemeye göre daha az yatırım , enerji tüketimi ve işletim maliyetine sahip olması nedeniyle daha uygun olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca sıcak briketleme işleminin nem içeriğine karşı çok hassas olduğunu, sıcak briketleme için nem içeriğinin % 6-14, oda sıcaklığında briketleme için ise malzemenin nem içeriğinin % 8-35 olması gerektiğini belirtmişlerdir.

4.5.7 Briketin şekil ve boyutu

Briketin şekil ve boyutu, briketlerin özelliklerini etkileyecek diğer bir özelliktir. Lu ve Ç.A. [36] aynı çap değerlerine sahip olması durumunda küresel ve silindirik şekillerin ($L/D=1$) yanma davranışları üzerinde etkili olmadığını belirlemişlerdir.

Bunun yanında Altun ve Ç.A. [37] küçük çap ve uzunluk değerlerinin aktivasyon enerjisini azalttığını, yanma verimini arttırdığını rapor etmişlerdir.

4.5.8 Üretim sonrası koşullar

4.5.8.1 Ölçüm süresi

Briketlerin dayanıklılığı üretildikten sonra ölçülürse ‘yeşil güç’ belirli bir bekleme süresinden sonra (genellikle bir hafta) ölçülürse ‘iyileştirilmiş güç ’ olarak adlandırılır. Genellikle ölçüm süresi dayanıklılık değerleri ile birlikte kaydedilir[22].

Payne [35] yaptığı çalışmada pelletlerin soğutmadan hemen sonra sertlik değerini 78,5 N, soğutmadan 24 saat sonra ise 131,4 N sertlik değerine sahip olduğunu, böylece bekleme süresinin dayanıklılığı arttırdığını tespit etmiştir.

4.5.8.2 Soğutma ve kurutma

Güvenli depolama için briketlerin fazla ısı ve nemi giderilmelidir. Ürünlerin son sıcaklığı 5°C , nem içeri % 13 ’den az olmalıdır. Soğutma işlemiyle çözünmüş olan bileşenlerin tekrar kristalizasyonu gerçekleşerek parçaların yapısal bütünlüğü sağlanır. Yetersiz soğutma ise dayanıklılığı azaltır. Soğutma süresi de parçaların yapısal bütünlüğünü etkileyeceğinden ürünün son sıcaklığı kadar önemlidir [22].

4.5.8.3 Depolama koşulları

Briketlerin yağmur ve neme maruz kalması ürün kalitesine zarar vermektedir. Nem içeriğinin artması parçacıklar arasında hacimsel genişlemeye sebep olmaktadır. Bu durum briketlerin sağlamlığını ve dayanıklılığını azaltır [22].

Fasina ve Sokhansanj; alfalfadan üretilen briketlerin nem içeriği az miktarda arttırıldığında (yaklaşık % 4) su moleküllerinin bağlayıcı kuvvetleri arttığı için, briketlerin dayanıklılığının arttığını tespit etmişlerdir. Fakat nem içeriği % 4’den daha fazla arttırıldığında ise parçacıklar arasındaki bağlayıcı kuvvetler azaldığından peletlerin dayanıklılığının azaldığını belirlemişlerdir [26].

4.6 Briket Üretiminin Yapıldığı Literatür Çalışmaları

Maiti ve Ç.A. [41], pirinç kabuğunun katı yakıt olarak uygulanabilirliğini araştırmak için çalışmalar yapmışlardır. Pirinç kabuklarının 400°C’de 10 °C/min ısıtma hızında

karbonizasyonu sonucunda ar elde edilmiştir. Elde edilen ar 50  m tane boyutuna getirildikten sonra bağlayıcı eşliğinde 200-300 MPa basınç altında peletlenmiştir. 20 g numune için kütlece % 2-4 bağlayıcı kullanılmış ve en uygun bağlayıcının nişasta olduğu tespit edilmiştir. Son olarak pirinç kabuğu arının elementel ve termal analizleri ile, peletlerin karakterizasyon analizleri yapılarak pirinç kabuğu arının biyokütle enerji kaynağı olarak uygulanabilir olduğu gözlenmiştir.

Demirbaş [42], Türkiye'nin önemli bir potansiyele sahip olduğu findık kabuklarından briket üretimi için çalışmalar yapmıştır. alışmalarında 1,5 – 4,0 mm partikül boyutuna getirilen findık kabuklarının farklı sıcaklıklardaki pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimi incelenmiştir. Artan piroliz sıcaklığı ile katı ürün veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. 295- 600 K sıcaklığında elde edilen ar ve pirolitik sıvı briket yapımında kullanılmıştır. Bunun sonucunda en uygun briketin 400 K'de 800 MPa basınçta elde edildiği gözlenmiştir.

Teixeira ve .A. [43], Brezilya'da şeker ve alkol üretiminde kullanılan şekerkamışı atığının bu endüstride yakıt olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Bu amaçla yakılan şeker kamışı küspesi uçucu külünün tane boyutu 125 mm 'ye getirilmiştir. Bağlayıcı olarak kütlece %8 nişasta kullanılmış dakikada 5 ton basınç uygulanarak çapı 3 cm olan briketler üretilmiştir. Briketlere yapılan karakterizasyon analizleri ve termogravimetrik analizler şekerkamışı küspesinin uçucu külünün briket yapımında kullanılabileceğini göstermiştir.

Amaya ve .A. [44], tarımsal aktiviteler sonucu üretilen biyokütle atıklarının değerlendirilmesi amaçıyla çalışmalar yapmışlardır. Okalıptus ağacı ve pirinç kabuğu atıklarından elde edilen aktif karbonu hammadde, konsantre  z m  bağlayıcı olarak kullanarak briket üretilmiştir. Karbonizasyon 500 C' de 2 saat bekletilerek 1.4  C/min ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon ürünü olan ar, briket üretimi için 80 mesh (ASTM) boyutuna getirilmiştir. 1 gram numuneye (bağlayıcı:ar oranı 1:4 ve 1:6) hidrolik preste 6 dakika 140 MPa basınç uygulanarak 1 cm çapında briketler elde edilmiştir. Briketler daha sonra aktive edilmiştir. Hammaddenin, briketlerin ve aktif karbonun termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Okalıptus ağacı ve pirinç kabuklarından elde edilen aktif karbon ve bağlayıcı olarak  z m n kullanılmasıyla elde edilen briketlerin aktif karbon briketleri üretimi için alternatif oluşturduğu g r lm ştir. Düşük miktarda pirinç kabuğu (kütlece %10) eklenmesinin briketlerin mekanik özelliklerini arttırdığı gözlenmiştir.

Debdoubi ve Ç.A. 'nın [45], yaptığı çalışmanın amacı Fas'ta yaygın olarak yetişen halfa otundan (esparto) katı yakıt üretmektir. Çalışmalar doğrultusunda halfa otunun kısa analizi, elementel analizi yapılmış ve kalorifik değeri bulunmuştur. Katı ürün elde etmek amacıyla halfa otunun 160 - 400°C sıcaklık aralığında 10°C/min ısıtma hızında karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Hidrolik preste 200 MPa basınç altında 30 mm çapında 80 mm yüksekliğinde silindirik briketler elde edilmiştir. Briketlerin mekanik testleri yapılmıştır. Karbonizasyon sıcaklığı 300°C'de briketleme basıncı 300 MPa olan briketlerin mekanik özelliklerinin iyi olduğu saptanmıştır.

Blesa ve Ç.A. [46], piroliz işleminin, dumansız yakıt briketlerinin fizikokimyasal ve mekanik özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada kömür ve dört farklı biyokütle (talaş, saman, zeytin çekirdeği ve badem kabuğu) kullanılmıştır. 3 çeşit briket üretilmiştir. Birinci çeşit; biyokütlenin 400 veya 600°C ve kömürün 600°C 'de ayrı ayrı piroliz edildiği ve kütle oranları 1:1 olan briketler, ikinci çeşit ;biyokütlenin 600°C ve kömürün 600°C ' de ayrı ayrı piroliz edildiği briketler; üçüncü çeşit biyokütlenin ve kömürün 600°C ' de beraber piroliz edildiği ve kütle oranları 1:2 olan briketler. Briket yapımında bağlayıcı olarak hümat, SO₂ tutucu olarak Ca(OH)₂ kullanılmıştır. Hidrolik preste 25°C'de 125 MPa basınç altında briketler üretilmiştir. Elde edilen briketler 160°C'e hava ortamında iyileştirilmiştir. Elementel ve kısa analiz, ısı değeri, SEM, FT-IR, briket karakterizasyon testleri yapılmıştır. Yapılan bu testler sonucunda talaş ve kömürün 600°C'de birlikte piroliziyle elde edilen çardan yapılan briketlerin mekanik özelliklerinin üstün olduğu saptanmıştır.

Blesa ve Ç.A. [47], düşük kaliteli kömür ve biyokütleden dumansız briket üretimi için çalışmalar yapmışlardır. Biyokütle kaynağı olarak talaş ve zeytin çekirdeği kullanılmıştır. Farklı oranlarda hazırlanan biyokütle- kömür karışımları (kütlece %50 talaş- kömür, % 50 zeytin çekirdeği-kömür, % 33 talaş-kömür, % 33 zeytin çekirdeği-kömür, % 25 talaş-kömür, % 25 zeytin çekirdeği-kömür) 10°C/min ısıtma hızında 600°C' de karbonize edilmiştir. Briket yapımında bağlayıcı olarak hümitik asit ve melas kullanılmış ayrıca çarın yapısındaki kükürt miktarına göre kalsiyum hidroksit veya kireç taşı eklenmiştir. Briketleme basıncı 125 MPa 'dır ve mekanik özelliklerini geliştirmek için hava ortamında iyileştirilmiştir. Talaşın fibröz yapısı nedeniyle talaş ile hazırlanan briketlerin zeytin çekirdeği ile hazırlanan briketlere göre basınca dayanımının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Kömür talaş karışımı

olan briketlerde kömür miktarının azalması basınca dayanımını arttırdığını göstermiştir.

Blesa ve Ç.A. [48], düşük kaliteli kömür ve zeytin çekirdeklerinden üretilen dumansız briketlerin iyileştirme sıcaklığını araştırmışlardır. Kömür ve zeytin çekirdekleri 600°C’ de karbonize edilmiştir. Karbonizasyon ürününe kütlece %14 melas bağlayıcı olarak ilave edildikten sonra karışım 125 MPa basınçta briketlenmiştir. 200°C’de 2 saat boyunca yapılan iyileştirme sonucu elde edilen briketlerin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Yaman ve Ç.A. [49], zeytin artığı ve kağıt fabrikası artığını yakıt amaçlı kullanılmak üzere briket üretim çalışmaları yapmışlardır. 150, 200 ve 250 MPa briketleme basıncında üretilen briketlerin mekanik özelliklerine bakılmıştır ve kağıt fabrikası atığından üretilen briketlerin daha sağlam olduğu tespit edilmiştir. Kağıt fabrikası atığından üretilen briketlerin farklı nem içeriklerinin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Optimum briketleme basıncının 200 MPa, nem içeriğinin ise % 75 olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak briket üretimi için kağıt fabrikası artığının tek başına ya da zeytin artığı ile karıştırılarak kullanılması uygun görülmüştür.

Blesa ve Ç.A. [50], karbonize edilmiş düşük kaliteli kömür ve zeytin çekirdeğini 1:2 oranında karıştırarak dumansız briket üretmişlerdir. Briketleme basıncı 125 MPa ve kullanılan bağlayıcılar hümat (% 5 ve % 6,5) ve melastır (% 10 ve % 16). Bağlayıcı olarak hümatın kullanıldığı ve 48 saat hava ile iyileştirilen briketlerin basınca dayanımının daha iyi olduğu tespit edilmiştir. H₃PO₄ içeren melasın bağlayıcı olarak kullanıldığı briketlerin hava ile iyileştirilmesinin 5 saatten daha uzun sürede gerekli olmadığı sonucuna varılmıştır.

Zeng ve Ç.A. [51], büyük bir tarım ülkesi olan Çin’in saman kaynaklarını değerlendirme amaçlı çalışmalar yapmışlardır. Nem içeriği % 10, yoğunluğu 1000-1300 kg/m³, enerji içeriği 30000 kJ/kg olan briketler üretmişlerdir. Briketleme işleminin; hacimsel ısı değerini arttırdığı, ulaşım maliyetini düşürdüğü ve kırsal kesimde yakıt olarak kullanılabilmesini mümkün hale getirdiği sonucuna varmışlardır.

Tabares ve Ç.A. [52], orman atıkları ve endüstriyel atıklardan bağlayıcı kullanmadan briket üretilmesi konusunu enerji açısından ve ekonomik açıdan incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda, yoğunlaştırmanın homojenliği artırdığı; taşımayı ve işlemeyi

kolaylaştırdığı görülmüştür. Bunun yanı sıra, lignoselülozik briketlerin alt ısı değeri ve briketler yandıktan sonra geriye kalan ağırlıklar incelenmiş; hammadde seçimine ve işlem koşullarına etkiyen faktörler, genel bir eşitlik olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak; briketlerin yanma davranışlarının, işlem koşullarındaki (özellikle çap) ve hammadde seçimindeki (özellikle sabit karbon) değişikliklerle ayarlanabildiği; alt ısı değerinin, yalnızca hammaddenin özelliklerine bağlı olduğu ve işletim koşullarından etkilenmediği belirlenmiştir. Böylece yoğunlaştırma işleminin, biyokütlenin fiziksel olarak dönüşümünden ibaret olduğu tespit edilmiştir.

Demirbaş ve Şahin [53], kağıt ve buğday atıklarının veya onların karışımlarının briketlenmesiyle taşıma ve depolama işlemlerinin kolaylaşacağını belirtmişlerdir. Briketleme basıncının, yoğunluk ve nem içeriği ile briketlerin esnemeye ve sıkıştırmaya olan dayanıklılıklarına etkisi, altı farklı basınç (300, 400, 500, 600, 700 ve 800 MPa) için incelenmiştir. En uygun nem içerikleri ve sıkıştırma kuvvetleri, kağıt atıkları için %18 ve 38.2 MPa; buğday atıkları için %22 ve 22.4 MPa; kağıt ve buğday atıklarının karışımı için, %18 ve 32 MPa olarak belirlenmiştir. Yalnızca buğday atıklarının, sıkıştırma öncesi 350–430 K sıcaklığına ısıtıldığı bu çalışma ile, kağıt atıklarının kısmi bir bağlayıcı olarak tek başına ya da buğday çöpleri ile briketlenerek kullanılabileceği; buğday atıklarından elde edilen briketlerin aşınmaya dayanıklı oldukları; ancak, su ile ıslandıklarında eski hallerine geri döndükleri gözlemlenmiştir. Briket kalitesinin kontrolü için, yoğunluk, nem içeriği ve sıkıştırmaya dayanıklılık gibi fiziksel parametrelerin katkı kalitesinin en iyi göstergeleri olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra; sıcaklık ve sürenin buğday atığı ile üretilen briketlerin yoğunluğuna etkisi de incelenmiştir.

Blesa ve Ç.A. [54], düşük kaliteli kömür ile zeytin çekirdeğinin birlikte koklaştırılması sonucu elde edilen yarı kokun, melas ve H_3PO_4 ile karıştırılması ve bu karışımın briketlenmesiyle elde edilen dumansız briketlerin mekanik özelliklerine, sertleştirme işleminin sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. Sıcaklık etkisiyle briketlerin okside olduğu; fosforik asitin ise, bağlayıcının polimerleşmesini destekleyip karboksilik asit oluşumuna olanak verdiği; oluşan karboksilik asitin de, mekanik özellikleri yeterli ve su geçirmeyen briketler üretilmesini sağladığı bildirilmiştir. Ayrıca, kaliteli briketlerin 200°C’de 2 saat sertleştirme işlemi uygulaması ile üretildiği; daha uzun sürenin ise, karboksilik asitlerin eksikliği nedeniyle uygun olmadığı belirtilmiştir.

Yaman ve Ç. A. [55], Kütahya–Seyitömer linyitlerinin, melas, kozalak, zeytin atığı, talaş, kağıt fabrikası atığı ve pamuk atığı gibi biyokütleler ile karıştırılması ve bu karışımların 50–250 MPa basınç altında briketlenmesi yoluyla yakıt üretmişlerdir. Biyokütle:linyit oranı %0–30 olarak uygulanmış olup elde edilen briketlerin Shatter indeksi ve sıkıştırmaya dayanıklılığı incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda, linyite kağıt fabrikası atıklarının katılmasıyla briketlerin Shatter İndeksi'nin; talaşın ve kağıt fabrikası atıklarının katılmasıyla briketlerin sıkıştırmaya dayanıklılıklarının; zeytin atığının, pamuk atığının, kozalağın ya da kağıt fabrikası atığının katılmasıyla ise, briketlerin suya dayanıklılıklarının artırıldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, kağıt fabrikası atığının, briket üretiminde iyi bir bağlayıcı olarak görev yaptığı; zeytin atığının ise, briketlerin mekanik dayanıklılıkları üzerinde zararlı etkileri olduğu bildirilmiştir.

5.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Numunelerin Tanıtılması

Yapılan çalışmada Soma Linyit İşletmeleri'nden temin edilen tüvenan tipi kömür ve Tekirdağ yöresinden temin edilen ayçekirdeği kabuğu kullanılmıştır.

Soma kömür havzası ülkemizde linyit üretimi açısından oldukça önemli bir yer almaktadır ve havzanın toplam rezervi 624 milyon tondur. Bu rezervin %30'unu Soma Deniz kömürü oluşturmaktadır [56].

Briketlerde bağlayıcı olarak melas, linobind, ayçekirdeği kabuğundan elde edilen lignin ve ayçekirdeği kabuğunun karbonizasyonu sonucu elde edilen sıvı ürün, bitki kökü ve fındık kabuğunun gazlaştırılması sonucu elde edilen sıvı ürün kullanılmıştır. Uygun bağlayıcı ve uygun bağlayıcı oranı yapılan denemeler sonucunda belirlenmiştir. Dışardan alınacak herhangi bir bağlayıcıya bağımlılığı ortadan kaldıracak için karbonizasyon sıvı ürününün bağlayıcı olarak kullanılması uygun görülmüştür.

Kömür ve ayçekirdeği kabuğu numuneleri ilk olarak laboratuvar ortamında havada kurutulmuştur ve öğütüldükten sonra şekil 5.1'de gösterilen Retsch AS 200 model eleme sisteminde 250 µm altına indirilmiştir. Numunelere uygulanan karakterizasyondan sonra briket üretilmiştir.



Şekil 5.1 : Retsch AS 200 elek sistemi.

5.2 Kullanılan Numunelerin Karakterizasyonu

Ayçekirdeği kabuğu ve kömürünün karakterizasyonunu yapmak amacıyla kısa analiz, elementel analiz, ısıl değer analizi ve yanma analizleri yapılmıştır. Numunelere uygulanan bütün analizler ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir [57-60].

5.2.1 Kısa analiz

Kısa analizler Şekil 5.2’de gösterilen termal analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Tane boyutu 250 µm altına indirilmiş olan numunelerden 10 mg tartım alınmıştır. Nem çıkışının sağlanması için numuneler, 40 ml/min azot akımı, 10°C/min ısıtma hızında 105°C’ye ısıtılarak 10 dakika bekletilmiştir. Uçucu madde çıkışı için 40°C/min ısıtma hızında sıcaklık 900°C’ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 7 dakika bekletilmiştir. Sıcaklık, 20°C/min soğutma hızında kömür numuneleri için 755 °C’ye biyokütle numuneleri için 600 °C’ye düşürülmüştür. Bu sıcaklıklarda azot akımı kesilerek 40ml/min kuru hava beslenerek sabit karbonun yanması beklenmiştir. Ağırlık kaybı sabitlenince kalan ağırlık kül miktarına eşittir.



Şekil 5.2 : Termal analiz cihazı.

5.2.2 Elementel analiz

Numunelerin elementel analizleri Şekil 5.3 gösterilen Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve Leco TruSpec® S modülü kullanılarak yapılmıştır. Elementel analiz ile numunelerin yapısındaki C, H, N, S, O miktarı bulunmaktadır.



Şekil 5.3: Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve S modülü.

5.2.3 Isıl değer analizleri

Bir yakıtın ısı değeri, birim ağırlıktaki yakıtın tamamen yanması sonucu açığa çıkan ısıнын bir göstergesidir. Günümüzde en çok uygulanan yöntem, yakıtın oksijen ortamında kalorimetre bombasında yakılmasıdır. Bu yöntemde yakıt bir bomba içinde basınç altında oksijen ile sabit hacimde yakılarak açığa çıkan ısı ölçülür [6].

Numunelerin ısı değerleri, paslanmaz çelik kalorimetre bombasına sahip olan, şekil 5.4 'te gösterilen IKA C2000 model kalorimetre cihazı kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 5.4: IKA C2000 model kalorimetre.

5.2.4 Yanma analizi

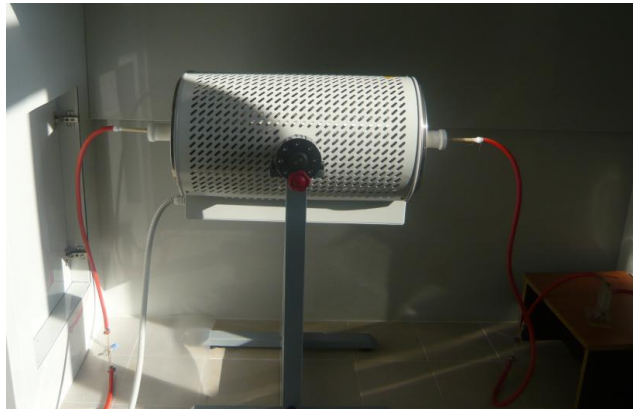
Deneysel çalışmalarda Şekil 5.2’de gösterilen TA marka, SDT Q600 model termal analiz cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cihaz ile DSC, TGA, DTA, DTG ölçümü yapılabilmektedir. Cihaz 40 µL hacminde platin numune kabına ve Pt-Pt/Rh ısıl çiftine sahiptir. Çalışma sıcaklığı 1773 K’e çıkabilmektedir.

Yanma analizleri 100 ml/min kuru hava akımında, tane boyutu 250 µm altında olan numunelerden 10 mg kullanılarak yapılmıştır. Ayçekirdeği kabuğu çarının analizleri 10°C/min, 20°C/min, 30°C/min ve 40°C/min ısıtma hızlarında; karbonizasyon sıvı ürünü ile çarın farklı bileşimlerdeki karışımlarının analizleri ise 10°C/min ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir

DTA diyagramı ile numunelerin tutuşma sıcaklıkları belirlenirken, DTG ile maksimum yanma hızı sıcaklığı, maksimum yanma hızı, yanma süresi ve yanma verimleri belirlenmiştir.

5.3 Yatay Boru Fırında Karbonizasyon

Tane boyutu 250µm altına indirilmiş ayçekirdeği kabuğunun karbonizasyonu Şekil 5.5’de gösterilmekte olan yatay boru fırında yapılmıştır. Karbonizasyon işleminde kuvarz kayıkçığa 10 g numune konmuştur. Fırın 10°C/min ısıtma hızında 600°C ‘ye kadar ısıtılmış; 600°C’de 2 saat bekledikten sonra soğumaya bırakılmıştır. Karbonizasyon işleminin inert ortamda gerçekleşmesi gerektiği için sistemden sabit akımda dakikada 1litre azot gazı geçirilmiştir. 10 g ayçekirdeği kabuğundan ortalama 2,85 g çar üretilmiştir. Böylece karbonizasyon verimi %28,5 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.5: Yatay boru fırın

5.4 Briketleme

Briketleme işlemleri Erikman Kardeşler Makine ve Elektrik Sanayi Firması tarafından üretilmiş briketleme presinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.6). Pres laboratuvar ölçekli hidrolik pres olup; maksimum basınç kapasitesi 3470 MPa 'dır. Briketleme işleminde çapları 2 cm ve 3 cm olan silindirik şekildeki çelik kalıplar kullanılmıştır.



Şekil 5.6: Briketleme presi.

5.4.1 Briketlere uygulanan karakterizasyon yöntemleri

Bir hafta bekleme süresinden sonra; suya dayanım, kırılma ve düşme sağlamlığı testleri uygulanarak briketlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Herbir deney seti için iki briket üretilmiş ve ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Bütün testler TS 12055'e göre yapılmıştır [61].

5.4.1.1 Düşme sağlamlığı testinin uygulanışı

Briket numuneleri, 120 cm yükseklikten ard arda altı kere çelik plaka üzerine bırakılmıştır. Plaka üzerine düşen parçalar 20, 16, 10, and 5 mm açıklığı olan eleklerden elenip; herbir eleğin üzerinde kalan parçalar tartılmıştır. Düşme sağlamlığı eşitlik (5.1) ve (5.2) ile hesaplanmıştır. Eşitliklerdeki m briketin kütlece miktarını, l ise çapını temsil eder. mi ; i ile temsil edilen eleğin üstünde kalan briket parçaların kütlece miktarını; li ise ortalama çapını belirtir.

$$l_{ave} = \sum_{i=1}^5 \frac{m_i \times l_i}{m} \quad (5.1)$$

$$\text{Düşme sağlamlığı (\%)} = \frac{l_{ave}}{l} \times 100 \quad (5.2)$$

5.4.1.2 Kırılma sağlamlığı testinin uygulanışı

Kırılma sağlamlığı deneyleri Instron 1195 model test makinasında yapılmıştır. Briket numuneleri birbirine paralel iki plaka arasına konup, kırılana kadar basınç uygulanmıştır. Briketlerin kırıldığı basınç kırılma sağlamlığını göstermektedir.

5.4.1.3 Suya dayanım testinin uygulanışı

Briket numuneleri oda sıcaklığında, su içerisine atılıp dağılmasına kadar geçen süre kronometre ile tespit edilmiştir. Tespit edilen süre briketlerin suya dayanım süresi olarak kaydedilmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE YORUMLANMASI

6.1 Numunelerin Kısa Analiz Sonuçları

Çizelge 6.1’de briketleme işleminde kullanılan numunelerin kısa analizleri verilmiştir. Ayçekirdeği kabuğunun kısa analiz sonuçları bu numunenin uçucu maddece oldukça zengin olduğunu göstermektedir. Bitkisel atık kökenli biyokütle türlerinin yapısal bileşiminde, zayıf eter yapıları ile bir arada tutulan ve termal etkilere karşı pek dayanıklı olmayan hemiselüloz ve selüloz uçucu madde oluşturma eğilimindedir [9]. Buna karşılık, lignin gibi daha kararlı aromatik yapılar termal etkiye maruz kaldıklarında uçucu maddeden daha çok çar oluşturma eğilimindedirler [62]. Uçucu madde/sabit karbon oranları dikkate alındığında, bu oran Soma-Deniş linyitinde 1.5 civarında iken ayçekirdeği kabuğunda 4’ün üzerine çıkmaktadır.

Ayçekirdeği kabuğunun içerdiği mineral maddenin de kömür ile mukayese edildiğinde çok düşük olması nedeniyle, yakılması sonucunda oluşan kül miktarı da oldukça azdır. Düşük kaliteli bir linyit olan Soma-Deniş kömürü yakıldığında % 38.34 gibi yüksek bir oranda kül açığa çıkmaktadır. Bu tür yüksek kül içerikleri Türk linyitleri için karakteristik bir özellik durumundadır.

Ayçekirdeği kabuğu ile Soma-Deniş linyitinin uçucu madde içerikleri ile kül oranları arasında bu kadar büyük farklar söz konusu olmasına rağmen sabit karbon içerikleri mukayese edilebilir seviyelerdedir.

İnert ortamda sıcaklığın etkisiyle gerçekleşen karbonizasyon işlemi sırasında, nem ve uçucu madde çıkışı olarak numunelerin yapısındaki sabit karbon oranı artar. Çizelge 6.1’de görüldüğü gibi karbonizasyonun “çar” olarak adlandırılan ana ürünü karbon içeriği yüksek katıdır. Ayçekirdeği kabuğu çarının sabit karbon yüzdesi %68,84 iken orijinal numune %16,36’dır. Ayçekirdeği kabuğu çarının yapısındaki nem karbonizasyon işlemi ile giderilmiştir, fakat numune karbonizasyon işlemi sonrasında dış ortamdan nem kaptığı için kısa analiz sonucunda nem görülmüştür.

Karbonizasyon prosesinin, uygulanan termal işlem nedeniyle kömür/biyokütle gibi organik yapılu maddelerden nem ve uçucu maddeyi uzaklaştırması nedeniyle oksijen

ve hidrojen gibi temel bileşenlerinin içeriklerinde azalmaya karbon ve mineral madde içeriklerinde ise artışa neden olduğu bilinmektedir [63]. Bu nedenle, ayçekirdeği kabuğunun karbonizasyonu sonucunda elde edilen katı ürünün uçucu madde içeriği işlem görmemiş ayçekirdeği kabuğuna göre daha az, sabit karbon ve kül oranları ise daha yüksek olarak bulunmuştur.

Briketlemede kullanılan Soma Deniz kömürünün kısa analizine bakıldığında sabit karbonu oldukça düşüktür. Bu kömürü, sabit karbonu daha yüksek bir numuneyle (ayçekirdeği kabuğu çarı) karıştırıp briketlenmesi; kömürün yanma özelliğini ve ısıl değerini arttıracaktır.

Çizelge 6.1: Numunelerin kısa analiz sonuçları.

Numune	Kısa analiz (%)			
	Nem	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül
Ayçekirdeği kabuğu	10,21	70,38	16,36	1,74
Ayçekirdeği kabuğu çarı	6,74	14,78	68,84	9,64
Soma Deniz kömürü	11,67	30,07	19,92	38,34

6.2 Numunelerin Elementel Analiz Sonuçları

Çizelge 6.2’ de briketleme işleminde kullanılan numune ve bazı numune karışımlarının elementel analizleri verilmiştir. Çizelge 6.2’de görüldüğü gibi karbonizasyon katı ürünü olan çarın elementel analizinde karbon yüzdesi fazladır (% 82,637).

Çizelge 6.2: Numunelerin elementel analiz sonuçları.

Numuneler	Elementel Analiz (%)				
	C	H	O	N	S
Ayçekirdeği kabuğu	47,12	6,16	45,77	0,80	0,15
Ayçekirdeği kabuğu çarı	82,64	1,70	14,11	1,44	0,11
Ayçekirdeği kabuğu sıvı ürünü	17,13	7,73	74,57	0,55	0,02
Soma Deniz Kömürü	66,90	5,50	24,3	0,80	2,5
%5 Melas + %20 ASÜ+%75 AKÇ	69,26	3,03	26,55	1,16	---
%5 Melas + %15 ASÜ+%80 AKÇ	73,58	2,72	22,50	1,18	0,02
%5 Melas + %10 ASÜ+%85 AKÇ	73,17	2,61	22,88	1,19	0,15

Çizelge 6.2’de verilen sonuçlar, ayçekirdeği kabuğu ile onun karbonizasyonundan elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel bileşimlerinin birbirlerinden oldukça farklı olduğunu göstermektedir.

Karbonizasyonun katı ürünü olan çarın bileşimindeki en önemli element karbon olmasına karşın, karbonizasyon sıvı ürününde en fazla bulunan element oksijendir. Biyokütleden özellikle piroliz başta olmak üzere termal dönüşüm süreçleri sonucunda üretilen sıvı ürünler, oksijen içeriği çok yüksek olan bileşiklerden oluşmuş olduklarından, bu tür ürünlere oksijenlenmiş (oxygenated) ürünler adı verilmektedir [9]. Çarın bileşiminde karbondan sonra gelen ikinci en önemli element oksijen iken, karbonizasyon sıvı ürününde oksijenden sonra gelen ikinci en önemli element karbondur. Bu da karbonizasyon sıvı ürünün de bir enerji potansiyeli olduğu göstermektedir. Ayrıca, karbonizasyon sıvı ürünü hem orijinal biyokütleyle hem de hem de karbonizasyon çarına göre daha yüksek hidrojen içeriğine sahiptir.

Ayrıca, Çizelge 6.2’de yakıt briketlerinin üretilmesinde kullanılacak bazı karışımların da elementel analiz sonuçları görülmektedir. Melas, karbonizasyon sıvı ürünü ve karbonizasyondan elde edilen çarın farklı oranlarda karıştırıldığı bu karışımlarda en yüksek oranda bulunan bileşen karbonizasyon çarıdır. Bu karışımlara ait karbon, hidrojen, azot ve oksijen değerleri ayçekirdeği kabuğu ile karbonizasyon katı ürününe ait değerler arasında yer almaktadır.

6.3 Numunelerin Isıl Değer Analiz Sonuçları

Çizelge 6.3’ de briketleme işleminde kullanılan numune ve bazı briket numune karışımlarının ısı değer sonuçları verilmiştir. Ayçekirdeği kabuğunun karbonizasyonu yapıdaki sabit karbon oranı arttırdığı için, çarın ısı değeri (29,37 MJ/Kg) ayçekirdeği kabuğunun ısı değerinden (17,37 MJ/Kg) fazla çıkmıştır. Uçucu maddenin yapıdan ayrılmış olması, ısı değere katkısı az olan ya da hiç bulunmayan bazı bileşenlerin yapıdan ayrılmasına neden olduğundan ısı değerinde önemli bir artış ortaya çıkmıştır.

Ayrıca, oksijen içeriği oldukça yüksek olan karbonizasyon sıvı ürününe ait ısı değerinin incelenen tüm örnekler arasında en düşük ısı değere sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.3 : Numunelerin ısııl değer analiz sonuçları.

Numuneler	Isıl değer (MJ/kg)
Ayçekirdeği kabuğu	17,37
Ayçekirdeği kabuğu çarı	29,37
Ayçekirdeği kabuğu sıvı ürünü	6,11
Soma Deniş kömürü	12,46
%60 SD + %10 melas + %30 AKÇ	17,25
%70 SD + %10 melas + %20 AKÇ	15,40
%80 SD + %5 melas + %15 AKÇ	15,11
%60 SD + %10 ASÜ+ %30 AKÇ	17,60
%70 SD + %10 ASÜ+ %20 AKÇ	16,16
%80 SD + %5 ASÜ+ %15 AKÇ	14,22
%70 SD + %5 ASÜ+ %10 SL +%15 AKÇ	13,92

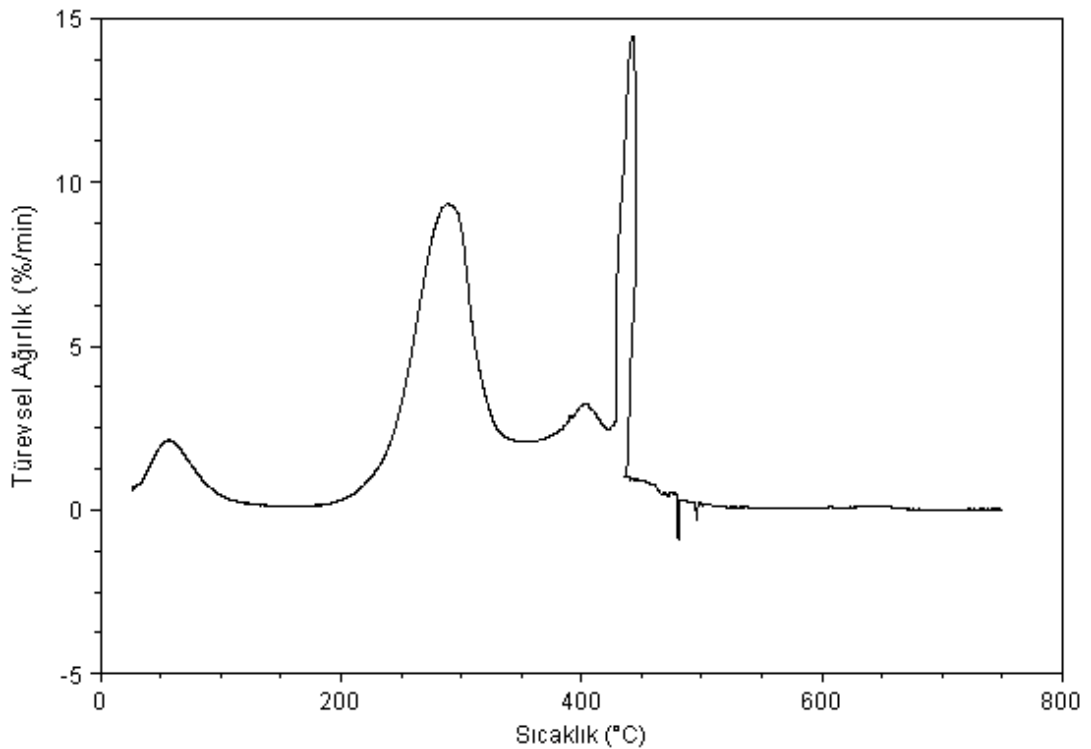
Yüksek kül oranına sahip olan düşük kaliteli Soma-Deniş linyitine ait ısııl değer in ayçekirdeği kabuğunun ısııl değerinden bile düşük olduğu görölmektedir. Briketleme işleminde Soma-Deniş linyitinin ısııl değerinden yaklaşık 2,5 kat yüksek ısııl değere sahip olan çarın kullanılması halinde oldukça yüksek ısııl değere sahip yakıt briketlerinin üretilmesinin mümkün olacağı söylenebilir.

Briketleme işleminde kullanılmak üzere hazırlanan bazı karışımlara ait ısııl değerler de Çizelge 6.3’de görölmektedir. Soma-Deniş linyiti en önemli bileşen olan bu karışımlar melas, çar, sıvı ürün ve sülf it likörü içermektedir. Karışımların ısııl değerlerinin biri haricinde Soma-Deniş linyiti ile ayçekirdeği kabuğu arasında oldukları söylenebilir.

6.4 Numunelerin Yanma Analiz Sonuçları

Şekil 6.1’de ayçekirdeği kabuğunun 100 ml/min akış debisine sahip kuru hava ortamında 10°C/min ısıtma hızında yanmasına ait DTG eğrisi gösterilmiştir. Sıcaklık yükseliş iyle beraber önce ayçekirdeği kabuğunun iç erdiği nem uzaklaşmıştır. Yaklaşık 100°C civarında ortaya çıkan ilk pik, nemin uzaklaşmasından kaynaklanmıştır. Nem çıkışının tamamlanmasının ardından yaklaşık 200°C’ye kadar önemli bir kütle kaybı gerçekleşmediği görölmektedir. 200-250°C sıcaklık aralığında yapısal parçalanma başlayarak termal açıdan kararsız bileşenlerin yapıyı terk etmesi gözlenmiştir. Özellikle 300°C civarında kütle kayıp hızları oldukça yüksek değerlere

ulaştıktan sonra 350°C' ye kadar süren bir yavaşlama eğilimine girmiştir. Söz konusu sıcaklık aralığında hemiselüloz ve selüloz gibi kolay bozunabilir bileşenlerin parçalanması sonucunda uçucu madde çıkışı en önemli prosestir. Sıcaklığın yükselerek 350-400°C aralığına gelmesiyle ligninin bozunmasından meydana gelen kütle kayıpları önceki kadar büyük olmasa da fark edilebilir bir ağırlık kayıp bölgesi oluşturmuştur. Yanabilir uçucu maddelerin havanın oksijeni ile homojen fazda yanmasının ardından oksijenin gözenekli kalıntıya difüzyonu sonucunda heterojen fazda yanma olayı başlamış olup en hızlı kütle kayıp hızlarının oluşmasına neden olmuştur. Yanma 450°C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimi % 80 'dir. %14,44 maksimum yanma hızında ulaşılan maksimum sıcaklık 442 °C' dir.



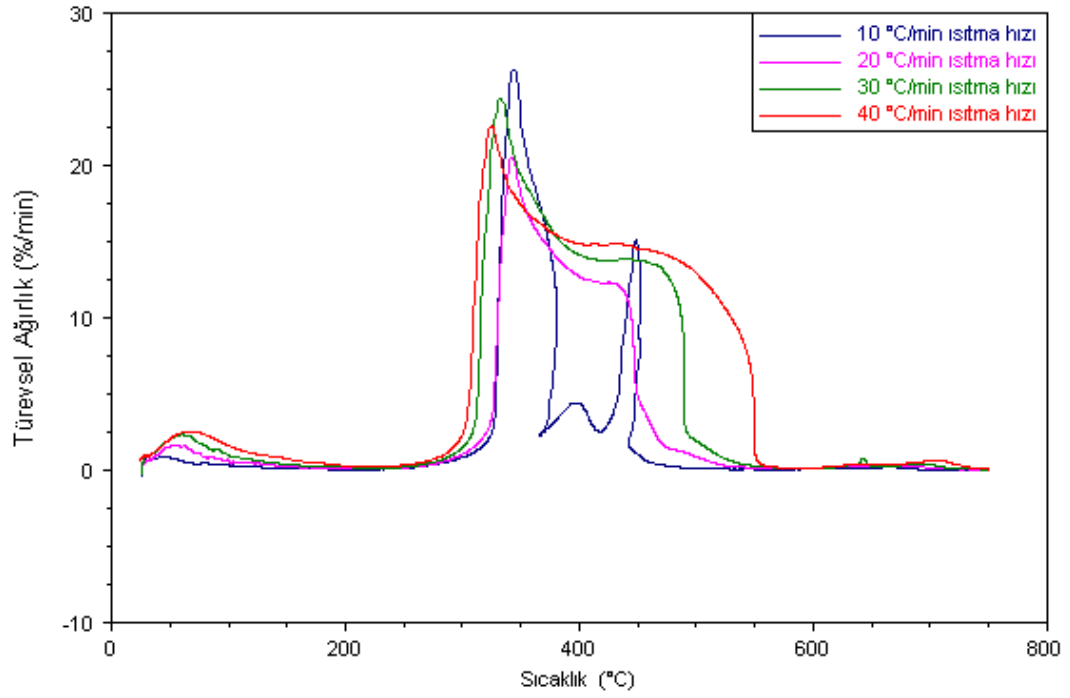
Şekil 6.1 : Ayçekirdeği kabuğunun 10°C/min ısıtma hızında kuru hava ortamında yanmasına ait DTG eğrisi.

Şekil 6.2'de ayçekirdeği kabuğu çarının kuru hava ortamında 10-20-30-40°C/min ısıtma hızlarında yanmasına ait DTG eğrileri gösterilmiştir. Yanmanın sona erdiği sıcaklığın artan ısıtma hızı ile arttığı gözlemlenmiştir. Çizelge 6.4' de gösterildiği üzere artan ısıtma hızı ile yanma verimi artmaktadır; tutuşma sıcaklığı, yanma süresi ve maksimum yanma hızında ulaştığı maksimum sıcaklık azalmaktadır.

Isıtma hızının artması halinde hızlı ısıtmanın bir sonucu olarak ısıtılan ortam ile bu ortamda ısınan tanecikler arasında sıcaklık farkı ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda, taneciğin dış yüzeyi ile taneciğin merkezindeki sıcaklıklar arasında da farklılık olup sıcaklığın tanecik içindeki dağılımı sıcaklık gradyeni olarak bilinmektedir. Büyük taneciklerin yakılması sırasında ortaya çıkan sıcaklık gradyenleri de büyük olmaktadır. Isı transferinde ısıtılan taneciğe ait ısı kapasitesinin de etkisi vardır.

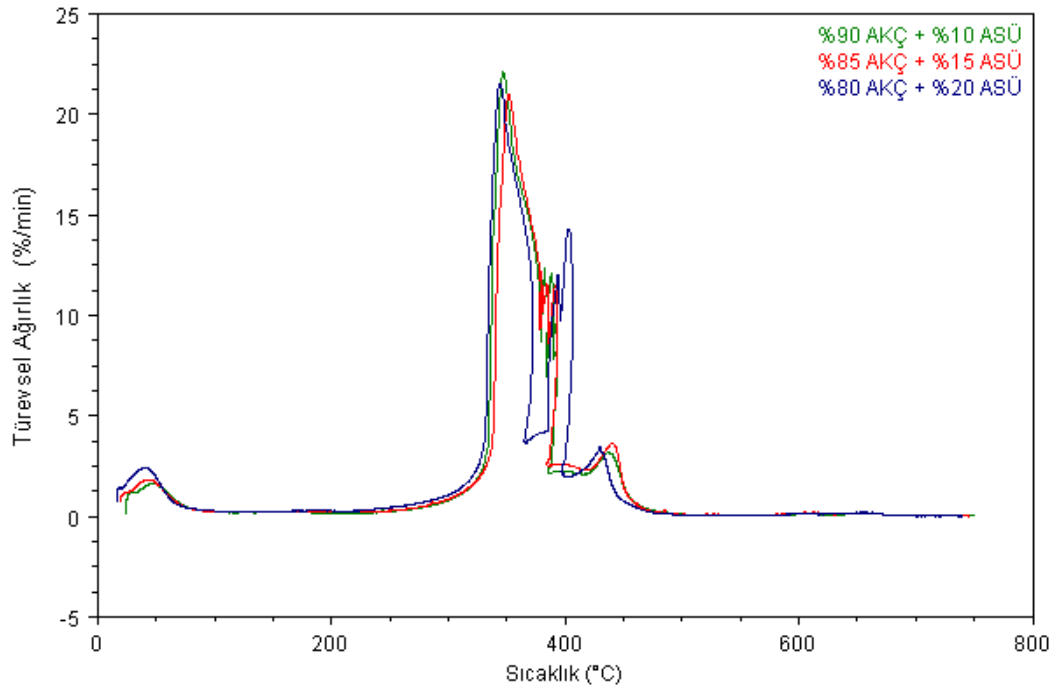
Bütün bu olayların etkisi altında, yüksek ısıtma hızlarında taneciğin gerçek sıcaklığı, ısıtılan ortamın sıcaklığından daha düşük olduğundan, yanma işleminin tamamlanması için daha yüksek sıcaklıklara çıkılmasına gereksinim vardır. Bu nedenle, ısıtma hızı arttıkça yanmanın tamamladığı sıcaklık da daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır.

Sonuç olarak karbonizasyon işleminden elde edilen çarın farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen yanma testleri çarın yanmasının ısıtma hızına bağlı olarak 300-600°C sıcaklık aralığında gerçekleşeceğini göstermektedir. Ayçekirdeği kabuğunun 10°C ısıtma hızında yakılması ile çarın aynı sıcaklıkta yakılması birbiri ile karşılaştırıldığında çarın daha yüksek sıcaklıklarda yanması olumlu bir durumdur. Biyokütlelerin yüksek termal reaktiviteye sahip olmaları nedeneiyle düşük sıcaklıklarda tutuşmaları ve yanmalarının yine düşük sıcaklıklarda sona ermesi özellikle kömürle birlikte karıştırılarak yakılması durumunda bazı sorunlara yol açmaktadır. Soma-Deniş linyiti kullanılarak üretilcek briketlerde biyokütle yerine biyokütle çarının kullanılmasıyla bu sorunun azaltılacağı anlaşılmaktadır.



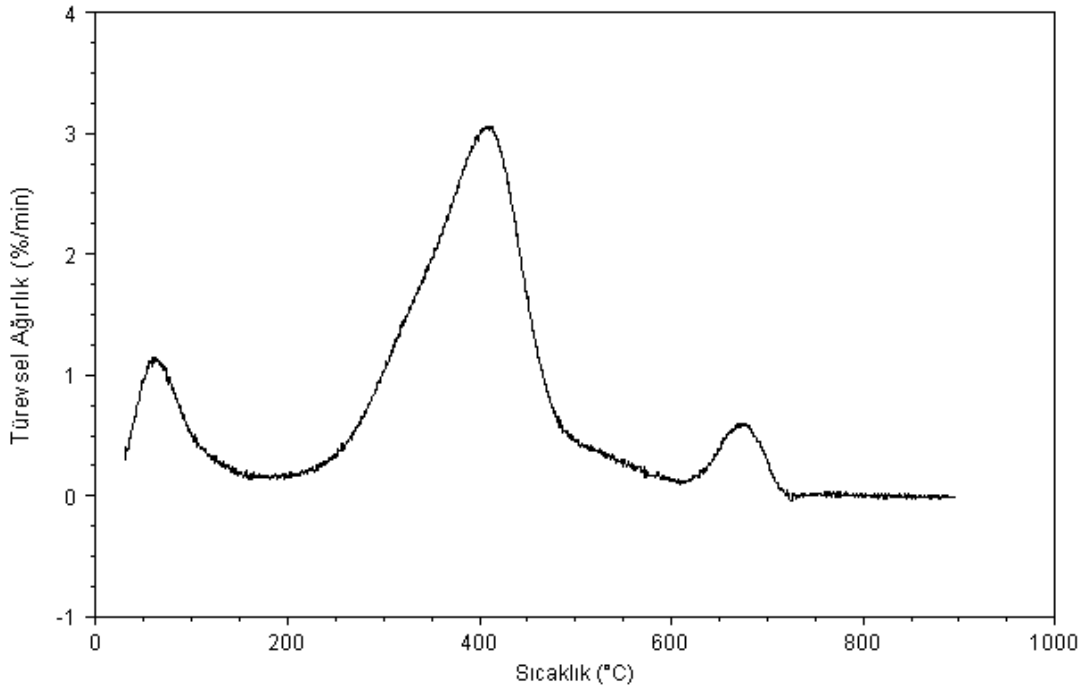
Şekil 6.2 : Ayçekirdeği kabuğu çarının farklı ısıtma hızlarında kuru hava ortamında yanmasına ait DTG eğrileri.

Şekil 6.3’ te gösterilen DTG grafiğinde maksimum yanma hızında ulaşılan maksimum sıcaklığın, çar yüzdesinin azalmasıyla arttığı gözlenmiştir. Yanma verimi ise artan çar yüzdesiyle artmıştır.



Şekil 6.3: Ayçekirdeği kabuğu çarı ve ayçekirdeği kabuğu karbonizasyon sıvı ürünün farklı birleşimlerde hazırlanan karışımlarının 10°C/min ısıtma hızında kuru hava ortamında yanmasına ait DTG eğrileri.

Şekil 6.4'te Soma Deniz linyitinin 100 ml/min akış debisine sahip kuru hava ortamında 10°C/min ısıtma hızında yanmasına ait DTG eğrisi gösterilmiştir. Sıcaklık yükselişle beraber önce kömürün içerdiği nem uzaklaşmıştır. Yaklaşık 100°C civarında tamamlanan ilk pik, nemin uzaklaşmasından kaynaklanmıştır. Nem çıkışının tamamlanmasının ardından yaklaşık 200°C'ye kadar önemli bir kütle kaybı gerçekleşmediği görülmektedir. 250-300°C sıcaklık aralığında kütle kayıplarının başladığı görülmektedir. Linyit numunesinin bünyesinde yer alan kararsız yapıların uçucu madde şeklinde yapıdan uzaklaşması ile başlayan bu süreç, yanabilir uçucu türlerinin homojen fazda yanması ile devam etmiştir. Yaklaşık olarak 500°C'ye kadar devam eden ve en önemli ağırlık kayıp bölgesini oluşturan ikinci pik bu şekilde açıklanabilir. 600°C'den sonra başlayan ve yaklaşık 750°C'ye kadar devam eden ağırlık kayıp bölgesi, sabit karbonun heterojen fazda yanmasına ve bazı mineral fazlarından parçalanma neticesinde karbondioksit ve molekül suyu şeklinde bazı bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasına bağlanabilir. Linyitin yanma verimi % 47,48 'dir. %3,08 maksimum yanma hızında ulaşılan maksimum sıcaklık 408 °C' dir.



Şekil 6.4 : Soma Deniz kömürünün 10°C/min ısıtma hızında kuru hava ortamında yanmasına ait DTG eğrisi.

Çizelge 6.4: Numunelerin yanma değerleri.

Isıtma hızı (°C/min)	Numune	Tutuşma Sıcaklığı (°C)	Yanma Süresi (min)	Maksimum Sıcaklık (°C)	%Yanma Verimi	Maksimum yanma verimi (%/min)
10	AK	252	25,86	442	80,00	14,44
10	AKÇ	329	16,22	344	79,85	26,21
20	AKÇ	322	10,83	342	81,97	20,55
30	AKÇ	312	8,34	332	82,96	24,42
40	AKÇ	304	6,95	324	83,06	22,60
10	%90AKÇ+ %10 ASÜ	332	17,23	347	75,61	22,08
10	%85AKÇ+ %15 ASÜ	340	15,93	357	71,65	20,96
10	%80 AKÇ+%20 ASÜ	342	15,31	354	68,77	21,53
10	SD	240	48,78	408	47,48	3,08

6.5 Briketleme Sonuçları

Gerçekleştirilen ilk briketleme testlerinde, Soma-Deniş linyiti kullanmadan sadece ayçekirdeği kabuğunun karbonizasyonundan ele geçen çar kullanılarak biyobriket üretmek amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda uygun briket bileşimi ve briketleme basıncını bulmak için çizelge 6.5’ te gösterilen çalışmalar yapılmıştır. Fakat uygun bağlayıcı ve briketleme basıncı yapılan denemeler sonucunda bulunamamıştır. Ayçekirdeği kabuğu çarı ile yapılan briketler ya briketleme esnasında ya da ufak bir darbeye dağılmıştır. Karbonizasyon işleminde, madde yapısındaki nem ve uçucu bileşenlerin giderilmesinin briketlemeyi olumsuz olarak etkilediği gözlenmiştir.

Soma Deniş yöresinden çıkarılan kömürün yakıt olarak veriminin artırılması için briketleme çalışmaları yapılmıştır. Uygun briket bileşimi, bağlayıcı ve basıncını bulmak için Çizelge 6.6 ‘da gösterilen briketleme denemeleri yapılmıştır. Kömür farklı oranlarda ayçekirdeği kabuğu çarı ile karıştırılmıştır. Bağlayıcı olarak karbonizasyon sıvı ürünü ve melas kullanılmıştır.

Karbonizasyon sıvı ürünün değerlendirilmesi ve melasa bağımlılığı ortadan kaldırmak amacıyla ilerki çalışmalarda bağlayıcı olarak sıvı ürün kullanılmasına karar verilmiştir. Çizelge 6.6’da gösterilen 4,5,6 numaralı briketlerde bağlayıcı olarak sıvı ürün kullanılmıştır. Bu briketlerin arasından uygun olan briket bileşimi seçmek amacıyla TS 12055’e göre düşme sağlamlığı testi uygulanmıştır. 4 numaralı briketin düşme sağlamlığı %21,73; 5 numaralı briketin %10,83; 6 numaralı briketin ise %38,2 çıkmıştır. Düşme sağlamlığı en yüksek çıkan briket aynı zamanda çar içeriği en düşük bileşime sahiptir. Çar miktarının az kullanılması briket üretimi için

harcanacak enerjiyi ve ay ekirdeğine olan ihtiya ı azaltmaktadır. Bu nedenlerden dolayı 6 numaralı briketin bileşiminin (%80 SD +%5 AS  + %15 AK ) uygun briket bileşimi olduğuna karar verilmiştir. Bu bileşimde farklı basınçlarda briketleme yapılarak basın ın briketlemeye olan etkisi incelenmiştir. şekil 6.5'te, üretilen 2 cm çapındaki briketler g r lmektedir.



şekil 6.5: 2 cm çapında üretilen briket  rnekleri.

Çizelge 6.5: Biyokütle numunesi ile yapılan briket denemeleri.

No	Briket bileşimi	Miktar (g)	Briketleme basıncı (MPa)	Briket çapı (cm)
1	%15Melas+%10 ASÜ+%75AKÇ	5	318	2
2	%5 Melas+ %5 ASÜ+%90 AKÇ	5	318	2
3	%2.5Melas+%2.5ASÜ+%95AKÇ	5	318	2
4	%15 Melas +%85 AKÇ	5	318	2
5	%15 ASÜ+%85 AKÇ	5	318	2
6	%7.5Melas+%7.5ASÜ+%85 AKÇ	5	318	2
7	%20 ASÜ+ %80 AKÇ	4	140	3
8	%20 ASÜ+ %2 Melas +%78 AKÇ	4	140	3
9	%2Linobind+%20ASÜ+%78 AKÇ	4	140	3
10	%20 ASÜ+%2 Melas +%78 AKÇ	4	318	2
11	%20 ASÜ+%2 Melas +%78 AKÇ	4	159	2
12	%20 ASÜ+%2 Melas +%78 AKÇ	4	190	2
13	%20 ASÜ +%80 AKÇ	4	159	2
14	%20 ASÜ +%80 AKÇ	4	190	2
15	%15 ASÜ +%85 AKÇ	3	190	2
16	%10 ASÜ +%90 AKÇ	3	190	2
17	%20 ASÜ +%80 AKÇ	3	222	2
18	%20 ASÜ +%80 AKÇ	3	254	2
19	%8 Linobind+%92 AKÇ	3	270	2
20	%8FSÜ+%92 AKÇ	3	270	2
21	%8AKL+%92 AKÇ	3	270	2
22	%5 Bitki kökü+ %95 AKÇ	3	270	2
23	%20 FSÜ+%80Çar	3	222	2
24	%15 Melas+%10FSÜ +%75 AKÇ	3	318	2
25	%15Linobind+%10FSÜ+%75AKÇ	3	318	2
26	%15 Melas+% 10 ASÜ+%75 AKÇ	3	318	2
27	%15 AKL+% 10 ASÜ+%75 AKÇ	3	318	2
28	%15Linobind+%10ASÜ+%75 KÇ	3	318	2
29	%10 Melas+ %60 AKÇ + %30 AK	3	318	2

Çizelge 6.6: Kömür ve biyokütle karışımları ile yapılan briket denemeleri.

No	Briket bileşimi	Miktar (g)	Briketleme basıncı (MPa)	Briket çapı (cm)
1	%70 SD+%10 Melas+ %20 AKÇ	6	140	3
2	%60 SD+%10 Melas +%30 AKÇ	6	140	3
3	%80 SD+%5 Melas+%15 AKÇ	6	140	3
4	%70 SD +%10ASÜ+ %20 AKÇ	6	140	3
5	%60 SD +%10 ASÜ+ %30 AKÇ	6	70	3
6	%80 SD +%5 ASÜ + %15 AKÇ	6	70	3

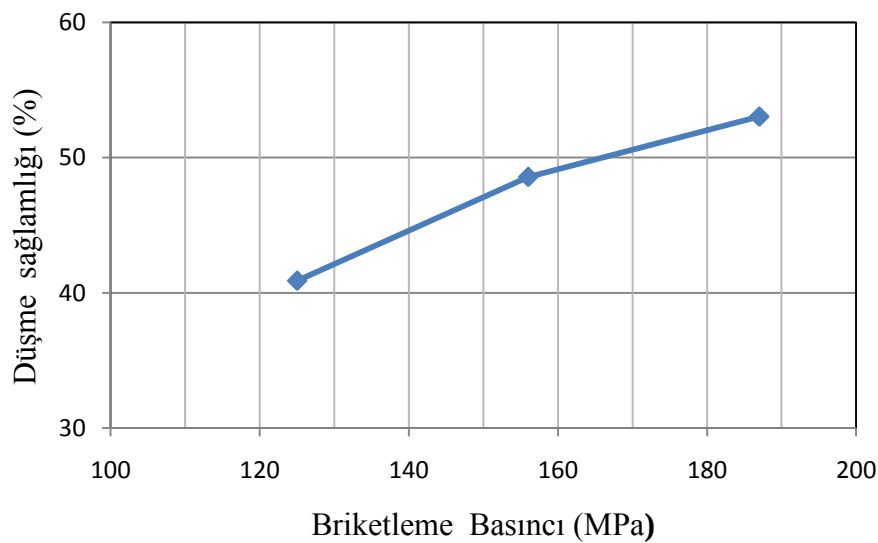
6.5.1 Briketleme basıncının düşme sağlamlığına etkisi

Briketleme basıncının üretilen briketlerin düşme sağlamlığı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, 3 ayrı briketleme basıncında bileşimi %80 SD +%5 ASÜ + %15 AKÇ olan briketler üretilmiştir. Çizelge 6.7’de briketleme basınçları ve bu basınçlardaki briketlerin düşme sağlamlığı sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.7: Farklı basınçlarda briketlenen briketlerin düşme sağlamlığı test sonuçları.

Briket Bileşimi %80 SD +%5 ASÜ + %15 AKÇ	
Briketleme Basıncı (MPa)	Düşme Sağlamlığı (%)
125	41
156	48
187	53

Şekil 6.6’ da düşme sağlamlığı testinden elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi artan briketleme basıncı ile briketlerin düşme sağlamlığı artmıştır. TS 12055’e göre birinci sınıf briketlerin düşme sağlamlığı %90 ikinci sınıf briketlerin ise % 80 olmalıdır. Bu çalışmada uygulanan briketleme basınçları altında briketleme basıncında elde edilen briketlerin düşme sağlamlığı TS’ye uymamaktadır. Ancak, briketleme işlemi sırasında uygulanan basıncın artırılması, üretilen briketlerin düşme sağlamlığı üzerinde genel olarak olumlu bir etki yapmıştır. Bu nedenle, daha da yüksek basınçlar altında briketleme işleminin gerçekleştirilmesi halinde istenen düşme sağlamlığına ulaşılabilme potansiyelinin bulunduğu görülmektedir.



Şekil 6.6: Briketleme basıncının; bileşimi %80 SD +%5 ASÜ + %15 AKÇ olan briketlerin düşme sağlamlığına etkisi.

6.5.2 Briket bileşiminin düşme sağlamlığına etkisi

Briket bileşiminin düşme sağlamlığı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 187 MPa briketleme basıncında çizelge 6.8’ de verilen briketler üretilmiştir. Briketlerin bileşimlerinde sıvı ürün miktarı sabit tutulmuştur. Böylece değişen kömür ve çar oranlarının düşme sağlamlığı üzerine etkisi incelenmiştir. Düşme sağlamlığına briket bileşimindeki farklılıkların belirgin bir etkisi görülememiştir. İncelenen çalışma koşulları altında, düşme sağlamlığı sonuçları 36-53 arasında değişmiştir. Bu da, kömür miktarının % 70-90 aralığında değişmesi halinde, briketlerin düşme sağlamlığının, ilave edilen çar miktarını değiştirerek standartta belirtilen değere ulaşamayacağını göstermektedir.

Briketlerin mekanik dayanıklılığını arttırmak için kullanılan sülfite likörünün düşme sağlamlığını çok etkilemediği gözlemlenmiştir.

Briketlerin düşme sağlamlığı değerleri TS’ye uymamaktadır.

Çizelge 6.8: 187 MPa basınçta briketlenen farklı bileşimlerdeki briketlerin düşme sağlamlığı test sonuçları.

Briket Bileşimi	Düşme Sağlamlığı (%)
%80 SD +%5 ASÜ + %15 AKÇ	53
%85 SD +%5 ASÜ + %10AKÇ	41
%90 SD +%5 ASÜ + %5AKÇ	37
%70 SD +%5 ASÜ + %15AKÇ +%10 SL	36

Linyit kömürlerinin katkı maddesiz briketlenebilmesi için, mineral madde içeriğinin % 8’den fazla olmaması gerekmektedir. Uçucu madde kömürün organik kısmından ve kısmen de kömürdeki minerallerin termal etki sonucunda daha küçük molekül ağırlıklı minerallere dönüşmesi sırasında yapılarından karbondioksit ve moleküler su gibi bileşenlerinin uzaklaşmasından oluşur. Bu nedenle kömürün yapısında bulunan uçucu madde briketlemeyi dolaylı yönden etkilemektedir. Uçucu madde oranı %28’i geçince briketlerin dayanıklılığı azalmaktadır. Kömürün mineral madde içeriğinin artması, presleme esnasında, sürtünmenin etkisiyle sıcaklığın gerekenden fazla yükselmesine; dolayısıyla, bitümlerin aşırı ısınmasına neden olmaktadır. Bitümün kimyasal yapısı yüksek sıcaklıklarda bozulduğundan bitümler, parçalanarak briketin dayanıklılığını azaltmaktadır [1, 2, 5]. Briketlemede kullanılan Soma Deniz kömürü uçucu madde içeriği (%30) yüksek olması düşme sağlamlığı test sonuçlarının TS’ ye uymamasını etkilemiştir.

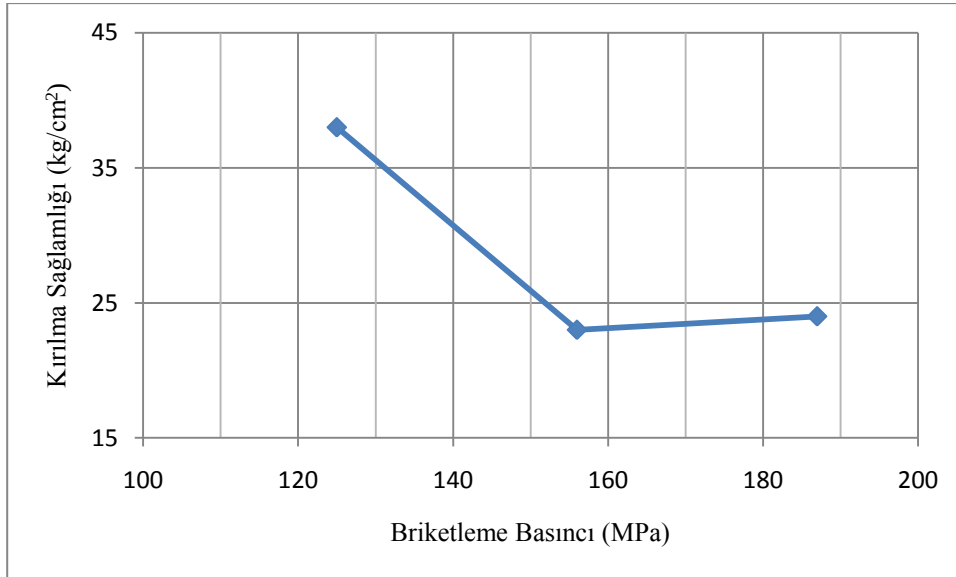
6.5.3 Briketleme basıncının kırılma sağlamlığına etkisi

Briketleme işlemi sırasında uygulanan basıncın üretilen briketlerin kırılma sağlamlığı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, 3 ayrı briketleme basıncında bileşimi %80 SD +%5 ASÜ + %15 AKÇ olan briketler üretilmiştir. Çizelge 6.9’da briketleme basınçları ve bu basınçlardaki briketlerin kırılma sağlamlığı sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.9: Farklı basınçlarda briketlenen briketlerin kırılma sağlamlığı test sonuçları.

Briket Bileşimi %80 SD +%5 ASÜ + %15 AKÇ	
Briketleme Basıncı (MPa)	Kırılma Sağlamlığı (kg/cm ²)
125	38
156	23
187	24

Şekil 6.7’ de kırılma sağlamlığı testinden elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilmiştir. TS 12055’e göre birinci sınıf briketlerin düşme sağlamlığı en az 130 kg/cm² ikinci sınıf briketlerin ise en az 100 kg/cm² olmalıdır. Bu çalışmada uygulanan basınçlar altında elde edilen briketlerin kırılma sağlamlığı TS’ye uymamaktadır. Kırılma sağlamlığı artan briket basıncıyla azalma eğilimindedir.



Şekil 6.7: Briketleme basıncının bileşimi %80 SD +%5 ASÜ + %15 AKÇ olan briketlerin kırılma sağlamlığına etkisi.

6.5.4 Briket bileşiminin kırılma sağlamlığına etkisi

Briket bileşiminin kırılma sağlamlığı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 187 MPa briketleme basıncında çizelge 6.10’da verilen briketler üretilmiştir.

Çizelge 6.10: 187 MPa basınçta briketlenen farklı bileşimlerdeki briketlerin kırılma sağlamlığı test sonuçları.

Briket Bileşimi	Kırılma Sağlamlığı (kg/cm ²)
%85 SD +%5 ASÜ + %10AKÇ	155
%90 SD +%5 ASÜ + %5AKÇ	159
%70 SD +%5 ASÜ + %15AKÇ +%10 SL	300

Çizelge 6.10’da gösterilen karışımlar kullanılarak üretilen briketler, kırılma sağlamlığı değerleri açısından TS 12055’e göre birinci sınıf briketlerdir. Bağlayıcı olarak sülfite likörünün kullanılması kırılma sağlamlığı değerini yaklaşık 2 kat artırmıştır. Sülfite likörü kağıt endüstrisi atığı ve bağlayıcı özelliği yüksek olan bir maddedir. Elde edilen sonuçtan da görüldüğü üzere sülfite likörü kömür ve ayçekirdeği kabuğu çar karışımının briketlemesinde kullanılabilecek uygun bir bağlayıcıdır.

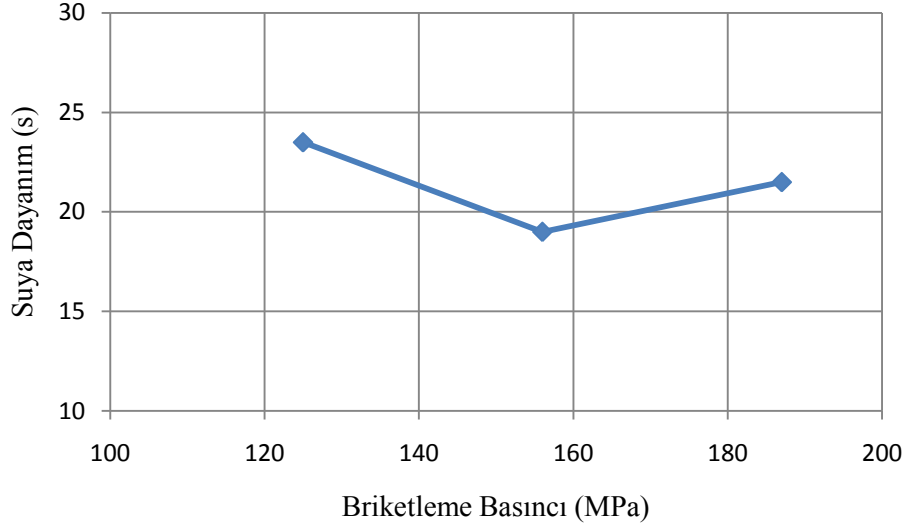
6.5.5 Briketleme basıncının suya dayanıma etkisi

Çizelge 6.11’de bileşimi %80 SD +%5 ASÜ + %15 AKÇ olan briketlerin briketleme basınçları ve bu basınçlardaki briketlerin suya dayanım süreleri verilmiştir. Briketlerin suya dayanımları oldukça düşüktür.

Çizelge 6.11: Farklı basınçlarda briketlenen briketlerin suya dayanım test sonuçları.

Briket Bileşimi	
%80 SD +%5 ASÜ + %15 AKÇ	
Briketleme Basıncı (MPa)	Suya Dayanım (s)
125	23,5
156	19
187	21,5

Şekil 6.8’ de suya dayanım testinden elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilmiştir. Briketlerin suya dayanım süresi dar bir aralıkta değişmektedir ve incelenen basınçlar altında suya dayanımın iyi olmadığı görülmektedir.



Şekil 6.8: Briketleme basıncının; bileşimi %80 SD + %5ASÜ + %15 AKÇ olan briketlerin suya dayanımına etkisi.

6.5.6 Briket bileşiminin suya dayanıma etkisi

Çizelge 6.12: 187 MPa basınçta briketlenen farklı bileşimlerdeki briketlerin suya dayanım test sonuçları.

Briket Bileşimi	Suya Dayanım (s)
%85 SD +%5 ASÜ + %10AKÇ	20
%90 SD +%5 ASÜ + %5AKÇ	19
%70 SD +%5 ASÜ + %15AKÇ +%10 SL	48

Çizelge 6.12’de verilen farklı bileşimlerdeki briketlerin suya dayanımları düşüktür. Bağlayıcı olarak sülfite likörünün kullanılması suya dayanım süresini yaklaşık olarak 2.5 kat arttırmıştır.

7. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Çalışmada kullanılan ayçekirdeği kabuğu, ayçekirdeği kabuğu çarı ve Soma Deniz kömürünün kısa analiz, elementel analiz ve ısı değer sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

- Bir biyokütle türü olan ayçekirdeği kabuğunun, uçucu madde içeriğinin fazla olduğu ve içerdiği mineral maddenin de kömür ile mukayese edildiğinde çok düşük olması nedeniyle, yakılması sonucunda oluşan kül miktarının da oldukça az olduğu görülmüştür. Düşük kaliteli bir linyit olan Soma-Deniz kömürünün yüksek kül içeriğine (% 38.34) sahip olması karakteristik bir Türk linyiti olması özelliğidir.
- Termal bir işlem olan karbonizasyonun ayçekirdeği kabuğuna uygulanması sonucunda nem ve uçucu madde uzaklaşması gerçekleştiği için elde edilen katı ürünün uçucu madde içeriği işlem görmemiş ayçekirdeği kabuğuna göre daha az, sabit karbon ve kül oranları ise daha yüksek olarak bulunmuştur.
- Soma Deniz kömürünün sabit karbon oranı oldukça düşüktür. Bu kömürün, sabit karbonu daha yüksek bir numuneyle (ayçekirdeği kabuğu çarı) karıştırılıp briketlenmesi; kömürün yanma özelliğini ve ısı değerini artıracaktır.
- Ayçekirdeği kabuğuna uygulanan karbonizasyon işlemi sonucunda elde edilen katı ürünün karbon içeriği, sıvı ürünün ise oksijen içeriği işlem görmemiş ayçekirdeği kabuğuna göre yüksek çıkmıştır. Bu durum biyokütlenin termal dönüşüm süreçlerinden biri olan karbonizasyondan beklenen sonucudur.
- Karbonizasyon işlemi, yapıdaki sabit karbon oranını arttırdığı, uçucu maddeyi ve ısı değerine katkısı az olan ya da hiç olmayan bileşenleri yapıdan uzaklaştırdığı için; ısı değerinde önemli bir artışa sebep olmaktadır. Bu nedenle ayçekirdeği kabuğu çarının ısı değerinin işlem görmemiş ayçekirdeği kabuğundan fazla çıktığı gözlemlenmiştir.

- Kül içeriği ayçekirdeği kabuğundan yüksek olan Soma Deniş kömürünün ısıl değeri ayçekirdeği kabuğunun ısıl değerinden düşüktür. Briketleme işleminde Soma Deniş kömürünün ısıl değerinden yaklaşık 2.5 kat daha fazla ısıl değere sahip olan  arın kullanılmasıyla yüksek ısıl değere sahip yakıt briketlerinin üretilmesinin mümkün olduğu görülmüştür.

Ayçekirdeği kabuğu, ayçekirdeği kabuğu  arı ve Soma Deniş kömürünün yanma analizleri aşağıda özetlenmiştir.

- Kuru hava ortamında artan ısıtma hızı ile ayçekirdeği kabuğu  arının yanma verimi ve yanmanın tamamladığı sıcaklık artmış; tutuşma sıcaklığı, yanma süresi ve maksimum yanma hızına ulaştığı sıcaklık düşmüştür.
- Ayçekirdeği kabuğu ve  arının aynı ısıtma hızında yakılması karşılaştırıldığında  arın daha yüksek sıcaklıklarda yanması,  arın briket üretiminde kullanılması açısından daha uygun olduğunun göstergesidir.

Briketleme  alışmaları aşağıda özetlenmiştir.

- Ayçekirdeği kabuğu  arı ile yapılan briketlerin, briketleme esnasında ya da ufak bir darbeyle dağılması,  arın tek başına briket üretiminde kullanılmasının uygun olmadığını göstermiştir. Soma Deniş kömürünün yakıt olarak veriminin arttırılması için briketlemede ayçekirdeği kabuğu  arının da kullanılması uygun bulunmuştur.
- Karbonizasyon sıvı ürününün değerlendirilmesi amacıyla bağlayıcı olarak sıvı ürünün kullanılması uygun görülmüştür.
- Briketleme basıncının üretilen briketlerin düşme sağlamlığı üzerindeki etkisi incelendiğinde, artan briketleme basıncı ile briketlerin düşme sağlamlığı artmış fakat briketlerin düşme sağlamlığı TS'ye uymamaktadır. Briketleme basıncı arttırılarak istenen düşme sağlamlığına sahip briketler üretilmesi olasıdır.
- Briket bileşiminin düşme sağlamlığı üzerindeki etkisi incelendiğinde kömür miktarının % 70-90 aralığında değişmesi halinde, briketlerin düşme sağlamlığının, ilave edilen  ar miktarını değiştirerek standartta belirtilen değere ulaşılamayacağını göstermektedir.

- Briketlerin mekanik dayanıklılığını arttırmak için kullanılan sülfite likörünün düşme sağlamlığını çok etkilemediği gözlemlenmiştir.
- Briketleme işlemi sırasında uygulanan basıncın üretilen briketlerin kırılma sağlamlığı üzerindeki etkisi incelendiğinde artan briketleme basıncıyla kırılma sağlamlığının azalma eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir.
- Briket bileşiminin kırılma sağlamlığı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla üretilen briketler TS 12055'e göre birinci sınıf briketlerdir.
- Sülfite likörünün bağlayıcı olarak kullanılmasıyla kırılma sağlamlığı değeri yaklaşık 2 kat artmıştır. Bu durumun sonucunda sülfite likörünün, kömür ve ayçekirdeği kabuğu çar karışımının briketlemede kullanılabilecek uygun bir bağlayıcı olduğu saptanmıştır.
- İncelenen basınçlar altında briketlerin suya dayanımının iyi olmadığı görülmüştür. Ayrıca üretilen farklı bileşimlerdeki briketlerin de suya dayanımları düşüktür.

KAYNAKLAR

- [1] **Karayığit, A.İ., Köksoy, M.**, 1998. Kömürün oluşumu ve sınıflandırılması. *Kömür özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkileri*, sayfa 59-65. Kural, O., İstanbul, Türkiye.
- [2] **Beker, Ü.G., Kural,O., Dağalp,M.**, 1998. Kömürün briketlenmesi. *Kömür özellikleri ,teknolojisi ve çevre ilişkileri*. Sayfa 453-459. Kural, O., İstanbul, Türkiye.
- [3] **Karayığit, A.İ.**, 1998. Kömür petrografisi. *Kömür özellikleri,teknolojisi ve çevre ilişkileri*. Sayfa 71-81. Kural, O., İstanbul , Türkiye.
- [4] **Özpeker,I.**, 1988. Kömürün oluşumu petrografisi ve sınıflandırılması. *Kömür kimyası ve teknolojisi*, sayfa 7-35. Kural, O., İstanbul, Türkiye.
- [5] **Kural, O.**, 1988. Kömürleri briketlenmesi. *Kömür kimyası ve teknolojisi*. Sayfa 290-291. Kural, O., İstanbul, Türkiye.
- [6] **Ersoy Meriçboyu, A., Gürbüz Beker, Ü., Küçükbayrak, S.** 1998. Kömürün kullanımını belirleyen önemli özellikleri. *Kömür özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkileri*. Sayfa 149-154. Kural, O., İstanbul, Türkiye.
- [7] **Pişkin, S.**, 1988. Kömürün fiziksel ve kimyasal özellikleri. *Kömür kimyası ve teknolojisi*. Sayfa 59-65. Kural, O., İstanbul, Türkiye.
- [8] **Türe, S.**, 2001. Biyokütle Enerjisi, Tübitak matbaası, (sayfa 2-6), Ankara, Türkiye.
- [9] **Klass, D.L.**, 1998. *Biomass for renewable energy, fuels and chemicals*, Academic Press, London, İngiltere.
- [10] **Strezov, V., Evans, T.J., Nelson, P.F.**, 2006. *Biomass and bioenergy new research* (sayfa 91-110). Nova science publishers, New York., U.S
- [11] **McKendry, P.**, 2002. *Energy production from biomass (part 1) overview of biomass*, Bioresource Technology (83) 27-46
- [12] **Demirbaş, A.**, 2001. *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*, Energy conversion and management (42) 1357-1378.
- [13] **Rosillo-Calle, F., Bajay, V.S., Rothman H.**, 2000. *Industrial Uses of Biomass*, pp.1-2, Taylor & Francis Inc., New York.
- [14] **McKendry, P.**, 2002. *Energy production from biomass (part 2) conversion technologies*, Bioresource Technology (83) 47-54
- [15] **Url-1** < <http://www.ttae.gov.tr/makaleler/aycycalcinkaya.htm>>, alındığı tarih 23.08.10

- [16] **Url-2** < <http://www.ttae.gov.tr/makaleler/ayckabuk.htm>>, alındığı tarih 23.08.2010
- [17] **Clark, J. H.**, 2008. *Introduction chemicals from biomass*, Green Chemistry Centre, University of York, John Wiley & Sons, UK
- [18] **Loo, S., Koppejan, J.**, 2008. *The Handbook of biomass combustion and co-firing*, London, (Sayfa 7-11), UK.
- [19] **White, L.G.**, 1981. *Biomass as Fuel*, Academic Press, London, UK.
- [20] **Goldstein, I.S.**, 1983. *Organic Chemicals from Biomass*, CRC Press. Inc., Second Printing, Florida.
- [21] **Özçimen, D.**, 2007. *Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi*, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [22] **Kaliyan, N., Morey, R.V.**, 2009. *Factors affecting strength and durability of densified biomass products*, Biomass and Bioenergy (33) 337-359
- [23] **Kaliyan, N., Morey, R.V.**, 2008. *Densification of biomass*, Verlag.
- [24] **Gönen, S. Ö.**, 2010. *Kömür- biyokütle karışımlarının briketlenmesi* (Briquetting of coal- biomass blends), Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [25] **Lindley, J. A., Vossoughi, M.** 1989. *Physical properties of biomass briquettes*. Transactions of the ASAE, 32(2), 361–6. (referans 22’den alınma).
- [26] **Fasina, O.O., S. Sokhansanj.** 1996. *Storage and handling characteristics of alfalfa pellets*. Powder Handling and Processing 8 (4): 361-365 (referans 23’ten alınma).
- [27] **Tabil, L.G., Jr.** 1996. *Binding and pelleting characteristics of alfalfa*. Ph. D. Diss. Saskatoon, Saskatchewan, CA: University of Saskatchewan, Department of Agricultural and Bioresource Engineering. (referans 17’den alınma).
- [28] **Bradfield, J., Levi, M. P.** 1984. *Effect of species and wood to bark ratio on pelleting of southern woods*. Forest Products Journal, 34(1), 61–3. (referans 23 ’ten alınma).
- [29] **Smith, I.E., S. D. Probert, R.E. Stokes, R.J. Hansford.** 1997. *The briquetting of wheat straw*. J. Agric.Eng.Res. 22(2): 105-111 (referans 23’ten alınma).
- [30] **Li, Y., Liu, H.** 2000. *High-pressure densification of wood residues to form an upgraded fuel*. Biomass and Bioenergy, 19(3), 177–86.
- [31] **Sing, D., M.M. Kashyap.** 1985. *Mechanical and combustion characteristics of paddy husk briquettes*. Agric. Wastes 13(3): 189-196 (referans 23 ’ten alınma).
- [32] **Shrivastava, M., Shrivastava, P., Khankari, K. K.** 1989. *Densification characteristics of rice husk under cold and hot compression*. In V. A. Dodd, & P. M. Grace (Eds.), Agricultural Engineering: Proceedings of the 11th International Congress on Agricultural Engineering, Dublin: pp. 2441–3, Rotterdam: A. A. Balkema Pub. (referans 23 ’ten alınma).

- [33]Zho, S., Zhang, X. 2007. *Prospect of briquetting biomass fuel by forest residues in Tibet*. Korean Journal of Chemical Engineering, 24(1), 170–4.
- [34] Lewis, F.M., Ablow, C.M., 1976 *Pyrolysis of biomass in “ Capturing the sun through bioconversion” 34, Washington center for metropolitan studies, Washington D.C., US (referans 34’ten alınma)*.
- [35] Payne JD. 1978 *Improving quality of pellet feeds*. Milling Feed and Fertilizer, 162:34–41 (referans 22’den alınma).
- [36] Lu, G. Q., Kim, H. J., Naruse, I., Ohtake, K., Kamide, M. 1997. *Influence of coal type and briquetting conditions on combustion rate of biobriquette*. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 23(6), 954–61.
- [37] Altun, N. E., Hiçyılmaz, C., Bağcı, A. S. 2006. *Computation of instantaneous fuel consumption for the determination of combustion efficiency with special reference to coal briquette size*. Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 28(5), 399–411.
- [38] Richards, S. R. 1990. *Physical testing of fuel briquettes*. Fuel Processing Technology, 25(2), 89–100. (referans 23 ‘ten alınma).
- [39] Demirbaş, A., 2001. *Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products*, Energy Conversion and Management, 42, 1229-1238.
- [40] Katyal, S., 2003. *Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics*, Renewable Energy, 28, 713–725.
- [41]Maiti, S., Dey, S., Purakayastha, S., Ghosh, B., 2006. *Physical and thermochemical characterization of rice husk char as a potential biomass energy source*. Bioresource Technology 97, 2065–2070.
- [42] Demirbas, A. 1999. *Properties of charcoal derived from hazelnut shell and the production of briquettes using pyrolytic oil*. Energy 24 ,141–150.
- [43] Teixeira, S.R., Pena, A.F.V, Miguel, A.G., 2010. *Briquetting of charcoal from sugar-cane bagasse fly ash (scbfa) as an alternative fuel*. Waste Management 804-807.
- [44] Amaya, A., Medero, N., Tancredi, N., Silva, H., Deiana, C., 2007. *Activated carbon briquettes from biomass materials*. Bioresource Technology 98, 1635–1641.
- [45] Debdoubi, A., El Amarti, A., Colacio, E., 2005 *Production of fuel briquettes from esparto partially pyrolyzed*. Energy Conversion and Management 46 ,1877–1884.
- [46] Blesa, M.J., Fierro, V., Miranda J.L., Moliner, R., Palacios, J.M., 2001 *Effect of the pyrolysis process on the physicochemical and mechanical properties of smokeless fuel briquettes*. Fuel Processing Technology 74, 1–17.
- [47] Blesa, M.J., Miranda J.L., Moliner, R., Izquierdo, M.T., Palacios, J.M., 2003 *Low-temperature co-pyrolysis of a low-rank coal and biomass to prepare smokeless fuel briquettes*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (70) 665-677.

- [48] Blesa , M.J. , Miranda J.L., Izquierdo, M.T., Moliner, R., 2003. *Curing temperature effect on mechanical strength of smokeless fuel briquettes prepared with molasses*. Fuel (82) 943–947.
- [49] Yaman , S., Şahan, M., Haykırı-Açma, H., Şeşen , K., Küçükbayrak, S., 2000. *Production of fuel briquettes from olive refuse and paper mill waste*, Fuel Processing Technology (68) 23-31.
- [50] Blesa, M.J., Miranda, J.L., Izquierdo, M.T., Moliner , R. 2003. *Curing time effect on mechanical strength of smokeless fuel briquettes* Fuel Processing Technology (80) 155-167.
- [51] Zeng, X., Ma, Y., Ma, L., 2007 Utilization of straw in biomass energy in China. Renewable and Sustainable Energy Reviews (11): 976-987.
- [52] Tabares, J. L. M., Ortiz, L., Granada, E. ve Viar, F. P. 2000. *Feasibility study of energy use for densificated lignocellulosic material (briquettes)*. Fuel (79): 1229–37.
- [53] Demirbaş, A. ve Şahin, A. 1998. *Evaluation of biomass residue 1. Briquetting waste paper and wheat straw mixtures*. Fuel Processing Technology (55): 175–83.
- [54] Blesa, M. J., Miranda, J. L., Moliner, R. ve Izquierdo, M. T. 2003. *Curing temperature effect on smokeless fuel briquettes prepared with molasses and H₃PO₄*. Fuel (82): 1669–73.
- [55] Yaman, S., Şahan, M., Haykırı-Açma, H., Şeşen, K. ve Küçükbayrak, S. 2001. *Fuel briquettes from biomass–lignite blends*. Fuel Processing Technology (72): 1–8.
- [56] Turan, A.Z., 2009. *Linyit biyokütle karışımlarının oksijen ortamında yakılması*, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul ,Türkiye.
- [57] ASTM–D 5373–08. 2009, Test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in laboratory samples of coal, In *Annual Book of ASTM Standards* (Vol. 05.06), West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
- [58] ASTM–D 4239–08. 2009, Test methods for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion methods, In *Annual Book of ASTM Standards* (Vol. 05.06), West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
- [59] ASTM–D 5865–07A. 2009, Test method for gross calorific value of coal and coke, In *Annual Book of ASTM Standards* (Vol. 05.06), West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
- [60] ASTM–D 5142–09. 2009, Test methods for proximate analysis of the analysis sample of coal and coke by instrumental procedures, In *Annual Book of ASTM Standards* (Vol. 05.06), West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
- [61] TS 12055, 1996, *Kömür briketi–Ev ve benzeri yerleri ısıtmada kullanılan* [Coal briquette–For domestic purposes], Turkish Standards Institute, Ankara.

- [62] **Kandiyoti, R., Herod, A., Bartle, K.**, 2006. *Solid fuels and heavy hydrocarbon liquids; thermal characterization and analysis*, Elsevier.
- [63] **Miller, B.G., Tillman, D.A.**, 2008. *Combustion engineering issues for solid fuel systems*, Elsevier.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Fulya ULU

Doğum Yeri ve Tarihi: Trabzon - 07.01.1985

Adres: Yenilevent/ İSTANBUL

Lisans: Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği