İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

MELEZ KAVAĞIN KARBONİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Petrol ve Doğal Gaz Müh. Mustafa Hakan ÖZYURTKAN

301041022

Anabilim Dalı: YENİLENEBİLİR ENERJİ

Programı: ENERJİ BİLİMİ VE TEKNOLOJİLERİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU

Jüriler : Prof Dr. Melek TÜTER (İ.T.Ü.)

Yrd. Doç.Dr. Sevilay HACIYAKUPOĞLU (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, farklı karbonizasyon koşullarının katı ürün verimi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla enerji bitkilerinden olan " Melez Kavak" ın karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmam esnasında gerek literatür gerekse laboratuar çalışmalarım sırasında yardımını, zamanını ve ilgisini esirgemeyen ve destek olan değerli hocam Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, gösterdiği özveri ve bulunduğu yardımlarla çalışmamın ilerlemesinde bana yardımcı olan Araş. Gör. Didem ÖZÇİMEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca benden hiçbir desteği esirgemeyen aileme de teşekkür ederim.

HAZİRAN 2006 Mustafa Hakan ÖZYURTKAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **vi**

TABLO LİSTESİ **vii**

ŞEKİL LİSTESİ **viii**

ÖZET **ix**

SUMMARY **x**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. BİYOKÜTLE ENERJİSİ **6**

2.1. Biyokütle Türleri 9

2.1.1. Karasal Biyokütle Türleri 9

2.1.1.1. Orman Biyokütleleri 9

2.1.1.2. Çimenler 11

2.1.1.3. Enerji Bitkileri 12

2.1.1.4. Diğer Ekinler 16

2.1.2. Suda Yaşayan Biyokütle Türleri 17

2.1.2.1. Algler ve Su Bitkileri 17

2.1.3. Atık Biyokütle Türleri 18

2.1.3.1. Şehir Atıkları 18

2.1.3.2. Kanalizasyon Atığı 19

2.1.3.3. Katı Şehir Atıkları 20

3. BİYOKÜTLEDEN ENERJİ ÜRETİMİ **21**
3.1. Fiziksel Dönüşüm Süreçleri 21
3.1.1. Su Giderme ve Kurutma 21
3.1.2. Boyut Küçültme 23
3.1.3. Yoğunluk Arttırma 25
3.1.4. Ayırma 25
3.2. Kimyasal Dönüşüm Süreçleri 26
3.2.1. Doğrudan Yakma 26
3.2.2. Karbonizasyon ve Piroliz 28
3.2.2.1. Yavaş Piroliz 31
3.2.2.2. Hızlı Piroliz 31
3.2.2.3. Karbonizasyon ve Pirolizi Etkileyen Faktörler 32
3.2.3. Gazlaştırma 35
3.2.3.1. Hava veya Oksijen ile Gazlaştırma 35
3.2.3.2. Su veya Su Buharı İçeren Gazlaştırma Süreçleri 39
3.2.3.3. Hidrojen ile Gazlaştırma 40
3.2.4. Sıvılaştırma 41
3.3. Biyolojik Dönüşüm Süreçleri 42
3.3.1. Anaerobik Bozundurma ile Biyogaz Üretimi 42
3.3.2. Anaerobik Bozundurma ile Etanol Üretimi 44
3.3.3. Anaerobik Bozundurma ile Hidrojen Üretimi 45

4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ **48**
4.1. Biyokütle Numunesine Uygulanan Analizler 48
4.2. Biyokütle Numunesinin Karbonizasyonu 49
4.2.1. Termogravimetrik Analiz Sisteminin Tanıtılması 50
4.2.1.1. TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deneyleri 51
4.2.2. Boru Fırın Karbonizasyon Sisteminin Tanıtılması 52
4.2.2.1. Boru Fırın Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deneyleri 52
4.3. Civa Porozimetre ile Gözeneklilik Ölçümü 52

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ **54**
5.1. TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi 56
5.2. Karbonizasyon Isıtma Hızının Katı Ürün Verimine Etkisi 59

5.3. Karbonizasyon Gaz Atmosferinin Katı Ürün Verimine Etkisi 60
5.4. Tanecik Boyutunun Katı Ürün Verimine Etkisi 60
5.5. Boru Fırın Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi 61
5.6. Karbonizasyon Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirmesi 65

6. SONUÇLAR 69

KAYNAKLAR 71

ÖZGEÇMİŞ 76

KISALTMALAR

GSMH : Gayri Safi Milli Hasıla

MTEP : Milyon Ton Eşdeğer Petrol

KEP : Kilo Petrol Eşdeğeri

TBEA : Toplam Birincil Enerji Arzı

OECD : Organisation for Economic Co-Operation and Development

SRWC : Kısa Rotasyon Ormancılığı

FCC : Fluid Catalytic Cracking

ZSM-5 : Zeolite-based Heterogeneous Catalysts

LBL : Biyokütle-Su Bulamaçları Prosesi

PERC : Biyokütle-geri Dönüşüm Bulamaçları Prosesi

ALA : 5-Amino Valinik Asit

PHB : Poly-Hydroxybutarate

PHA : Poly-Hydroxyalkanoate

ASTM : American Society for Testing Materials

TGA : Termogravimetrik Analiz Cihazı

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Dünya Fosil yakıt Rezervleri……... 1
Tablo 1.2. Türkiye'nin Genel Enerji Arzı……. 2
Tablo 1.3. Türkiye'nin Birincil Enerji Üretimi…… 3
Tablo 1.4. Türkiye'nin Enerji İthalatı……... 4
Tablo 2.1. Türkiye'deki Seçilmiş Orman Ürünlerinin Miktarı……. 11
Tablo 3.1. Kimyasal Dönüşüm Süreçleri ve Elde Edilen Ürünler…… 26
Tablo 3.2. Karbonizasyon Katı Ürünü Kullanım Alanları……... 29
Tablo 3.3. Biyokütle Karbonizasyonu ve Pirolizini Etkileyen Değişkenler……. 32
Tablo 3.4. Çeşitli Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyonu ile Elde Edilen Katı, Sıvı, Gaz ve Katran Verimleri…… 34
Tablo 3.5. Entegra Hidrogazlaştırma Proseslerinin Birinci Kademesinden Elde Edilen Gazların Bileşimi ve Verimi…… 40
Tablo 3.6. Etanol, Benzin ve Dizel Yakıtın Fiziksel Özellikleri…….. 45
Tablo 4.1. Biyokütle Numunesinin Kısa Analiz Sonuçları ve Üst Isıl Değeri……. 49
Tablo 5.1. Melez Kavağın TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçları……. 59
Tablo 5.2. Melez Kavağın Boru Fırında Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçları…….. 61
Tablo 5.3. Farklı Koşullarda Karboniza Edilmiş Melez Kavak Numunelerinin Kısa Analiz Sonuçları ve Üst Isıl Değerleri…… 62
Tablo 5.4. Orijinal ve Karbonize Edilmiş Numunelerin Fiziksel Özellikleri…….. 64
Tablo 5.5. TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyonda Etkileri Araştırılan Parametreler ve Seçilen Seviyeleri…….. 65
Tablo 5.6. Melez Kavağın TGA Sisteminde Karbonizasyon Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimi ile Tasarım Matrisi……. 66
Tablo 5.7. TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyonda Etkileri Araştırılan Parametreler ve Seçilen Seviyeleri……. 67
Tablo 5.8. Melez Kavağın Boru Fırın Sisteminde Karbonizasyon Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimi ile Tasarım Matrisi……. 68

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Biyokütle Enerji Teknolojisinin Temel Özellikleri…….. 7
Şekil 3.1. Üç Bölgeli Şaftlı Reaktör Fırında Sentez Gazı Üretimi……... 37
Şekil 3.2. Standat Gazlaştırma İşlemi……... 38
Şekil 3.3. Lacotte Sistemi……. 39
Şekil 4.1. Termogravimetrik Analiz Cihazı……..…… 50
Şekil 4.2. TGA Cihazının Kesiti…….. 51
Şekil 4.3. Boru Fırın Cihazı…….. 52
Şekil 4.4. Gözeneklilik Ölçümünün Yapıldığı Civa Porozimetresi…….. 54
Şekil 5.1. Tane Boyutu 0,250-0,355 mm Olan Melez Kavak Numunesinin Statik Atmosferdeki TG Eğrileri…….. 56
Şekil 5.2. Tane Boyutu 0,250-0,355 mm Olan Melez Kavak Numunesinin Dinamik Atmosferdeki TG Eğrileri……. 57
Şekil 5.3. Tane Boyutu 1,0 – 1,4 mm Olan Melez Kavak Numunesinin Statik Atmosferdeki TG Eğrileri…… 57
Şekil 5.4. Tane Boyutu 1,0 – 1,4 mm Olan Melez Kavak Numunesinin Dinamik Atmosferdeki TG Eğrileri……. 58

MELEZ KAVAĞIN KARBONİZASYONU

ÖZET

Dünyanın enerji ihtiyacı özellikle son yüzyıldaki teknolojik gelişmelere bağlı olarak sürekli büyümektedir. Fosil enerji kaynaklarının sınırlı ve tükenecek olması nedeni ile alternatif enerji kaynaklarının kullanımı gündeme gelmiştir. Bu kaynaklar arasında en büyük potansiyel olarak yenilenebilir enerji kaynakları karşımıza çıkmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, güneş, rüzgâr, hidrolik, jeotermal, dalga ve biyokütle olarak sınıflandırılabilir.

Biyokütle enerjisi bu kaynaklar arasında oldukça büyük bir potansiyele sahiptir ve bu potansiyel, bugünkü küresel ticari enerji kullanımının 10 katı ve besin enerjisi üretiminin 200 katına eşdeğerdir. 1973'te yaşanan petrol kriziyle yükselen petrol fiyatları nedeniyle biyokütle enerjisi üzerine pek çok araştırma yapılmıştır. Ancak zamanla petrol fiyatlarının düşmesiyle birlikte bu çalışmalar rafa kaldırılmıştır. Biyokütle enerjisi, günümüzde gerek yükselen petrol fiyatları gerekse fosil yakıt rezervlerinin azalmasıyla tekrar önem kazanan bir enerji kaynağı haline gelmiştir. Biyokütle enerjisi güneşten kaynaklanan ve depolanması zor olan yüksek miktardaki enerjiyi bünyesinde tutabildiği için yüksek bir potansiyele sahiptir.

Biyokütle dönüşüm teknolojileri; fiziksel, termokimyasal ve biyokimyasal dönüşüm süreçleri olmak üzere üç temel sınıfa ayrılırlar. Fiziksel süreçler su giderme, kurutma, yoğunluk arttırma ve ayırmadır. Termokimyasal süreçler doğrudan yakma, gazlaştırma, piroliz ve karbonizasyon ve sıvılaştırmadır. Biyokimyasal dönüşüm süreçlerinin ana ürünleri ise biyogaz, hidrojen ve etanoldur.

Biokütlenin havasız veya herhangi bir reaktanın olmadığı ortamda termal bozunmaya uğratılması sonucu katı, sıvı ve gaz yakıtlar üretilebilir. Termal bozundurma, katı ürün verimi maksimum olacak şekilde gerçekleştirilirse karbonizasyon adını alır. Karbonizasyonun ana ürünü "char" olarak adlandırılan, karbon içeriği yüksek katıdır. Karbonizasyon katı ürünü, yakıt olarak, metalürjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, farklı karbonizasyon koşullarının katı ürün verimi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla enerji bitkilerinden olan Melez Kavak'ın karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Etkileri araştırılan parametreler: ısıtma hızı (5 ve 20 K/dak), tanecik boyutu (0.250-0.355, 1-1.4 mm) ve azot gazı debisi (0, 40 ve 300 cc/dak)'dır. Tüm deneyler 723 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon deneyleri, ısı ve kütle transfer etkilerinin farklılıklarının gözlemlenmesi için iki farklı sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu sistemler termogravimetrik analiz sistemi (TGA) ve Boru Fırın sistemidir.

Biyokütle numunelerinin TGA ve boru fırın sisteminde karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi artan ısıtma hızı ile azalmış, numunenin tanecik boyutunun artmasıyla ise artmıştır. Statik ve dinamik koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün verimleri karşılaştırıldığında; biyokütle numunesinin dinamik koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün veriminin daha düşük olduğu belirlenmiştir.

CARBONIZATION OF HYBRID POPLAR

SUMMARY

The world energy demand is increasing till the late of the last century depending on the technological development. There are many searches on the alternative energy sources because the fossil fuels, primary energy source, is said to be run out in a short period of time. The renewable energy sources have more potential in all these alternative sources. The renewable energy sources are solar, wind, hydraulic, geothermal, wave and biomass.

The biomass energy has more potential in these renewable sources. This potential is about 10 times the global commercial energy use and 200 times food energy consumption. The petroleum crisis on 1973 made the fuel price get very high. As a result of this, a lot of research projects had been done on the biomass energy. However, time by time, the petroleum prices got lower and that made the research cases closed. In our days, the closed research cases are getting to have importance again due to the high petroleum prices and the decrease on the fossil fuel reserves. Biomass energy has high potential caused by containing high amount of energy coming from the sun which can not be stored in any other ways.

Biomass transformation technologies are classified in three major processes; physical, termochemical and biochemical processes. Physical processes are drying, extraction and separation. Thermochemical processes are direct combustion, gasification, pyrolysis and liquefaction. The major products of biological conversion processes are biogas, hydrogen and ethanol.

The products of the pyrolysis in a condition where there exist no air or no reactant can be solid, liquid and gaseous. If the process is realized in a condition where the char yield is maximized then the process is called carbonization. The main product of the carbonization is char which has high content of carbon. The solid yield of the carbonization is used as a fuel in the metallurgy field and in chemical industry.

In this study, carbonization process has been conducted on the sample of hybrid poplar to determine the effects of carbonization heating rate, particle size and sweep gas flow rate on the solid product yields. Particular variables investigated were heating rate (5 and 20 K/dak.), particle size (0.250-0.355 and 1-1.4 mm) and nitrogen gas flow rate (0, 40 and 300 cc/min). All experiments were performed at a temperature of 723 K. The carbonization process is carried out in two different systems namely Thermogravimetric Analysis (TGA) system and Tubular Furnace to compare the mass and heat transfer effects.

The char yield, obtained as a result of the carbonization of biomass samples in TGA and tubular furnace systems, decreased with increasing heat rate and increased with the particle size. When the char yield obtained from carbonization performed in TGA and tubular furnace systems under static and dynamic conditions were compared; it was determined that the char yield attained from carbonization of the biomass samples under dynamic conditions is lower.

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji, insanlığın ilk zamanlarından beri varlığını, gelişmesini ve ilerlemesini sürdürmesini sağlayan, ülkelerin, devletlerin politikalarının üstüne kurulduğu, bir bölgenin ekonomisini, kalkınmasını etkileyen en önemli olgudur. Dünyanın nüfusu arttıkça enerji ihtiyacı da buna paralel olarak artmaktadır. Birkaç yüzyıldan beri süre gelen fosil yakıt kaynakların kullanımındaki artış bu kaynakların tükenmesini de hızlandırmıştır. Dünya üzerindeki fosil yakıtların rezerv miktarları Tablo 1'de verilmiştir [1].

Tablo 1.1. Dünya Fosil Yakıt Rezervleri[1]

Bölge	Petrol (milyar varil)	Doğal gaz (trilyon m^3)	Antrasit ve bitümlü kömür (milyar ton)	Bitümlü Linyit (milyar ton)
Kuzey Amerika	61	7.32	115,669	138,763
Orta ve Güney Amerika	101.2	7.1	7,701	12,192
Avrupa ve Avrasya	139.2	64.02	112,256	174,839
Orta Doğu	733.9	72.83	50,582	174
Afrika	112.2	14.06		
Asya Pasifik	41.1	14.21	192,564	104,325
Toplam	1,188.6	179.54	478,772	430,293

Fosil yakıt rezerv miktarlarının kâğıt üzerinde çok büyük rakamlar olarak gözükmesine rağmen 1800'lerin ortalarından beri gelişmekte olan sanayi ve enerji ihtiyacı ile bu rezervlerin tamamına yakının 21. yüzyıl sonlarına doğru tükenebileceği düşünülmektedir.

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

GSMH artışıyla birlikte, toplam birincil enerji arzı (TBEA) 1973-2000 arasında yılda %4.4 artarak (Avrupa ortalaması %0.8), 1990'da 53 MTEP'den (milyon ton petrol eşdeğeri), 2001'de 76 MTEP'e ulaşmıştır. 2001 yılındaki talebin en büyük kısmını, 30.9 MTEP ve %40.7 payla petrol karşılamış; 1970'e kadar var olmayan doğal gaz 2001 yılında, 14.87 MTEP ile %19.6 oranına ulaşmıştır. Talebin kalan %15.7'lik kısmı linyit, %9.3'ü taşkömürü, %8.2'si ticari olmayan ve %3.8'i diğer yakıtlardan, %2.7'si de hidroelektrik kaynaklardan karşılanmıştır (Tablo 2). Nüfus artışı ve ekonomik büyüme eğilimleri göz önünde bulundurulduğunda, TBEA'nın 2010'da 154 MTEP'e ulaşması beklenmektedir [2].

Tablo 1.2. Türkiye'nin Genel Enerji Arzı (MTEP) [2]

	1990	**Pay %**	**2000**	**Pay %**	**2001**	**Pay %**
Petrol	23,901	45.1	32,297	39.7	30,936	40.7
Linyit	9,765	18.4	13,219	16.3	11,929	15.7
Taşkömürü	6,150	11.6	9,983	12.3	7,060	9.3
Doğalgaz	3,110	5.9	13,729	16.9	14,868	19.6
Hidrolik güç	1,991	3.8	2,656	3.3	2,065	2.7
Ticari olmayan	7,208	13.6	6,457	7.9	6,211	8.2
Diğer	0,862	1.6	2,910	3.6	2,883	3.8
Toplam	52,987	100	81,252	100	75,952	100

Kişi başına enerji tüketimi 1990'da 945 KEP'den, 2000'de 1,199 KEP'e yükselmiştir. Türkiye bu durumuyla, dünya nüfusunda %1.1'lik, enerji tüketiminde ise %0.86'lık bir paya sahiptir. Dolayısıyla kişi başına dünya ortalamasının dörtte üçü kadar (54 GJ) enerji tüketmekte ve bu açıdan AB üyeleri, hatta daha geniş kapsamda Avrupa ülkeleri ve OECD üyeleri arasında sonuncu sırada bulunmaktadır [2].

Türkiye' de enerji üretimi 1990'da 25.48 MTEP düzeyinde iken, 2001 yılında 25.17 MTEP olarak gerçekleşmiştir. Petrol ve doğal gaz üretimi nispeten az olup, esas yerli enerji kaynağını, çoğu linyit olmak üzere, kömür oluşturmuştur. Linyit üretimi 1980'lerin başlarında artarak, 1999 yılında 12.24 MTEP (65 Mt) ile en yüksek seviyesine ulaştıktan sonra, 2001 yılında 11.61 MTEP'e (59.5 Mt) gerilemiştir. Mevcut öngörüler linyit üretiminin artık bir dengeye ulaştığı yönündedir. Taşkömüründe ise, 1990'da 2.7 milyon ton olan üretim, 2001'de 2.4 milyon tona gerilemiştir. 2001 yılındaki birincil enerji üretiminin %51.1'i kömürden, %11.7'si petrol ve doğal gazdan, %8.2'si hidrolik enerjiden, %24.7'si de ticari olmayan kaynaklardan sağlanmıştır(Tablo 1.3). 2001'de, hidroelektrik hariç yenilenebilir enerji üretimi 7.27 MTEP'i bulmuştur. Bunun esas kısmı olan 4.88 MTEP'i odun, 1.33 MTEP' i hayvan ve bitki artıkları, 0.76 MTEP'i jeotermal, kalan 0.29 MTEP'i de güneş enerjisi oluşturmuştur [2].

Tablo 1.3. Türkiye Birincil Enerji Üretimi (MTEP) [2]

	1990	**Pay %**	**2000**	**Pay %**	**2001**	**Pay %**
Petrol	3,902	15.3	2,887	10.8	2,679	10.6
Linyit	9,524	37.4	12,128	45.2	11,611	46.1
Taşkömürü	2,080	8.2	1,159	4.3	1,255	5.0
Doğalgaz	0,193	0.8	0,582	2.2	0,284	1.1
Hidrolik güç	1,991	7.8	2,656	9.9	2,065	8.2
Ticari olmayan	7,208	28.3	6,457	24.0	6,211	24.7
Diğer	0,580	2.3	0,986	3.7	1,069	4.2
Toplam	25,478	100.0	26,855	100.0	25,174	100.0

Ekonomi hızla büyürken enerji üretiminin dengeye varması, enerji ithalatının hızla artmasına yol açmıştır. Net enerji ithalatı 1973-95 arasında yılda yaklaşık %7, 1990-2000 arasında da %6 artmış; 1990'da 30.94 MTEP iken, 2000'de 56.28 MTEP'e ulaşmıştır. İthalat 1973'te TBEA'nın %36'sını oluştururken, 1990'da %57.6'sını, 2000'de ise %68.11'ini oluşturmuştur. Daha önceki öngörüler, linyit üretimini artırmak suretiyle bu oranı koruyabilmek yönünde iken, son 20 yıldaki siyasi iradelerin izlediği doğal gaz ağırlıklı enerji politikalarının linyite yönelik yatırımları frenlemesi sonucu, bu üretimin geçen on yılda kararlı bir seyre ulaşmış olması nedeniyle, ileriye yönelik üretim tahminleri de geri çekilmiştir. Enerji ithalatının bileşimine bakıldığında, 2000 yılında; ham petrol ve petrol ürünleri ithalatı 33.22 MTEP ile toplam enerji ithalatının %59.1'ini, doğal gaz 13.49 MTEP ile %24'ünü, kömür ve kömür ürünleri ithalatı 9.25 MTEP ile %16.4'ünü ve elektrik 0.33 MTEP ile %0.6'sını oluşturmuştur (Tablo 1.4) [2].

Tablo 1.4. Türkiye Enerji İthalatı (MTEP) [2]

	1990	**Pay %**	**2000**	**Pay %**	**2001**	**Pay %**
Petrol	23,399	75.6	32,001	56.9	30,680	58.2
Doğalgaz	2,964	9.6	13,487	24.0	14,895	28.3
Kömür	4,208	13.6	8,744	15.5	5,377	10.2
Kok	0	0.0	0,506	0.9	0,366	0.7
Petrokok	0,350	1.1	1,216	2.2	0,989	1.9
Elektrik	0,015	0.0	0,326	0.6	0,394	0.7
Toplam	30,936	100.0	56,280	100.0	52,701	100.0

Türkiye, enerji kaynakları açısından net ithalatçı bir ülkedir. 2000 yılı itibariyle yılda tükettiği yaklaşık 80 milyon ton kömürün %85'ini kendi üretirken, 31 milyon ton ham petrolün %91'ini, 15,1 milyar metreküp doğal gazın %96'sını ithal etmiştir. Tükettiği 128 TWh'lık elektriğin 3 TWh'ını Bulgaristan ve Gürcistan gibi komşularından sağlamıştır [2].

Gerek Dünya'da gerekse ülkemizde şu anda olduğundan çok daha büyük enerji açıkları önümüzdeki yıllarda meydana gelecektir. Bu yüzden yeni enerji kaynakları için araştırmalar 20. yüzyılın sonlarında hız kazanmıştır. Artan enerji talebini

karşılamak amacıyla biyokütle enerjisinin kullanımı önemli bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ana bileşenleri karbo-hidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler "Biyokütle Enerji Kaynağı"; bu kaynaklardan üretilen enerji ise "Biyokütle Enerjisi" olarak tanımlanmaktadır. Bitkisel biyokütle; yeşil bitkilerin, güneş enerjisini fotosentez ile doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşmaktadır. Diğer biyokütle kaynakları ise bitkisel biyokütleden türetilmektedir [3].

1800'lü yılların ortaları gibi yakın bir zamana kadar, Dünyadaki enerji ve yakıt gereksinimlerinin büyük bölümünü karşılamış olan biyokütle, sanayileşmiş ülkelerde, başlangıçta yavaş daha sonra ise hızlı bir şekilde yerini fosil yakıtlara terk etmeye başlamıştır. Fakat 1970'li yıllarda yaşanan petrol krizi sonrasında birçok hükümet tarafından biyokütlenin öneminin farkına varılmış; ithal edilen petrolden kaynaklanan bütçe açığının ödemeler dengesindeki olumsuzluklarının, yerli kaynaklara yönelerek ithal petrol tüketiminin azaltılması ile giderilebileceği anlaşılmıştır.

Farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik dönüşüm süreçleri ile biyokütle sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülmektedir. Bu ürünler hem enerji kaynağı olarak hem de çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, bir enerji bitkisi olan melez kavağın farklı koşullarda karbonizasyonu gerçekleştirilerek karbonizasyon koşullarının katı ürün verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla yapılan teorik çalışmada; biyokütle enerjisi ve biyokütle dönüşüm teknolojileri konusunda yapılan literatür çalışması derlenmiş; deneysel çalışmada ise, melez kavağın farklı sistemlerde ve koşullardaki karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. BİYOKÜTLE ENERJİSİ

Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan, bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağıdır. Bu kaynaklardan üretilen enerjiye 'Biyokütle Enerjisi' denilmektedir. Bitkilerin fotosentezi sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli şekillerde kullanılabilen bu enerjinin kaynağı güneştir. Güneş enerjisinin biyokütle şeklinde depolanmış enerjiye dönüşümü canlıların yaşamı için büyük önem teşkil etmektedir. Fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan organik maddeler sentezlenirken tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijen de atmosfere verilir. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu açığa çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşumu sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütle kaynaklarından enerji elde edilmesi sırasında çevre çeşitli kirleticiler ve CO_2 yayınımı açısından korunmuş olacaktır [4].

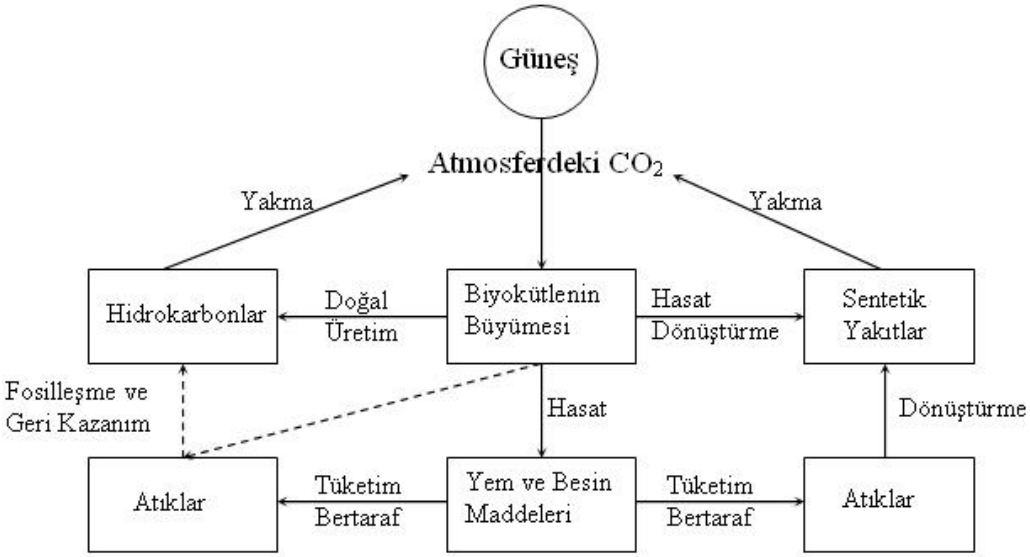
Karbondioksitin fotosentez yoluyla organik bileşiklere dönüştürülmesi sonucunda güneş enerjisi, biyokütlede sabit karbon olarak depolanmaktadır. Bu adım aşağıdaki denklemle gösterilmektedir [5].

$$CO_2 + H_2O + \text{güneş ışığı} + \text{klorofil} \rightarrow (CH_2O) + O_2 \qquad \textbf{(2.1)}$$

CH_2O yapıtaşı ile gösterilen karbonhidrat, birincil organik üründür. Tutulan her bir g-mol karbon için yaklaşık 470 kJ enerji depolanır. Açığa çıkan oksijen genel olarak sudan kaynaklanmaktadır. Fotosentezin moleküler mekanizması ile ilgili hala yanıtlanamamış pek çok soru bulunmasına karşın, taze biyokütle gelişimi için gerekli olan koşullar iyi bir şekilde belirlenmiştir. Bunlar: karbondioksit, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki ışık, klorofil katalizörü ve bir canlı bitkidir. Güneş ışığının biyokütle tarafından tutulma veriminin üst limitinin % 8-15 arasında değiştiği tahmin edilmekte; ancak birçok gerçek durumda bu değerin % 1 veya daha küçük olduğu düşünülmektedir[5].

Biyokütlenin bir enerji kaynağı ve yakıt olarak nasıl kullanıldığına ait temel özellikler Şekil 2.1'de görülmektedir. Genel olarak biyokütle, yem, besin, elyaf ve

yapı malzemesi olarak kullanılmak amacıyla toplanır veya yetiştiği bölgelerde kalarak doğal olarak bozunmaya uğrar [6].



Şekil 2.1. Biyokütle Enerji Teknolojisinin Temel Özellikleri [6]

Biyokütlede bulunan en önemli organik bileşenler; polisakkaridler (selülozlar ve hemiselülozlar) ligninler, proteinler (polypeptides) ve trigliseridlerdir. Biyokütlelerin çoğu kuru bazda ağırlıkça % 50 oranında selüloz içermektedir [6].

Selülozik biyokütle; selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana organik bileşeni içerir. Doğada en çok rastlanan ve odunun ana organik bileşiklerinden biri olan selüloz, β-1, 4-D glukopiranoz düz zincirlerini içeren, ortalama molekül ağırlığı 100,000 olan bir polimerdir. Büyük bitki dokularının önemli bölümü selülozdur. Saf selülozun kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile gösterilmekte olup, formülde "n" polimerizasyon derecesini belirtmektedir. Selüloz, lineer yapıda, anhidrit glikozlardan meydana gelmiş olup bir anhidrit glikoz ile bağlanarak, selüloz zincirini oluşturmuştur. Zincirlerin hepsinde birincil ve ikincil hidroksil grupları vardır. Selüloz zincirleri çok sayıda hidroksil grubu ile diğer selüloz zincirlerine bağlanır ve sıkı bir kristal yapı oluşur. Selüloz daha çok kristal yapıdadır, ayrıca amorf bölgeler de içermektedir. Kristal yapı içinde açıkta hidroksil grubu bulunmadığı için yapıya su girememektedir. Kristal kısımların uzunluğu 50-60 nm' dir. Su, yapıdaki hidroksil gruplarına (odundaki çekme direncini sağlayan gruplar) hidrojen köprüleri ile

bağlanır ve bitişik zincirler arasına girerek onları birbirinden ayırır; böylece hücre çeperinde daralma ve genişlemeler olur. Bu hidroksil grupları, selüloza higroskopik özellikler verir. Selüloz; su, seyreltik asit ve seyreltik alkalide çözünmez, derişik asit ve derişik alkalide çözünür. Selülozun hidroliz ürünü glikozdur. Odun selülozu, hücrelerin büyüklüğü ve şekli dolayısıyla morfolojik bakımdan sürekli olmayıp pamuk selülozundan oldukça farklıdır [7].

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

Ligninleri oluşturan madde, glukoz ile başlayan bir seri kondenzasyon reaksiyonu yoluyla türeyebilen C_9 bileşikleri olarak görünmektedir. Lignin, karmaşık bağlı; yüksek molekül ağırlıklı bileşik olup deneysel olarak $C_9H_{10}(OCH_3)_{0.9\text{-}1.7}$ kapalı formülü ile ifade edilir. Lignin, sert odunlara nazaran yumuşak odunlarda daha fazla bulunur ve daha yüksek polimerleşme derecesine sahiptir; molekül ağırlığı 900-10,000 arasında değişen, amorf yapıda, metoksil, hidroksil, metilendioksit, karboksil, vanilin ve doymamış hidrokarbon gruplarını içeren, üç boyutlu fenil propan ünitelerinden oluşmuş bir polimerdir. Yapısındaki %6-24 oranında bulunan metoksil ($-OCH_3$) grubu ile karakterize edilir. Odunun su ve alkol-benzen karışımında çözünen maddeleri ekstrakte edildikten sonra derişik asit (%72'lik sülfürik asit ve %45'lik hidroklorik asit çözeltileri) ile tepkimesi sonrasında geride bıraktığı madde lignindir. Lignin selüloz lifleri arasına yerleşmiş durumdadır. Ligninin higroskopikliği selüloz ve hemiselülozdan daha azdır [6,7].

Biyokütlede selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi organik bileşenlerin yanında ekstraktif madde olarak nitelendirilen, su ve külü oluşturan inorganik bileşenlerde bulunmaktadır. Ekstraktif madde polar olan veya olmayan çözücülerde çözünebilir; fenolik bileşikler, terpenler, alifatik asitler, alkoller, şekerler, aminler, eterlerden oluşmaktadır [4,7].

Biyokütle yenilenebilir ve çevre açısından temiz bir enerji kaynağıdır. Biyokütle yakıldığında karbondioksit açığa çıkmasına rağmen, fotosentez sırasında karbondioksitin yeşil bitkilerce kullanılması, çevreyi sera etkisinden korumaktadır. Diğer bir deyişle, biyokütle doğal karbon çevriminin bir parçasıdır. Biyokütle yakıtları çok düşük oranlarda kükürt içerir ve yakılma sonucunda ortaya çıkan ve asit yağmurlarına neden olan kükürt dioksiti meydana getirmezler. Fosil yakıtlardan kömürün yakılması sonucunda çok yüksek miktarda kül oluşur. Biyokütle yakıldığında ise bu orandan çok daha düşük değerlerde kül elde edilmektedir. Buna ek olarak elde edilen kül bazı tarım alanlarında toprak katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Katı atıkların değerlendirilmesi açısından daha verimlidir ve bazı şehirlerde yürütülen katı atık yönetim problemini minimize etmektedir [6,8].

Biyokütle, hemen her yerde yetiştirilebilmesi, üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi, depolanabilir olması, düşük ışık şiddetlerinin yeterli olması, sosyo-ekonomik gelişmelerde önemli olması gibi özelliklere sahip olduğundan enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Biyokütle evrensel bir kaynaktır ve dünyadaki fiyat dalgalanmalarını ya da ithal yakıtlarda görülen arz belirsizliklerini göstermemektedir. Gelişmiş ülkelerdeki biyodizel ve etanol gibi sıvı biyoyakıtların kullanılması, ithal petrol ürünlerindeki ekonomik baskının azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca biyokütle enerjisinin etkin kullanılması ile son birkaç yılda yükselen petrol fiyatlarını etkileyebileceği, en azından alternatif enerji kaynağı olarak kullanılıp fosil yakıt ekonomisindeki yükselmeyi sabitleyebileceği düşünülmektedir [8].

2.1. Biyokütle Türleri

Biyokütle türlerini karasal, suda yaşayan ve atık biyokütle türleri olarak üç ana sınıfa ayırmak mümkündür. Bu bölümde bu üç sınıfa ait biyokütle türleri tanıtılmıştır..

2.1.1. Karasal Biyokütle Türleri

2.1.1.1. Orman Biyokütleleri

Yeryüzündeki karasal alanların yaklaşık üçte birini orman alanları kaplamaktadır. Geniş yapraklı ve yapraklarını dökmeyen (broad-leaved evergreen) ağaçlar, ekvatora yakın tropik yağmur ormanlarındaki en yaygın ağaç türleridir. Kuzey yarımkürede, ladin ağacı (spruce), köknar ve karaçam, yüksek enlemlerdeki ağaç türleridir. Meşe,

kayın ve akağaç gibi yapraklarını döken sert odunsu ağaçlar ile çam ve köknar gibi kozalaklı ağaçlar orta enlemlerde rastlanan ağaçlardır.

Orman yetiştiriciliği beş temel yöntem ile uygulanmaktadır; sömürücü (exploitative), konvansiyonel extensive, konvansiyonel intensive, naturalistik ve kısa rotasyon teknikleri. Sömürücü yöntem, rejenerasyonu düşünmeden sürekli ağaç kesmektir. Konvansiyonel extensive yöntemi, yaşlı ağaçları keserek doğal rejenerasyonu sağlamaktır. Konvansiyonel intensive ormancılık ise, Douglas köknarı ve çam gibi ağaçların çiftliklerde yetiştirildikten sonra kesilmesi yöntemidir. Naturalistik yöntem, bulunduğu bölgenin ekolojisi ile uyumlu olacak şekilde seçilen türlerin de olduğu seçilmiş sert odunsu karışık ağaç türlerinin yetiştirilmesi olarak tanımlanır. En son yöntem olan kısa rotasyon ormancılığı yöntemi (SRWC), enerji uygulamaları için en uygun yöntem olarak önerilmektedir. Bu teknikte, her 20 yılda veya daha uzun sürelerde bir hasat etmek yerine, hızlı büyüyen ağaçlar her yıl hasat edilmektedir. Kavak, kızıl alder ve bodur ağaç (aspen) gibi hızlı büyüyen ağaçlar yaygın olarak ekilir ve boyları 3-6 m'ye ve gövde çapı birkaç cm'ye ulaştıklarında her 3-6 yılda bir hasat edilir. [6]

Türkiye ormanlarının geniş araziler üzerine dağılmasından dolayı orman biyokütlesi konusunda büyük potansiyeli olan ülkelerden biridir. Ülkemizde üretilen orman ürünlerinin miktarına baktığımız zaman bu potansiyel daha açık bir şekilde görülebilmektedir(Tablo 2.1) [9].

Gelişmekte olan birçok ülkede ağaçlar hala en önemli enerji kaynağı durumundadır. Gelişmekte olan ülkelerdeki nüfus enerji ihtiyacının en az % 90'ını odun ve mangal kömüründen sağlamaktadır. Önemli bir kaç cins (akasya, okaliptüs, vb) ağacın yüzlerce türü gelişmekte olan ülkelerde yakacak odun olarak kullanılmaktadır.

Populus grubunun çeşitli türleri ve hibritleri bir enerji kaynağı olarak SRWC yetiştirme ve hasat etme için en fazla tavsiye edilen adayların bazılarıdır. Populus hibritleri için 15-20 kuru ton/ha yıl seviyelerinde üretim olduğu görülmektedir ve genetik mühendisliği sayesinde 30-40 kuru ton/ha yıl seviyelerindeki verimlere ulaşılacağı öngörülmektedir. Melez kavağın D-01 klon'unun SRWC yetiştiriciliğinin 112-202 yeşil ton/ha yıl (56-101 kuru ton/ha yıl) gibi yüksek bir aralıkta değiştiği bildirilmiştir. Bu sonuçlar, ürünün çimen gibi büyüdüğü ve büyüme sezonu boyunca

birkaç kez hasat edildiği ve bu yüzden odun çimeni olarak adlandırıldığı çok yüksek yoğunlukta ekim sonucunda elde edilmiştir.

Tablo 2.1. Türkiye'deki Seçilmiş Orman Ürünlerinin Miktarı [9]

Ana ürün (m^3)

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Tomruk	3.177.327	2.938.957	3.577.560	3.172.233	2.844.934	2.816.535	2.832.866	3.007.426
Maden direği	396.829	449.192	497.545	435.789	444.134	482.872	455.516	413.068
Tel direği	124.614	113.363	133.595	88.794	53.130	35.557	89.518	155.364
Sanayi odunu	767.610	683.146	935.719	883.333	834.226	826.202	804.239	829.843
Kağıtlık odun	1.463.205	1.577.074	1.557.569	1.568.027	1.369.427	1.588.366	1.609.738	1.533.001
Lif yonga	984.750	924.726	1.320.874	1.362.236	1.405.652	1.277.777	1.252.489	1.371.209

İkinci ürün(ton)

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Yakacak odun	4.305.299	3.351.752	3.815.821	4.160.897	3.670.478	2.093.045	2.041.842	1.965.361
Sırık	6.674	13.482	11.823	9.919	12.203	9.426	8.742	8.066
Çıra	8.568	4.300	1.206	5.844	3.289	5.267	2.090	161
Çubuk	5.100	1.480	3.854	2.240	2.520	2.641	3.720	1.150
Çalı	91	1	3.147	6.140	4.848	12.389	3.233	6.652
Reçine	217	-	-	124	223	391	495	5
Şimşir	-	-	-	-	2	16	-	-
Defne yaprağı	2.853	2.392	3.126	6.764	5.843	4.229	3.964	5.738
Sığla yağı	1	2	4	-	2	2	4	3

Yapılan ilk çalışmalarda, biyoyakıtlara dönüştürme amacıyla odunsu biyokütlenin üretimi için yapraklarını döken ağaçların kozalaklı ağaçlara tercih edildiği sonucuna varılmıştır. Kozalaklı ağaçlar, Amerika Birleşik Devletlerinin de içinde yer aldığı dünyanın büyük bir kesiminde yakıt olarak kullanılmaktadır; fakat enerji ürünü olarak düşünülen ağaçsı türlerin geliştirilmesi ile ilgili olarak yürütülen uzun vadeli araştırmaların çoğu, yapraklarını döken türlerin üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapraklarını döken ağaçların yoğunlukla ekildiği Amerika Birleşik Devletleri'nin doğu ve orta kesimlerinin hemen hemen her yerinde yaklaşık 18-22 kuru ton/ha yıl verime ulaşmak mümkündür.

2.1.1.2. Çimenler

Çimenler, biyokütlenin en yaygın rastlanan formudur. 400 gruptaki 6000 türü dünyanın her tarafına dağılmıştır ve bitki yaşamının daha yüksek formlarını destekleme kapasitesine sahip tüm kara habitatlarında yetişmektedir. Gramineae familyasını oluşturan çimen; büyük meyveli ekinleri, buğday, pirinç, mısır, şeker

kamışı, sorghum, darı, arpa ve yulafları içermektedir. Çimen aynı zamanda, hayvan çiftliklerinin her çeşidinin ihtiyacı olan ot ve hayvan besinlerini de kapsamaktadır. Otlak tarımı kavramında, çimen terimi baklagil familyasından olan yoncaları ve alfalfa'ları ve diğer birçok çimenle ilgili türü de kapsamaktadır. Geliştirilmiş çimen türlerinin damızlık olarak kullanılması ve bu türlerin tek başına veya karışık olarak kullanılması, spesifik amaçlara en iyi cevap verecek şekilde toprağın ıslah edilmesini de içeren kültürel deneyimler ile daha iyi hasat ve depolama tekniklerinin benimsenmesiyle, 1940'lı yıllardan bu yana çimen tarımında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. 1980'li yılların ortasına kadar, bu gayretin çok küçük bir bölümü enerji uygulamalarına yönlenmiştir.

Bir kez ekildiğinde kendiliğinden her yıl çıkan çimenler, sentetik yakıtlara dönüştürme için aday hammadde olarak önerilmektedir. Çoğu çimen hasat sonrasında yeniden oluşmaktadır. Yılda birden fazla hasat da yapılabilmektedir. Yaz aylarında sıcaklık en üst düzeye çıktığında büyüme hızlarının yükselmesinden dolayı sıcak mevsim çimenleri soğuk mevsim çimenlerine tercih edilmektedir.

Uzun yıllardır gıda maddesi ve yakıt olarak yetiştirilen tropik çimenlere bir örnek şekerkamışıdır. Şekerkamışı, hızla büyür ve yüksek verimle üretilir. Şeker kamışı plantasyonları ve ilgili etanol tesisleri gerçekte biyokütle yakıt çiftlikleridir. Şekerkamışının organik maddesinin yaklaşık yarısı şekerdir ve diğer yarısı elyaftır. Toplam kamış biyokütlesi verimi 80-85 kuru t/ha yıl gibi yüksek değerler arasında değişmektedir. [10]

2.1.1.3. Enerji Bitkileri

Enerji bitkileri, özellikle enerji üretmek amacıyla yetiştirilen bitkilerdir. Bunlara örnek olarak; okaliptüs, söğüt, kavak gibi kısa dönemde yetişen bitkiler, sorgum, şeker kamışı, soya, ayçiçeği, pamuk gibi bitkisel yağ içeren bitkiler gösterilebilir. Bitkisel yağlar, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle önem taşımaktadırlar [8].

Enerji bitkilerinin yenilenebilir olmaları, fosil yakıtlara kıyasla daha az kirliliğe yol açmaları ve enerji depolama sorununu ortadan kaldırmaları, enerji sorunu çözümünde alternatif yakıt olarak kullanımlarını sağlamaktadır. Besin gereksinimini karşılamak için ekilen ürünlere göre daha az ilaçlama ve daha az gübre gerektirmeleri, kükürt ve azot oksitli bileşikleri atmosfere yaymadıkları için hava

kalitesini artırmaları ve yeni doğal yaşam alanlarının gelişmesini sağlamaları gibi etkileri de, bu bitkilerin yetiştirilmesinin çevre açısından olumlu olduğunu göstermektedir. Bu özellikleri nedeniyle enerji bitkileri, diğer bitkilerin yetiştirilemediği alanlarda dahi üretilebilmektedirler [11].

Dünya yüzeyine gelen güneş enerjisi $3x10^6$ EJ'dur. Bu enerjinin % 0.1'i fotosentez ile biyokütle oluşumuna harcanmaktadır. Bazı bitkiler verimli bir fotosentetik sisteme sahip olduklarından, yüzeylerine gelen güneş enerjisinin %2-3'ünü kullanabilmektedir. "C_4" bitkileri olarak bilinen bu bitkilerin özellikleri aşağıdaki gibi verilmektedir [5] :

- Düşük CO_2 derişimine gereksinim duyarlar,
- Yüksek sıcaklığa gereksinim duyarlar,
- Daha düşük oranda suya gereksinim duyarlar,
- Mevsimsel kuraklığa dayanıklıdırlar,
- Başlangıçta 4 karbon atomu içeren organik bileşikleri bağlarlar ve
- Işık şiddetini kullanma yetenekleri yüksektir.

Tatlı sorgum, şeker kamışı, mısır ve miscantus gibi bitkiler tipik "C_4" bitkileridir.

Yulaf, arpa, pirinç, buğday, pamuk, yonca, soya fasulyesi, fıstık ve ayçiçeği gibi "C_3" bitkileri ise, ortalama 298 K sıcaklığındaki ortamları tercih etmektedirler. Bu bitkilerden alkol ve diğer biyokütle yakıtları üretmek mümkündür [6].

Enerji bitkisi yetiştirmede en önemli sorun, yiyecek alanlarını etkilemeden bu tür ürünlerin yetişebileceği yerleri bulabilmektir. Bu, Batı Avrupa'nın büyük çoğunluğunda gerçek bir sorun teşkil etmektedir [12].

Kuzeybatı Avrupa'da ekilen ürünlerin çoğunu; şeker pancarı, kırmızı turp ve yonca otu gibi bir yılda yüksek ürün veren bitkiler oluşturmaktadır. Ancak gerek Kuzeybatı Avrupa'da gerekse benzer nüfus yoğunluğu ve iklimi olan yerlerde, etanol ile çalışan otomobiller için sürekli bir yakıt kaynağı olmasının dışında, şeker pancarı, enerji ürünü olarak dikkate alınmaz. Daha pahalı olmasına rağmen patates tercih edilir. Diğer potansiyel ürünleri ise daha karmaşık bir yapı göstermektedir. Ayrıca bu ürünler düşük şeker derişiminden yükseğe doğru, fermantasyon ya da etanol üretimine uygunluğuna göre sıralanabilir. Örneğin; Yeni Zelanda'da kırmızı turp ve

otlardan, Kudüs'te ise enginardan etanol elde etme işlemi uygulanırken, fermantasyona uygun karbonhidrat içeren çimen, yonca gibi otların etanol üretimi çok düşük düzeydedir. Bu tür ürünler, imkânlar elverdiği ölçüde kuru hasat için ya da anaerobik ayrışmada gıda deposu olarak kullanılmalıdır [12].

Kısa dönem ormancılığı kısa sürede yetişen daimi ormanlık ağaçlar kullanılarak enerji amaçlı bitki üretimidir. Ürün verme süresi kısaldıkça biyoyakıtın fiyatı düşer; ancak, yapılan yatırım masrafları zamanla artar. İdeal olanı, ilk senelerde hızla büyüyen ağaçların seçilip ekilmesi ve uygun aralıklarla hasat edilmesidir. Bunun için en uygun ağaç cinsleri, sert kabukları olan ve çabuk büyüyen kavak ve okaliptüstür [6,13].

Kısa dönem ormanlarının avantajları ve dezavantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Avantajları:

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

Dezavantajları:

1. Kurma ve işletme güçlükleri, (bitki ekimi tek kültür ağırlıklı olacağı için hastalık veya zarar verici bir böcek istilasına daha açıktır.)
2. Bu iş için çok büyük alanların sağlanması ve adapte edilmesi gerekliliğidir. Bu nedenle, büyük çaplı mekanizasyon ve bitki ekimi için pahalıya mal olacak araçlara ihtiyaç duyulmaktadır [13].

Kanada ve İsveç, ülkelerinin petrol nedeniyle dışa bağımlılıklarını azaltabilmek için dünyada enerji ormancılığı konusunda uygulanmakta olan en büyük iki projeyi

yürütmektedirler. Kanada, 1976 yılında başlattığı ENFOR (Energy from the forest) projesi ile orta ve uzun dönem sonunda enerji ormancılığının ülkenin birincil enerji kaynağı olmasını amaçlamıştır. Kanada 2050' li yıllarda enerjisinin yaklaşık %50' sini enerji ormancılığı ile karşılamayı planlamaktadır. İsveç, petrol fiyatlarının önemli ölçüde arttığı 1970' li yıllarda gerekli petrolün karşılanmasında ciddi zorluklarla karşılaşmıştır. İsveç bu yıllarda ithal ettiği petrolün %70' inden fazlasını enerji üretimi için harcamıştır. Petrol konusunda önemli ekonomik sorunların çıkması, hükümeti 1975 yılında araştırma ve geliştirmeye yönelik enerji programını yürürlüğe koymasına neden olmuştur. Kısa dönem ormanları, ormancılığın bir enerji kaynağı olarak uygulanması için 1976 yılında "Enerji Ormancılığı Projesi" nin parasal olarak desteklenmesine karar verilmiştir. İsveç' te enerji ormancılığı işletmesine uygun toplam alan potansiyeli 4 milyon hektar büyüklüğünde olup, günümüzde mevcut enerji ormanlarından sağlanan odunun güç üretim tesislerinde yakılarak elektrik enerjisine dönüştürülmesi ile ülkenin enerji gereksiniminin yaklaşık %15' i karşılanmakta, bu oranın 2010' lu yıllarda %20' nin üzerine çıkması için yoğun çalışmalar yapılmaktadır [14].

Finlandiya ve İsveç'te doğal fosil enerji kaynakları olmadığı için, enerji ormanları görüşü büyük önem kazanmıştır. Bu iki ülke önemli fosil yakıt gereksinimlerinin %50' sini yoğun orman işletmeciliğinin uygulandığı söğüt (Salix spp.) klonları üretimi ile karşılamayı planlamıştır. Söğütler İrlanda' nın plantasyon programında kızılağaç (Alnus spp.) ve kavak (Populus spp.) türleri ile birlikte önem taşımaktadır. ABD' de kavak, kızılağaç ve akça ağaç (Acer spp.) türleri ile birçok başarılı program gerçekleştirilmiştir. Kanada' da kısa dönem ormanları melez kavak plantasyonu programı ile biyokütle enerji üretimi sağlanmaktadır. ABD' de 100 milyon hektar ve Kanada' da 20 milyon hektar kadar alanın gıda üretiminde herhangi bir düşüşe neden olmadan kısa dönem ormanları plantasyon tesisine uygun olduğu saptanmıştır [14].

İrlanda, işletilen turbalık alanları enerji ormancılığı amacıyla kullanmayı hedeflemektedir. Finlandiya ve İsveç' te enerji amaçlı söğüt plantasyonları turbalık alan ve ticari tarım alanları kurulmaktadır. Almanya gibi yoğun insan yerleşimlerinin bulunduğu ülkelerde tarım için uygun olmayan alanlarda yoğun olarak kısa dönem ormanları plantasyonların uygulanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca eski tarım alanlarının kısa dönem ormanları plantasyonlara çevrilmesi durumunda, ileride gıda gereksiniminin artması söz konusu olduğunda bu alanların yeniden tarım alanlarına

dönüştürülebilecekleri görüşü söz konusudur.Ülkemiz gibi ılıman iklim kuşağında bulunan ülkelerde yapılan plantasyonlarda kullanılan ve araştırılan türler; kavak, söğüt, kızılağaç, okaliptus, akçaağaç, huş ve akasyadır. Enerji ormanı plantasyonu kurulurken toprağın derin ve besin maddeleri açısından zengin, taban suyu seviyesi normal olan iyi yetişme ortamlarında olmasına özen gösterilmektedir [6,14].

Ülkemizde orman varlığının %31'ine karşılık gelen 6.4 milyon hektarlık alan baltalık (normal, bozuk, çok bozuk) ormandır. Bu, 4 milyon hektarlık çok bozuk baltalık orman alanının enerji ormancılığına konu olabileceği söylenebilir. Orman Genel Müdürlüğü tarafından 1978 yılında başlatılan enerji ormancılığı projeleri ile 2001 yılına kadar 535,000 hektar enerji ormanı tesis edilmiştir. Ülkemizde uygulanan enerji ormancılığı çalışmaları Doğu, Güneydoğu, İç Anadolu ve Trakya bölgelerindeki çok bozuk meşe baltalıklarında yoğunlaşmıştır. Kapalılık derecesi düşük, çalılaşmış, ölmekte olan meşeler toprak seviyesine yakın yükseklikten balta ile kesilmekte, kütükten ve köklerden sürgün üretilmesi amaçlanmaktadır. 5-10 yıllık idare süreleri sonunda kesilen sürgünler yöre halkı tarafından yakacak odun olarak kullanılmakta, yapraklar ise kışın hayvanlara yem olarak verilmektedir. Ülkemizde uygulanan enerji ormancılığı uygulaması bu konuda önder olan ülkelerinkiler ile kıyaslandığında birim alandan elde edilen odun ürünü çok azdır. Enerji ormancılığı uygulamaları ile üretilecek odun ürünü, ormanlarda hasat çalışmalarından sonra genellikle çürümeye bırakılan dal, kabuk ve tepe parçaları ile toplumun kullanmadığı odun ürünleri ve orman endüstrisinin yonga, talaş, kabuk gibi atıklarının enerji üretiminin gerçekleştirilebileceği ısı tesislerinin ülkemizin çeşitli yörelerinde kurulması ile bu konuda lider olan Finlandiya ve diğer ülkelerde olduğu gibi, ülkemizin enerji açığının azaltılmasında yenilenebilir yeni bir enerji kaynağından yararlanılabilecektir [6,14].

2.1.1.4. Diğer Ekinler

Diğer birçok karasal biyokütle türü; yakıt olarak kullanılabilen yüksek enerji içerikli bileşenlerinden dolayı veya biyoyakıtlara ve kimyasallara dönüştürmeye uygun bileşenlerinden ötürü ya da içerdiği enerjiden ötürü yenilenebilir enerji kaynağı olarak önerilmektedir. Bunların arasında kenaf (Hibiscus cannabinus) yıllık bir bitkidir ve sadece tohum (seed) ile üretilir; ayçiçeği (Helianthus annuus L.) yağlı tohumlu yıllık bir bitkidir.

Kenaf, oldukça liflidir; hızlı büyür, yüksek verimlidir ve yüksek selüloz içeriğine sahiptir. Bu bitkinin Harran Ovası'nda yetiştirilmesi konusunda araştırmalar yürütülmektedir. Maksimum ekonomik gelişim genellikle 6 aydan daha kısa bir sürede meydana geldiğinden bir yılda ikinci mahsulü almak mümkündür. Sulama yapılmadığında, ortalama 4-5 m yüksekliğe ulaşılabilirken, optimuma yakın büyüme koşulları altında 6 m'lik bitkiler yetiştirilebilmektedir. 45 t/ha yıl gibi yüksek verimler elde edilebilmektedir. Hızlı büyümesi, kolay adaptasyonu, kuraklık toleransı, kısa büyüme mevsimi, büyük bitkisel (vegetative) üretim ve kök hasatına adaptasyonu gibi nedenlerden dolayı biyokütle enerji uygulamaları için iyi bir aday olan ayçiçeği diğer bir örnektir. Yetişme mevsimi başına 34 t/ha gibi yüksek kuru verim değerleri öngörülmektedir.

Diğer bir örnek rapeseed'tir (kolza). Tohumları normalde % 38-44 arasında değişen yüksek kaliteli protein ve ağırlıkça % 40'dan fazla yağ içerdiğinden, ekstraksiyon ve transesterifikasyon yoluyla 750-900 L/ha yıl debisinde yüksek kaliteli biyodizel elde etmek mümkündür.

Diğer bir örnek alfalfa'dır. Çok iyi bilinen ve yaygın olarak yetiştirilen bu otsu bitki, mısır ve soyanın 7 yıllık rotasyonunda 4 yıllık bir segment olarak yetiştirildiğinde çevreyi ve toprağı koruma avantajına sahiptir. 9 kuru t/ha yıl verimiyle yetiştirilebilen alfalfa'nın yaprak fraksiyonları yüksek değerli hayvan gıdası olarak satılır ve geriye kalan stem (gövde, dal) fraksiyonu güç üretimi için hammadde olarak kullanılabilir. [6]

2.1.2. Suda Yaşayan Biyokütle Türleri

2.1.2.1. Algler ve Su Bitkileri

Mikroalgler yenilenebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Yaklaşık olarak 20,000 türü bilinmekte olan mikroalgler Chlorella ve Scenedesmus gibi tek hücreli algler sürekli prosesle dış ortam ışığında yüksek verimlerle üretilebilmektedir. Chlorella'nın günde 1 kuru ton/ha gibi yüksek bir hızda üretildiği belirtilmiştir. Algler; göllerde, havuzlarda ve özel olarak tasarlanmış su akışı olan yerlerde bulamaç (slurry) halinde üretilirler. Biyokütle üretme alanının derinliği ve suyun birim hacmi başına bitkinin üretim verimi önemli parametrelerdir. Alglerin üretimi için gereken besinler; kentsel biyokatılardan ve diğer atık sulardan temin edilebilmektedir. Tek hücreli alglerin çoğunun tatlı sularda yetişmesi nedeniyle

enerji amaçlı üretim küçük ölçekli alg çiftlikleri ile sınırlıdır. Ayrıca , tek hücreli alglerin su içeriğinin yüksek olması, uygulanacak dönüşüm prosesinin biyolojik yöntemler ile sınırlı kalmasına yol açmıştır.

Makroskopik çok hücreli algler veya deniz yosunları da yenilebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilmektedir. Bunların bazıları, giant brown kelp Macrocystis pyrifera, the red benthic alga Gracilaria likvahiae ve yüzen kahverengi pelagic algae Sargassum natans ve S. fluitans'dır. Giant brown kelp ayrıntılı bir şekilde incelenmektedir ve California kıyılarında ticari olarak hasatı yapılmaktadır. Yüksek potasyum içeriğinden ötürü, giant brown kelp, Birinci Dünya Savaşı sırasında potasyum karbonat üretimi için kullanılmıştır, günümüzde ise organik gum'ların, inceltici ajanların ve alginic asit türevlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Dipten gelen soğuk su ile soğumayan tropik denizlerdeki Sargassum türü alglerde yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Sargassum'un birkaç türü Hawai adasının çevresindeki yüzeye yakın sularda doğal olarak yetişmektedir. Makroskopik alglerinde su içeriğinin çok yüksek olduğundan, sentetik yakıt üretimi için biyolojik dönüşüm süreçlerinin kullanılması uygundur.

Algler dışında, enerji uygulamaları için suda yaşayan bitkiler arasında en uygun olanı su sümbülüdür. Sıcak iklimlerde yetişmesi, suya batmış kökleri ve suyun yüzeyinde yaprakları olmasından ötürü bu biyokütle türünün üretim hızı oldukça yüksektir. Uygun bir iklimde yetiştirilirse, su sümbülünün yaklaşık 150 t/ha yıl'a varan hızlarda üretilebileceği düşünülmektedir. Eğer bu verim değerleri kararlı halde sürdürebilirse, sentetik yakıt üretimi için fosil olmayan bir karbon kaynağı olarak ve kâğıt üretimi gibi diğer potansiyel uygulamalar için, su sümbülü önemli bir suda yaşayan biyokütle durumuna gelecektir. [6]

2.1.3. Atık Biyokütle Türleri

2.1.3.1. Şehir Atıkları

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

Evsel ve endüstriyel katı atıklar kanalizasyon atığından daha büyük bir enerji kaynağıdır. Çeşitli formlarda ve ortamlarda bulunduklarından yok edilmeleri için de çeşitli yöntemlerin uygulanması gerekir. [15]

2.1.3.2 Kanalizasyon Atığı

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

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

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

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

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

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

2.1.3.3. Katı Şehir Atıkları

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

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

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

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

İşlenmiş veya işlenmemiş maddenin doğrudan yakılmasıyla düşük sıcaklıkta ısı üretilir. Biyogaz ve piroliz gazı ise elektrik üretiminde kullanılır. Gaz ürünler ileri bir aşamada işlenir ve metanol gibi sıvı yakıtlar üretilebilir. [15]

3. BİYOKÜTLEDEN ENERJİ ÜRETİMİ

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

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

- Biyoyakıtların enerji içerikleri oldukça düşüktür.
- Yanmayı engelleme, yanma sırasında yüksek enerji kaybı ve depolama sırasında çürüme gibi istenmeyen etkilere neden olan yüksek oranda nem içerirler.
- Düşük yoğunluklu, fazla hacimli olduklarından taşıma, depolama ve yakma sırasında sorunlara neden olurlar.
- Biyokütle genelde heterojen yapıdadır [16].

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

- Fiziksel süreçler
- Kimyasal süreçler
- Biyolojik süreçler

3.1. Fiziksel Dönüşüm Süreçleri

3.1.1. Su Giderme ve Kurutma

Su giderme, biyokütlenin içerdiği nemin tamamının veya bir kısmının sıvı halde biyokütleden uzaklaştırılmasıdır. Kurutma da benzer bir işlemdir; fakat nem buhar

halinde uzaklaştırılmaktadır. Biyokütleden doğrudan yakma veya termokimyasal dönüşüm yöntemleriyle enerji üretiminin gerçekleştirildiği durumlarda, hammaddenin önceden kurutulmuş olması gerekebilir. Aksi takdirde, enerji veya yakıt formunda üretilenden daha fazla enerjinin dönüştürme prosesinde tüketilmesi söz konusu olabilir. Açık havada güneş altında kurutabilmek için yeterli kararlılığa sahip olmayan hammaddeler, maliyetin izin vermesi durumunda, sprey kurutucular, döner kurutucular gibi endüstriyel kurutucular ve konveksiyon fırınları kullanılarak daha hızlı bir şekilde kurutulabilirler [6].

Büyük ölçekli kurutma uygulamaları için, zorlanmış hava sirkülâsyonlu fırınlar ve kurutma sistemlerinde sıcak baca gazlarından yararlanmak etkin yöntemlerdir [6].

Yüksek nem içeren biyokütleden su giderme amacıyla kullanılan sistemler; çeşitli tipteki filtreleri ve eleme cihazlarını, santrifüjleri, hidrosiklonları, presleri, su ekstraktörlerini, koyulaştırıcıları, berraklaştırıcıları ve flotasyon cihazlarını kapsamaktadır [4].

Suda yetişen biyokütle kaynaklarındaki nemin su giderme yöntemleri ile doğrudan fiziksel olarak ayrılması, biyokütlenin, hücre duvarlarını bozan fiziksel işlemler uygulanmadıkça fizibl değildir. Açık havada güneş altında kurutma, ifade edildiği gibi nem giderme için az masraflı bir seçimdir; fakat yüksek nem içerikli biyokütle türlerinin çoğu bu koşullar altında bozunmaya başlar, bazıları oldukça hızlı bir şekilde karbon ve enerji içeriklerinin büyük bölümünü kaybederler. Buna karşılık, kentsel katı atıkların nem içerikleri genellikle, söz konusu atık ağırlıkça % 5-20 katı madde içerecek şekilde azaltılır ve bazı ileri su giderme yöntemleri ile katı madde içeriği ağırlıkça % 50 veya daha fazla oranda yükseltilebilir [4].

Su giderme süreçleri uygulanarak elde edilen su içeriği azaltılmış biyoyakıtların bazıları doğrudan yakılabilir veya termokimyasal dönüşüm süreçlerine uğratılmak üzere düşük nem içerikli biyoyakıtlar ile birlikte kullanılabilir [4].

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

toplanmış taze biyokütlenin güneş ışığına veya hava sirkülâsyonuna maruz kalmasını kolaylaştıracak şekilde yığılması için işgücüne gereksinim vardır. Toprak ile doğrudan temas halinde olan bitki kısımlarının kurumasını sağlamak ve yaş biyokütlenin mantar enfeksiyonlarını önlemek amacıyla bu yığınların periyodik olarak alt-üst edilmesi gerekmektedir. Yem bitkileri geleneksel olarak açık havada kısmen kurutularak araziden uzaklaştırılabileceği ve besin değerinde önemli bir kayıp meydana gelmeden depolanabileceği nem değerlerine kurutulabilmektedir. Güneşte kurutma balyalama yoluyla kuru otların ve samanın yoğunluğunun arttırılmasını da kolaylaştırmaktadır [4].

Kontrol altında tutulan koşullar altında fırında kurutma, yapı malzemesi veya mobilya üretimi için kullanılan ürünlerin kararlılığını ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla yaygın olarak uygulanmaktadır; oysa, havada kurutma yakıt olarak kullanılacak ağaç parçalarının ve odunların iyileştirilmesi ve kurutulması için geleneksel olarak uygulanmaktadır. Fırında kurutma sırasında kurutma işlemini hızlandırmak amacıyla fırın içine dikkatlice yığılmış odunların arasından doğal olarak veya fan ya da üfleçler vasıtasıyla ısıtılmış hava sirküle edilir. Büyük hacimlerdeki odunun kesikli kurutulmasında havanın sıcaklığı yavaş yavaş arttırılabilir; genellikle son sıcaklık ve nem oranı sırasıyla 363 K ve % 15 civarında olmaktadır. Fırında kurutma, açık havada güneş altında kurutmaya göre daha hızlıdır; fakat, kurutucular ve depolama tesisleri ön kurutması yapılmış hammaddeler için olan talebi kontrol altında tutmak için boyutlandırılmadıkça, bazı sürekli termokimyasal dönüştürme prosesleri için yavaş olabilmektedir [4].

Taze veya atık biyokütle hammaddesinden nem giderme gerektiğinde; hava ile kurutma, mekanik olarak su giderme ve atık ısı veya baca gazları ile kurutma öncelikle değerlendirilmelidir. Dışarıdan bir yakıt yakılarak gerekli ısıyı kullanarak gerçekleştirilen termal kurutmanın maliyeti ile kıyaslandığında bu yöntemler daha düşük olan maliyetleri nedeniyle tercih edilmektedir [4].

3.1.2. Boyut Küçültme

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

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

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

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

Kuru parçalayıcılar, biyokütlenin boyutunu küçültmek için ticari olarak kullanılmaktadır. En yaygın iki tip dikey ve yatay şaftlı çekiçli değirmenlerdir. Dönen şaftlar üzerindeki metal çekiçler tanecik boyutunu ızgara açıklıklarından seçecek şekilde küçültürler, beslenen maddenin tanecik boyutu çarpma etkisi ile küçülür. Çekiçli değirmenler boyut küçültmek amacıyla şehirsel katı atık işleme sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çekiçli değirmenler, tarımsal kesiciciler ve ağaç yongalayıcısı olarak da kullanılmaktadır. Bıçaklı kanatçıklar ile donatılmış olan, kesme veya makaslama etkisi ile tane boyutunu küçülten dönen kesiciler aynı uygulamalar için kullanılırlar; ancak, kapasiteleri genellikle çekiçli değirmenlerin kapasitelerinden düşüktür. [17]

3.1.3. Yoğunluk Arttırma

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

Yoğunlaştırılmış atık biyokütlenin enerji üretimi ve hammadde olarak kullanımı için potansiyel avantajları olduğu bilinmektedir. Yüksek yoğunluklu, fabrikasyon biyokütle formları; kullanım ve depolama sistemlerini basitleştirir, biyokütlenin kararlılığını iyileştirir, katı biyokütle yakıtlarının fırınlara beslenmesini ve hammaddelerin reaktörlere beslenmesini kolaylaştırır ve daha yüksek enerji yoğunluğu, daha temiz yanan katı yakıtlar sağlar ki bazen kömürün ısıl değerine yaklaşılır. Ancak, yoğunlaştırılmış biyokütle yakıtlarının ve hammaddelerinin kullanımında karşılaşılan temel problem üretim maliyetidir. [4]

3.1.4. Ayırma

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

ayırma, ekstraksiyon, basınç altında mekanik olarak sıkıştırma, distilasyon, filtrasyon ve kristalizasyon gibi işlemler fiziksel ayırma amacıyla kullanılmaktadır. [4]

3.2. Kimyasal Dönüşüm Süreçleri

Biyokütleye uygulanan kimyasal dönüşüm süreçleri doğrudan yakma, karbonizasyon ve piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırmadır. Bu yöntemler sonucunda farklı ürünler elde edilir. Tablo 3.1'de kimyasal dönüşüm süreçleri ve bu süreçlerden elde edilen ürünler görülmektedir.

Tablo 3.1. Kimyasal Dönüşüm Süreçleri ve Elde Edilen Ürünler

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

3.2.1. Doğrudan Yakma

Günümüzde biyokütleden sağlanan enerjinin % 95'inden fazlası biyokütlenin doğrudan yakılması ile elde edilmektedir. Biyokütlenin doğrudan yakılması, biyokütle ile oksijenin hızlı kimyasal tepkimesi sonucu ısının açığa çıkması, eşzamanlı olarak da biyokütlenin organik kısmının son oksitlenme ürünleri olan su ve karbondioksite dönüşmesidir. Yanma tepkimesi sonucu açığa çıkan enerjinin miktarı biyokütlenin yanma entalpisinin bir fonksiyonudur. Yanma entalpisi termodinamik veriler yardımıyla hesaplanabilmektedir [4].

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

$$C_xH_yO_z\,(\text{biyokütle}) + [x+y/4-z/2]O_2 \rightarrow xCO_2 + y/2\ H_2O \qquad \textbf{(3.1.)}$$

Fırında kuru biyokütlenin doğrudan yanması sonucunda elde edilen ısı biyokütle tipine bağlı olarak 16-24 GJ/t arasında değişmektedir [18].

Yüksek sıcaklığın veya yeterli güçteki bir enerji kaynağının etkisi altında bulunan, katı biyokütledeki lignoselülozlar, gaz fazında alev çıkararak yanan piroliz ürünlerini meydana getirmek üzere bozunurlar. Geriye kalan katı ürün yüzey oksidasyonuyla veya alev çıkarmadan ısı ve ışık yayarak daha düşük bir hızda yanar [19].

Alev içerisindeki sıcaklık; tepkime süresinin, yanma şiddetinin, alev hızının ve çevreye transfer olan enerjinin bir fonksiyonudur. Yakma kamarasında, katı biyokütlenin yanmasına ait mekanizmanın adım adım ilerleyen bir süreç olduğu görülebilmektedir. Önce kamaraya beslenen biyokütlenin fiziksel olarak içerdiği nem buharlaşır. 423 – 473 K'de katı biyokütlenin termal bozunması ve bunun sonucu meydana gelen uçucu çıkışı biyokütle yüzeyinden başlar ve bu yanıcı gaz karışımı yanma kamarasında yanar. Uçucu çıkışı sonucu geriye kalan karbonlu kalıntıdaki yakıt bileşenleri, 673 – 1073 K veya daha yüksek sıcaklıklarda oksijenin yüzeye difüzyonu ile yanmaktadır. Bu sıcaklık aralığı; sıcak yanma gazlarından ve yakma kamarası yüzeylerinden radyant enerjinin absorplanması yoluyla sağlanmaktadır. Yakma kamarasına giren taze yakıtın kuru olması ve yakma prosesinin dikkatlice kontrol altında tutulması durumunda 1773 K gibi yüksek sıcaklıklara ulaşmak mümkündür [19].

Biyokütlenin doğrudan yakıldığı sistemlerin çoğu için uygun donanım; kullanılan yakıtın tipine, miktarına ve karakteristiklerine; istenen son enerji formuna (ısı, buhar, elektrik); sistemin tesisteki diğer sistemlerle ilişkisine (bağımsız, entegre); geri dönüşümün uygulanıp uygulanmamasına; atıkların yok edilmesi için gereken yöntemlere ve çevresel faktörlere bağlıdır. Etkin ve büyük ölçekli biyokütle yakma sistemlerinin tasarımı birçok parametrenin ve donanım bileşeninin ayrıntılı olarak analiz edilmesini gerektirmektedir. Bunlar arasında; biyokütlenin nem, uçucu madde, kül içerikleri, bileşimi ve ısıl değerinin sayısal değerleri ile değişim aralıkları; biyokütlenin kullanım, kurutma ve öğütme ekipmanları; fırın tasarımı ve buna bağlı olarak ısı transfer ihtiyacı ve yapı malzemeleri; yanma ve emisyon kontrolleri; külün bileşimi, ergime sıcaklığı, aglomerasyon karakteristikleri ve bertarafı; baca gazı bileşimleri ve emisyon sınırlandırmalarını karşılamak için ihtiyaç duyulabilen işlemler yer almaktadır. Geleneksel biyokütle yakma donanımında, katı yakıtın

yanması yatay veya eğimli çelik ızgaralar üzerinde veya ızgaranın üzerindeki derin olmayan süspansiyon içerisinde meydana gelmektedir [4,6].

Doğrudan yakmalı gaz türbinleri, biyokütleden enerji üretiminde kullanılan diğer bir sistemdir. Gaz türbinin kompresör kısmı, gaz türbinleri için gereken basınçlarda çalışma kapasitesine sahip harici bir basınçlı yakıcıda biyokütleyi yakmak için basınçlı yanma havasını temin eder. Sıcak yanma gazları, jeneratörü çalıştırmak için bir siklonik ayırıcı içerisinden gaz türbininin sıcak bölgesine geçerler. Yaklaşık 753 K'de gaz türbininden çıkan sıcak atık gazlar ya doğrudan ısıl enerji kaynağı olarak kullanılabilir ya da proses buharını üretmek üzere bir buhar jeneratörüne beslenir. Kojenerasyon sistemlerinde bu iki enerji tipinin tam olarak kullanılması sistem verimini % 70' in üzerine çıkarabilmektedir. Bu tip doğrudan yakmalı türbinin 5 MW' a kadar kapasiteli küçük ve orta boyutlu endüstriyel ve ticari uygulamalar için uygun olduğuna inanılmaktadır. Düşük kül ve % 15' den daha az nem içeren ve 0.3 mm' den daha küçük kabuksuz odun tanecikleri tercih edilen yakıttır; fakat işlenmiş diğer biyokütle de kullanılabilmektedir [20].

3.2.2. Karbonizasyon ve Piroliz

Biyokütlenin havasız veya herhangi bir reaktanın olmadığı ortamda termal bozunmaya uğratılması sonucu katı, sıvı ve gaz yakıtlar üretilebilir. Termal bozundurma, katı ürün verimi maksimum olacak şekilde gerçekleştirilirse karbonizasyon adını alır. Biyokütle karbonizasyonunda temel tepkime, suyun aşağıdaki gibi karbo-hidrat bileşiğinden ayrılması ile ilerler [16]:

$$C_{6n}(H_2O)_{5n} \rightarrow 6n\,C + 5n\,H_2O \qquad \textbf{(3.2)}$$

Karbonizasyonun ana ürünü "char" olarak adlandırılan, karbon içeriği yüksek katıdır. Uygulamada yukarıdaki tepkime başka tepkimelerle birlikte gerçekleştiği için verim çok yüksek olmaz. Gerçekleşen tepkimelerin en önemlisi 3.3 denkleminde gösterilen tepkimedir.

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad \textbf{(3.3)}$$

Bu tepkime piroliz gazının ana bileşenlerinin ve oldukça yüksek sıcaklıklarda üretilen çeşitli bileşenlerin oluşumunu sağlar. Diğer ikincil tepkimeler ise aşağıda verilmiştir [16]:

$2\ CO + 2\ H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$ **(3.4)**

$C + 2\ H_2 \rightarrow CH_4$ **(3.5)**

$C + 2\ H_2O \rightarrow CO_2 + 2\ H_2$ **(3.6)**

Yan tepkimeler ısıl bozunum gaz ürününü oluşturur. Katı ürün (char), odundan elde edildiğinde odun kömürü adını almaktadır [16].

Karbonizasyon katı ürünü, yakıt olarak, metalürjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Tablo 3.2' de bu kullanım alanları verilmektedir. Bütün kullanım alanları için önemli olan özellikler; döküm yoğunluğu, kül içeriği, kükürt içeriği, uçucu madde içeriği, porozite, yüzey alanı, ısıl değer, sertlik ve öğütülebilirlik olarak sıralanabilir [21,22].

Tablo 3.2. Karbonizasyon Katı Ürünü Kullanım Alanları [23]

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

Termal bozundurma süreci sıvı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleşirse piroliz olarak adlandırılmaktadır. Termal bozundurma sonucu oluşan CO ve H_2 piroliz gazının ön bileşenleridir; ayrıca çalışma koşullarına ve biyokütlenin nem içeriğine bağlı olarak değişen oranlarda metan ve karbondioksit de bulunabilmektedir. Literatürde biyokütlenin cinsine bağlı olarak geniş bir aralıkta değişen gaz bileşimleri verilmiştir. Gaz bileşimlerindeki en önemli değişimlerin 773-1273 K sıcaklık aralığında olduğu saptanmıştır. Biyokütle kaynağı olarak şehir çöpleri ve odunun kullanıldığı bir çalışmada elde edilen gaz karışımı içerisindeki hidrojen ve karbon monoksitin hacim yüzdesinin 673 K' in üzerinde sürekli artmaya başladığı; bu artışın gaz karışımının sadece bu iki bileşenden oluştuğu 1273 K'e kadar sürdüğü saptanmıştır [24].

Biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda bozundurulması gaz ürün veriminde artışa, sıvı ve katı ürün veriminde ise düşmeye neden olmaktadır. Karbonizasyon veya pirolizde sıvı/katı ürün oranı ısıtma hızına bağlı olarak değişmektedir; karbonizasyon veya pirolizde ısıtma hızının düşük olması, katı ürün veriminin maksimum olmasına neden olmaktadır. Örneğin; uzun sürede ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz işleminde maksimum katı ürün verimine, yüksek sıcaklıklarda ve kısa sürede gerçekleştirilen piroliz işleminde ise maksimum sıvı ürün verimine ulaşılır. Biyokütleden gaz yakıtların eldesinde gazlaştırma süreçlerinin daha etkin olduğu bilinmektedir; bu nedenle, pirolizin asıl amacı sıvı yakıt üretimidir. Piroliz işlemi, yüksek sıcaklık ve basınçta çeşitli katalizörlerin varlığında gerçekleştirilerek, biyokütleden yüksek verimle sıvı ürünler elde edilebilmektedir [25].

Biyokütleden elde edilen pirolitik yakıt yağlarının yüksek oksijen ve kül içeriği, asiditesi, aşındırıcı olması ve polimerizasyona yatkınlığı bu yağların yakıt özelliğini ve ısıl değerini sınırlamaktadır. Bu nedenle bu yağların motor yakıtları gibi daha fazla hidrokarbon içeriğine sahip olmaları için pirolizden sonra önemli değişikliklere uğratılması gerekmektedir. Pirolitik yağlar doğrudan hidrojenle veya prosesin ara ürünleri ile tepkimeye sokularak yüksek basınç ve sıcaklıklarda yüksek hidrojen/karbon oranına sahip yakıtlar elde edilebilmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınçta katalizör kullanılarak pirolitik sıvıların katalitik hidrojenasyonu ve deoksijenasyonu ile daha yüksek hidrojen/karbon oranına sahip hidrokarbon sıvılarının elde edilmesi mümkündür [4].

3.2.2.1. Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz, biyokütlenin enerji içeriği yüksek ve daha değerli ürünlere dönüşümünü sağlamak amacı ile oksijensiz ortamda uzun sürede gerçekleştirilen ısıl bozundurma sürecidir. Yavaş piroliz, geleneksel olarak odun kömürü üretiminde uygulanmaktadır. Piroliz koşulları, yüksek gaz ve sıvı ürün verimleri ile %5'ten daha düşük odun kömürü verimi elde edilebilecek şekilde ayarlanabilmektedir. Odun havasız ortamda ısıtıldığı zaman bozunarak karbonize katı ürüne ve uçucu bileşenlere dönüşür. Uçucu bileşenler soğuma ile yoğunlaşarak pirolignitik asit adı verilen sıvı maddeye dönüşürler. Çam gibi yumuşak ağaçların kuru distilasyonu sonucunda da benzer ürünler oluşmakla birlikte, daha hafif çam yağları ve terpentin gibi terpen sıvıları, metanol, asetik asit, allil alkol, eser miktarda aseton ve diğer suda çözünebilen bileşikler oluşmaktadır [6].

Biyokütlenin pirolizi ile edilen ürün karışımlarının çok kompleks olmaları ve belirli ürünler için seçiciliklerinin düşük olması nedeniyle bu ürünlerinin seçiciliklerini artırabilmek için, reaktan veya katalizör eklenmesi ya da piroliz koşullarının değiştirilmesi gerekmektedir [4].

3.2.2.2. Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıkta kısa sürede gerçekleşen ısıl bozundurma sürecidir. Bu süreçte biyokütle, havasız ortamda hızla ısıtılır, bozunma sonucu açığa çıkan gazlar yoğunlaşarak koyu kahverengi bir sıvıya dönüşür. Oluşan sıvı ürün piroliz sıvısı, piroliz yağı, biyo-yağ, biyo-petrol, biyo-yakıt, piro-odunsu asit, odun sıvısı, odun yağı, odun distilatı gibi birçok şekilde adlandırılır ve doğrudan yakıt, benzin, dizel yakıtı üretimi ve çeşitli kimyasalların eldesi için kullanılır. Bir başka deyişle, geleneksel yakıtlara alternatif bir yakıttır ve dünya petrol rezervlerinin azalmasıyla gittikçe önem kazanmaktadır. Hızlı pirolizin önemli başlıca özellikleri; çok yüksek ısıtma ve ısı transfer hızının olması, sıcaklığın 773 K civarında olması ve piroliz gazlarının biyo-yağ eldesi için hızlı soğutulmasıdır [6,26,27].

Hızlı piroliz yönteminde biyokütlenin bir veya bir kaç saniyede 673-923 K arası sıcaklıkta kalması sağlanmaktadır. Geleneksel pirolizde olduğu gibi, bazı özel kimyasalların seçicilikleri hızlı pirolizde de düşüktür. Biyokütlenin hızlı ısıtılması, biyokütlede bulunan polimerik bileşenlerin kırılmasına neden olmakta ve bunun sonucunda da oksijenlenmiş monomer ve polimerlerden oluşan, ağırlıkça %60-70

oranında birincil gaz ürünler oluşmaktadır. Hızlı piroliz neticesinde elde edilen ürünün hızlı ve etkili bir şekilde soğutulması ve kısa reaktörde kalma süreleri belirli ürünlerin oluşumunu sağlamaktadır [28].

3.2.2.3. Karbonizasyon ve Pirolizi Etkileyen Faktörler

Karbonizasyon ve pirolizi etkileyen pek çok faktör vardır. Bu faktörler biyokütlenin yada karbonizasyonun ve pirolizin yapıldığı proseslerin özelliklerinden etkilenmektedirler. Biyokütlenin karbonizasyon ve pirolizini etkileyen faktörler tablo 3.3.'te verilmiştir [29].

Tablo 3.3. Biyokütle Karbonizasyonu ve Pirolizini Etkileyen Değişkenler [29]

A. Biyokütlenin özellikleri	**B.** Proses değişkenleri
1. Organik yapı 2. İnorganik yapı 3. Nem içeriği 4. Gözeneklilik 5. Kül miktarı 6. Uçucu bileşenler 7. Tane boyutu 8. Isıl değeri 9. Sabit karbon/uçucu madde oranı 10. Selüloz/lignin oranı 11. Alkali metal içeriği	1. Sıcaklık 2. Isıtma hızı 3. Gaz ortamın özellikleri (inert gaz, reaktif gaz, basınç) 4. Reaktörde kalma süresi 5. Reaktör geometrisi 6. Katalizör

Katyal, S. ve çalışma arkadaşları [30] şekerkamışı posasının karbonizasyonunu sabit yataklı reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklık, ısıtma hızı, inert gaz debisi ve partikül boyutu gibi proses değişkenlerinin katı ürün bileşimi ve verimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Deneyler, 523-973 K aralığında, 5-30 K/dak ısıtma hızında, 350 cc/dak azot gazı debisinde gerçekleştirilmiştir. Azot gazının farklı debilerinin (0-700 cc/dak) ve posanın farklı boyutlarının karbonizasyona etkisi gözlemlenmiştir. Katı ürün verimi ve bileşimini etkileyen değişkenlerden en önemlisinin karbonizasyon sıcaklığı olduğu görülmüştür. Karbonizasyon sıcaklığı artırıldıkça katı ürün veriminin azaldığı ve verimdeki düşüşün 773 K' e kadar hızlı,

daha yüksek sıcaklıklarda daha yavaş olduğu belirlenmiştir. Katı ürün veriminin ısıtma hızı ve tanecik boyutundan etkilenmediği gözlemlenmiştir. İnert gazı debisinin artması ile katı ürün verimi azalmıştır. Oluşan katı ürünün sabit karbon ve kül içeriğinin sıcaklıkla arttığı, 773 K'den daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen katı ürünün yüksek karbon içeriğine sahip olduğu, yenilenebilir yakıt ve aktif karbon üretimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Chen, G. ve çalışma arkadaşları [31] pirinç atığı ve testere talaşının pirolizini kesikli piroliz sisteminde gerçekleştirmişlerdir. Tepkime sıcaklığı, uçucu fazın reaktörde kalma zamanı, ısıtma hızı, rektörün geometrik şekli gibi parametrelerin gaz ürün verimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Isıtma hızı, sıcaklık ve uçucu fazın reaktörde kalma zamanı artırıldıkça gaz ürün veriminin arttığı, katı ürün veriminin azaldığı belirlenmiştir. Piroliz, silindir ve dikdörtgen prizması şekline sahip iki reaktörde gerçekleştirilmiştir. Dikdörtgen prizması şeklindeki reaktör birim hacim başına daha büyük yüzey alanına sahip olduğundan biyokütle tanecikleri ile reaktör arasındaki ısı transferi daha etkin bir şekilde gerçekleşmiştir. Dikdörtgen prizması şeklindeki rektörde elde edilen gaz ürün veriminin silindirik reaktöre kıyasla daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen gaz ürünün ısıl değeri 13-15 MJ/Nm^3 aralığında değişmiştir.

Demirbaş, A. [32] çeşitli biyokütle örneklerinin farklı sıcaklıklarda karbonizasyonunu gerçekleştirmiştir. Karbonizasyon ürünlerinin (katı, gaz, sıvı) verimleri ve kimyasal bileşimlerinin karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak değişimini incelemiştir. Biyokütle numunesi olarak kullanılan fındık tahıl kabuğu ve mısır koçanının farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, gaz, sıvı ve katran verimleri Tablo 3.4'te görülmektedir.

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

Tablo 3.4: Çeşitli Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyonu ile Elde Edilen Katı, Yüzde Gaz, Sıvı ve Katran Verimleri[32]

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

Lappas, A.A. ve çalışma arkadaşları [33] sürekli katı rejenerasyonu ile döner akışkan yataklı reaktörde biyokütlenin flaş pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Bu sistemde geleneksel ve katalitik piroliz etkin bir biçimde yürütülmüştür. Flaş piroliz koşulları sağlanmış ve ağırlıkça %70 sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Geleneksel pirolizde elde edilen katı ürün verimi katalitik pirolizde elde edilen katı ürün veriminden düşük olmuştur. Bu çalışmada kullanılan iki katalizörün (FCC ve ZSM-5) biyoyağdaki farklı kimyasal grupların verimlerini çok fazla etkilemediği gözlemlenmiştir. Uygun katalizörlerin kullanımı ile kararlı yapıda biyoyağ üretiminin gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir. Ancak, biyoyağ kararlılığı ve yakıt kalitesini etkileyen faktörler hakkında daha kesin sonuçlar alabilmek için daha fazla deney yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Açıkgöz, C. ve çalışma arkadaşları [34] piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, tanecik boyutu ve sürükleyici gaz debisinin piroliz ürünlerinin verimleri ve bileşimleri üzerindeki etkilerini belirlemek için keten tohumunun sabit yataklı reaktörde pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklığın 823 K, tanecik boyutunun 0.6-1.8 mm, ısıtma hızının 300 K/dak, sürükleyici gaz debisinin 100 cc/dak olduğu durumda ağırlıkça %57.7 olarak maksimum yağ verimi elde edilmiştir. Piroliz ürünleri elementel analiz, kromatografik ve spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Bu analizler

sonucunda $CH_{1.64}O_{0.11}N_{0.03}$ formülüne ve 38.45 MJ/kg ısıl değere sahip olan sıvı ürünün yenilenebilir bir yakıt olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

3.2.3. Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütlenin yüksek sıcaklıkta kısmen okside edilerek (1073-1173 K) yanabilir bir gaz karışımına dönüştürülmesidir. Gazlaştırma, karbonizasyon ve piroliz gibi bir ısıl bozundurma işlemidir. Bu işlemde gaz üretimi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Elde edilen gaz yakıt, ısı ve buhar üretmek amacıyla yakılabilir ya da gaz türbinlerinde elektrik üretmek amacıyla kullanılabilir.

Biyokütle hammaddeleri yüksek oranda uçucu madde içermektedir. Örneğin tipik bir kömürün uçucu madde içeriği % 30-45 arasında iken, bu değer odunda % 70-90'dır. Çoğu biyokütle hammaddelerinin relatif olarak büyük bir fraksiyonu düşük ve orta sıcaklıklarda kolayca uçucu hale gelmektedir ve bu organik uçucular hemen gaz ürünlere dönüştürülebilmektedir. Çoğu biyokütle hammaddesinin gazlaştırılması sonucunda oluşan katı ürünler yüksek reaktiviteye sahiptir ve hızla gazlaşmaktadır. Piroliz için gereken ısı, genellikle bir gaz yakıtın yakılmasıyla üretilmektedir. Özellikle besleme hammaddesine, ısıtma hızına, piroliz sıcaklığına ve reaktörde bekleme süresine bağlı olarak değişen miktarda katı ürün, katran, yağlı sıvılar, gazlar ve su buharı oluşmaktadır. [4]

3.2.3.1 Hava veya Oksijen ile Gazlaştırma

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

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad \textbf{(3.7)}$$

$$C + 1/2O_2 \rightarrow CO \quad \textbf{(3.8)}$$

$$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 \quad \textbf{(3.9)}$$

$$CO_2 + C \leftrightarrow 2CO \quad \textbf{(3.10)}$$

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

$$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \quad \textbf{(3.11)}$$

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

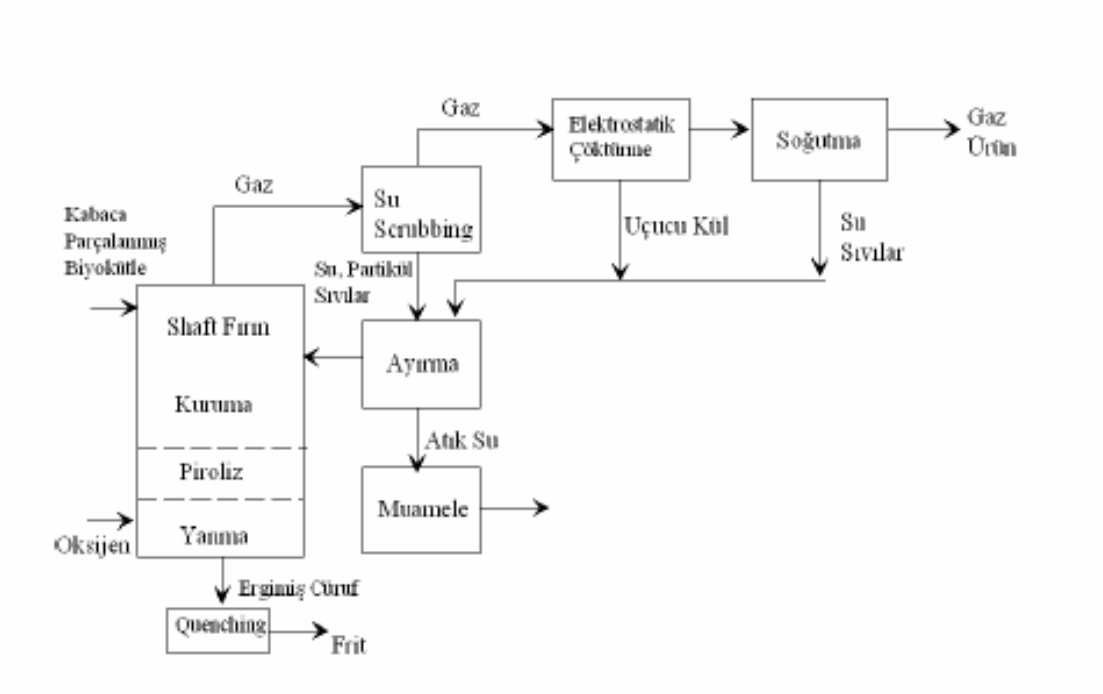
Yağ ve katranın gaz ile birlikte distillenebildiği basit gazlaştırıcılarda en uygun yol gazın yoğuşmaya uğramadan yakılmasıdır; aksi takdirde, yapılması zor olan bir temizleme işleminin uygulanması gerekir. Biyokütlenin hava ile gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz ürüne "jeneratör gazı" adı verilir[18].

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

Gazlaştırma sürecinde gerekli oksijen hava kullanılarak sağlandığından ısıl değeri orta seviyede olan gazlara göre daha yüksek konsantrasyonlarda hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksit içeren düşük ısıl değere sahip gazlar oluşmaktadır. Saf oksijen veya oksijence zenginleştirilmiş hava kullanıldığında ise, daha yüksek ısıl değere sahip gazlar elde edilmektedir. Bazı kısmi oksitleme proseslerinde, aynı reaktör bölgesinde çeşitli kimyasal tepkimeler aynı anda meydana gelebilmektedir. Diğer bazı proseslerde ise reaktör çeşitli bölgelere ayrılabilir; bunlar, kurutma, piroliz ve yanma bölgeleridir[4].

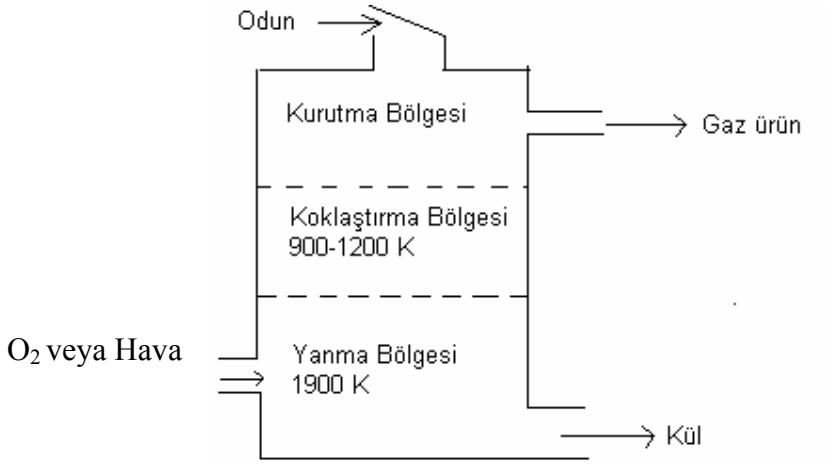
Örnek bir gazlaştırma sistemi (Şekil 3.2), üç bölgeli dikey şaftlı reaktör fırını kullanmaktadır. Bu proseste, kabaca parçalanmış besleme, fırının üstünden beslenir. Birinci bölge içerisinden bu besleme aşağıya doğru düşerken, yukarı doğru yükselen sıcak gazlar tarafından kurutulur ve bu arada gazlar da besleme tarafından kısmen temizlenmiş olur. Gazın sıcaklığı yaklaşık 588 K' den 313-473 K aralığına düşer. Kurumuş besleme daha sonra sıcaklığı 588-1273 K arasında değişen piroliz

bölgesine girer. Oluşan katı ürün ve kül daha sonra, katı ürünün saf oksijen ile kısmen oksitleneceği kalp adı verilen bölgeye iner. 1923 K civarındaki cüruflaşma sıcaklıkları bu bölgede meydana gelir ve metal oksitlerin ergimiş cürufu kalp bölgesinin tabanında bir sıvı havuz meydana getirir. Gaz ürün, uçucu kül ve içerdiği sıvılarından temizlenerek reaktöre tekrar gönderilmek üzere işlemden geçirilir. Tipik bir gaz bileşimi, mol yüzdesi olarak % 40 karbon monoksit, % 23 karbondioksit, % 5 metan, % 5 C_2'ler ve % 20 hidrojenden oluşmaktadır. Bu gazın üst ısıl değeri 14.5 MJ / m^3'tür. [35]



Şekil 3.1: Üç Bölgeli Şaftlı Reaktör Fırında Sentez Gazı Üretimi[35]

Kısmi yanma uygulanan gazlaştırma sistemlerinden biri Şekil 3.3'de gösterilen standart sistemdir[36].



Şekil 3.2: Standart Gazlaştırma Sistemi [36]

Standart gazlaştırma sistemine beslenen biyokütle kaynakları, ilk olarak aşağıdan yükselen sıcak gazlarla oluşan kurutma bölümüne girer. Bundan sonra kuru biyokütle yerçekiminin etkisiyle ayrıştırma bölgesine girer. Bu bölgedeki oksijen derişimi, alttaki yanma bölümünden çıkan karbonmonoksitin varlığı ile azalır. Bu koşullar altında beslemenin içerdiği hidrojen, hidrojen gazına ve küçük moleküllü hidrokarbonlara dönüşürken, karbon monoksitin bir kısmı oksijen ile birleşerek karbondioksite dönüşür. Oluşan karbon içerikli madde, katı yanma bölgesine doğru ilerler. Yanma bölgesinde oluşan kül kolonun tabanından alınır. Karbonmonoksit ise beslemeye ters yönde, yukarı doğru hareket ederek maksimum ısı transferini sağlar ve bu ısı transferi sonucu gazlaştırma işlemi gerçekleşir. Gazlar reaktörü üstten terk ederler ve bu sırada sahip oldukları ısı ile besleme akımındaki nemi uzaklaştırırlar. Bu süreçte bazı yağ isleri oluşur; ancak bu isleri bir gaz yıkayıcı ile uzaklaştırmak mümkündür. Çıkıştaki kuru gazların ortalama ısıl değeri 13 MJ/m^3 'tür. Bu sistemde katı atıkların gaz ürün karışımına enerji dönüşüm verimi %60-65 civarındadır[36].

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

kadar fazla azaltılırsa, gaz ürünün ısıl değeri o kadar yüksek olmaktadır. Tam yanma için gereken teorik hava miktarının % 20, 50 ve 75'i kullanıldığında, oluşan gazların ısıl değerleri sırasıyla 9.0, 4.3 ve 2.2 MJ/m^3 olmaktadır[37].

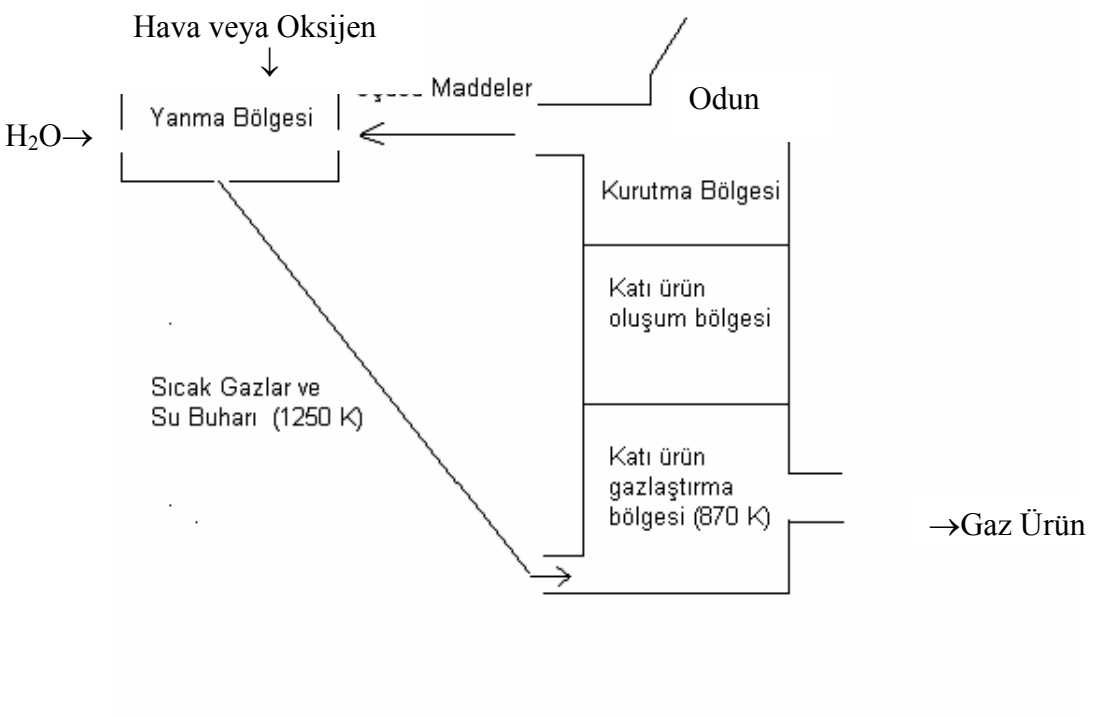
3.2.3.2 Su veya Su Buharı İçeren Gazlaştırma Süreçleri

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

$$C(k) + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad \textbf{(3.12)}$$

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

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



Şekil 3.3: Lacotte Sistemi

Bu sistemde, standart sistemden farklı olarak gaz ürün karışımı kolonun tabanından alınır. Lacotte sistemi hava üflemeli ise gaz ürünlerin ısıl değeri 8 MJ/m^3, oksijen

üflemeli ise 11 MJ/m^3 civarında olmaktadır. Bu da ısıl verimin %70-75 olduğunu göstermektedir [36].

3.2.3.3 Hidrojen İle Gazlaştırma

Bu süreçte, gazlaştırma hidrojen ortamında gerçekleştirilmektedir. Hidrojen ile gazlaştırmayla ilgili olarak yürütülen araştırmaların çoğu, sonuç ürün olarak metanı hedeflemektedir. Bu yaklaşım, sentez gazının ardışık olarak üretilmesini ve metan üretmek amacıyla karbon monoksitin hidrojen ile metanasyonunu kapsamaktadır. Diğer bir yol, beslemenin hidrojen ile doğrudan reaksiyonunu kapsamaktadır. Bu süreçte, parçalanmış besleme, birinci kademedeki reaktörde, hidrojen içeren bir gaz ile rölatif olarak yüksek metan konsantrasyonundaki bir gaza dönüştürülür.

Birinci kademede ele geçen char, birinci kademe için, hidrojence zengin sentez gazını üretmek için ikinci kademedeki reaktörde kullanılır. Saf hidrojen kullanılarak 1.72 MPa'da ve 870°C'de serbest düşmeli ve hareketli yatak modlarındaki tek kademeli hidrogazlaştırıcılar ile elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 3.5'te gösterilmiştir.

Tablo 3.5. Entegre Hidrogazlaştırma Proseslerinin Birinci Kademesinden Elde Edilen Gazların Bileşimi ve Verimi [38]

Ürün	Serbest düşmeli	Hareketli Yatak
Bileşim, mol %		
H_2	31.9	13.3
CO	45.9	51.9
CO_2	10.1	16.1
CH_4	10.4	17.2
C_2H_6	1.2	1.1
Benzen	0.5	0.4
Verim, m^3/kg kuru besleme	1.1	0.95
Metanasyondan sonra 1. kademede elde edilen toplam CH_4'ün fraksiyonu	0.26	0.52

Odunun, su buharı ve hidrojen ortamlarında gazlaştırılması ile ilgili çalışmalar birbirleri ile karşılaştırılırsa, su buharı ile gazlaştırmanın hydrogasification'a göre çok daha hızlı ilerlediği görülmüştür. Birbiri ile mukayese edilebilen bekleme sürelerinde, hidrojen kullanıldığında elde edilen karbon dönüşümlerinden % 30-40 fazlası su buharı kullanıldığında elde edilmiştir. 0.45'e kadar olan su buharı/odun ağırlık oranları karbonun dönüşümünü arttırmıştır; fakat metan konsantrasyonu üzerindeki etkisi çok düşük kalmıştır. Diğer deneyler göstermiştir ki, ticari

metanasyon ve kraking katalizörleri ile kombinasyon halindeki, odunun potasyum karbonat katalizörlü su buharı gazlaştırması, atmosferik basınçta, 700°C civarında ve su buharı/odun ağırlık oranı 0.25'in altında olduğunda, metan ve karbondioksitin esasen eşit hacimlerini içeren bir gaz karışımı elde edilebilmektedir. Diğer katalizör kombinasyonları, 750°C'de ve su buharı/odun ağırlık oranının yaklaşık 0.75 olduğu durumda 2/1 hidrojen/karbon monoksit oranına ve az miktarda metana sahip yüksek verimde gaz ürün üretebilmektedir. [6]

3.2.4. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, katalizör varlığında, düşük sıcaklık ve yüksek basınçta uygulanan bir termokimyasal süreçtir. Bu süreç sonucunda ticari bir sıvı ürün oluşur. Sıvılaştırma, orta ve yüksek sıcaklıklarda, yüksek basınçlarda hidrojen ilavesiyle gerçekleştirilir.

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

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

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

Diğer bir ilgi çekici katalitik sıvılaştırma yöntemi, biyokütle-su bulamaçlarının (LBL prosesi) veya biyokütle-geri dönüşüm bulamaçlarının (PERC prosesi) yüksek

sıcaklık ve basınçlarda, ağır sıvı yakıtları oluşturmak üzere sodyum karbonat ve karbon monoksit gazı ile tepkimeye sokulmasıdır. Bu yöntem ile biyokütle ve atıkların yanabilen fraksiyonu 523-698 K ve 10-28 MPa koşulları altında ağırlıkça % 40-60 verimle sıvılaştırılmıştır. Yüksek tepkime sıcaklıklarında genellikle düşük viskoziteli ürünler elde edilmiştir; katı veya yarı katı ürünler tepkime sıcaklığı 573 K' in altında olduğu için hiç oluşmamıştır. Ancak, sıvı ürünlerin sahip olduğu yüksek azot ve oksijen içerikleri ile kaynama karakteristikleri ve yüksek viskozite aralığı, bunların petrolün yerine geçmesini güçleştirmektedir. Diğer süreçler ile bu özelliklerin iyileştirilmesi gereklidir. Orijinal PERC prosesinde adımlar sırasıyla şöyledir: Odun yongalarının ince toz haline getirilmesi ve bunun için kurutularak öğütülmesi, elde edilen tozun geri dönüştürülen ürün yağı ile % 90 yağ + % 10 odun tozu oranında karıştırılması, karışımın sodyum karbonat içeren su ile harmanlanması ve bu bulamacın 27.6 MPa ve 643 K' de sentez gazı ile tepkimeye girmesidir. Modifiye edilmiş LBL prosesinde ise, odunun seyreltik sülfürik asitte kısmen hidrolizi sonucu oluşan ve çözünmüş şekerler ile yaklaşık % 20 oranında katıları içeren sulu bulamaç 27.6 MPa ve 643 K' de sentez gazı ve sodyum karbonat ile işlenmesinden oluşmaktadır. Oluşan yağ ürün 6 nolu boyler yakıtına eşdeğerdir. Ayrıca, yaklaşık % 50 oranında fenolikler, % 18 yüksek kaynama sıcaklıklı alkoller, % 18 hidrokarbonlar ve % 10 su içermektedir. Odun su bulamaçlarının LBL prosesi ile sıvılaştırılması değerlendirilmesi, küçük ölçekli ekipmanlarda gerçekleştirilebilmektedir. Sıvılaştırma sonucu elde edilen yağlar, PERC prosesi ile üretilen yağlara benzerdir; fakat, daha düşük verime sahiptir. [4]

3.3. Biyolojik Dönüşüm Süreçleri

3.3.1. Anaerobik Bozundurma İle Biyogaz Üretimi

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

Metan gazı üretiminde kullanılacak hammaddenin iyi seçilmesi gerekir. Hammaddenin organik madde içeriğinin yüksek olması, mikrobiyal ayrışmaya direnç göstermemesi gerekmektedir. Bu yüzden bütün hayvanların dışkılarından

yararlanıldığı gibi, insan dışkıları ve çiftlik atıkları en uygun hammaddelerdir. Biyogaz üretimi; sıvılaştırma, asitleştirme, metan üreten bakteriler tarafından metan oluşum süreçleri olmak üzere üç aşamada gerçekleşmektedir. Organik maddeleri parçalayan bakteriler Lactabacillus, Peptococcus Anaerobus, Actinomyces, Corynebacterium'dır. Metan oluşturan bakteriler ise Methanobacteri, Methanobacillus, Methanococcus ve Methanosorcina'dır.

Isıl değeri yüksek olan biyogazın bileşimi; sıcaklık, besin ortamı, toksik maddeler, pH ve yükleme hızı gibi etkenlerle değişmektedir. Biyogazın yakıt değeri tamamıyla bileşimindeki yanıcı metan gazından ileri gelmektedir ve enerji içeriği 20-26 MJ/m^3 arasında değişir. Saf metan için bu değer 35 MJ/m^3' tür. Biyogaz ısıtma, pişirme ve aydınlatma amacıyla kullanıldığı gibi çift yakıtlı dizel motorlarda mekanik güç sağlamak için de uygun bir enerji kaynağıdır.

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

mikroorganizmaların sistemdeki miktarları artırılır ve sindirim hızlı bir şekilde gerçekleştirilir.

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

Bir yakıt olarak biyogazın dezavantajı, nakledilmesi ve depolanmasının zor olmasıdır. Alçak ve yüksek basınçlarda biyogaz, kullanım amacına göre depolanabilir. Biyogaz depolama ünitesi ile gaz kullanıcı alet arasına alev tuzağı konulması gereklidir. Ayrıca nem de biyogaz için istenmeyen bir bileşendir. Boru hatlarında, özellikle alçak noktalarda su halinde birikerek tıkanmalara, soğuk günlerde donmalara sebep olur. İçten yanmalı motorlarda yakıt olarak biyogaz kullanılacağı zaman karbondioksitin su ile yıkanması ve kostik kimyasal madde ilavesiyle uzaklaştırılması gerekir. Karbondioksitin uzaklaştırılmasıyla biyogazın metan oranı artar ve ısıl değeri 18-24 MJ/m^{3}' ten 37.3 MJ/m^{3}' e kadar yükselebilir. [39]

3.3.2. Anaerobik Bozundurma İle Etanol Üretimi

Basit şekerlerden maya fermantasyonu ile etanol üretimi çok eski, bilinen bir süreçtir ve alkol üretimi için uygulanmıştır. Alkol yakıtlar yakın geçmişte kullanılmaya başlanmıştır; ancak, kimyasal olarak etanol çok eskiden beri üretilmektedir. Etanol üç tip biyokütle türünden elde edilebilir. Bunlar; şekerli maddeler, nişastalı maddeler ve selülozik maddelerdir [40].

Nişastalı, selülozik ve şekerli atıkların hidrolizi ile elde edilen hidrolizatlardan anaerobik fermantasyonla etanol elde edilir. Etanol, benzin ve dizel yakıtın özellikleri Tablo 3.6' da görülmektedir [39].

Tablo 3.6: Etanol, Benzin ve Dizel Yakıtın Fiziksel Özellikleri [41]

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

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

Biyokütleden mayalanma ile etanol üretimi aşağıdaki tepkimeler uyarınca gerçekleşir [36]:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 4C_2H_5OH + 4CO_2 + \text{ısı} \quad \textbf{(3.13)}$$

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2 + \text{ısı} \quad \textbf{(3.14)}$$

Katı sakkarozun, katı glikozun ve sıvı etanolün yakılması sonucu açığa çıkan ısı miktarları sırasıyla 5.647, 2.816, 1.371 MJ/mol' dür. Yukarıdaki tepkimeler uyarınca 1 mol sakkarozdan 4 mol, 1 mol glikozdan ise 2 mol etanol üretilmektedir. Bu durumda; 5.647 MJ' lük enerji içeriğine sahip olan sakkarozdan 4x1.371=5.484 MJ' lük enerji içeriğine sahip etanol, 2.816 MJ' lük enerji içeriğine sahip glikozdan ise 2x1.371=2.742 MJ' lük enerji içeriğine sahip etanol üretilmektedir. Her iki tepkimenin %97 verimle gerçekleştiği görülmektedir. Pratikte ise şekerden üretilen etanolün verimi ağırlık olarak yaklaşık %46 civarındadır [36].

3.3.3. Anaerobik Bozundurma İle Hidrojen Üretimi

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

Fotosentetik bakterilerle hidrojen üretimi sırasında; nitrojenaz ve hidrojenaz enzimleri rol oynar. Bakterilerden anaerobik fototrofik olanlar hidrojen üretimi için organik asitler ve indirgenmiş sülfür bileşiklerinin her ikisinden de

yararlanabilmektedir. Mor sülfürsüz bakteriler ya da yeşil ve mor sülfürlü bakteriler bu karbon kaynaklarını hidrojene dönüştürmektedirler. Azot yokluğunda indüklenen nitrojenaz enzimi protonları hidrojene indirgenmektedir. Bu işlem, ışıkla uyarılan ve ATP'ye bağımlı bir reaksiyondur ve aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$2H^+ + 2e^- + 4ATP = H_2 + 4ADP + 4P_i \quad \textbf{(3.15)}$$

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

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

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

Moleküler hidrojen eldesinin en önemli hedeflerinden biri genetik modifikasyonlar ile ideal bir bakteri soyunun elde edilmesidir. Dünyada birçok laboratuar uygun genetik değişiklik için çaba sarf etmektedir. TÜBİTAK-Gen Mühendisliği ve

Biyoteknoloji Enstitüsü Moleküler Biyoenerjetik Laboratuvarı da bunlardan biridir. Ayrıca güneş ışığının daha çok kullanılabilmesini sağlayan büyük ve farklı şekilde tasarlanmış biyoreaktörlere gereksinim vardır. Bu yöntemlerle elde edilecek hidrojenle çalışan yakıt pillerinin üreteceği elektrik, ya da yakıt pilleri ile çalışan araçlar, otobüsler ya da evlerimizin ısıtılması, artık hayali olmaktan çıkmış olup, ABD, Japonya, Avrupa ülkelerinde prototipleri yapılmış örnekler sergilenmektedir. [41]

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışmada, İstanbul yöresinden sağlanan, populus hibritlerinden (Populus Euroamericana) olan Melez Kavak'ın karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı koşullardaki karbonizasyon özellikleri incelenen bu numunenin, yapısal ve yakıt analizleri de standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

4.1. Melez Kavak Numunesine Uygulanan Analizler

Melez kavak numunesinin yakıt özelliklerini belirlemek amacıyla ısıl değer ölçümü ile kısa ve elementel analizleri ASTM standartlarına [42-45] uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Numunenin kısa analiz ve ısıl değer ölçüm sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. Isıl değer ölçümü Janke&Kunkel marka IKA-Calorimeter C7000 Model cihaz kullanılarak yapılmıştır.

Melez kavak numunesinin elementel analizi Euro EA 3000 model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Elementel analiz deneyinde, kalay kapsüller içine konan numune 1293 K'de saf oksijen ortamında yakılarak çıkan gazların analiziyle numunenin C, H, N içerikleri belirlenmiştir. C, H, N ve kuru temelde kül içerikleri toplamı 100'den çıkarılarak elementel oksijen içerikleri hesaplanmıştır. Oksijen gazının ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan helyum gazının basıncı 4 bar'dır. Elementel analiz sonucunda melez kavak numunesinin kuru temeldeki karbon içeriğinin % 43, hidrojen içeriğinin % 6, oksijen içeriğinin % 47.56 olduğu bulunmuştur [46]. Elementel analiz sonuçları kullanılarak melez kavağın ampirik formülü $CH_{1.67}O_{0.83}$ olarak belirlenmiştir.

Melez kavak numunesinin yapısal özelliklerini belirlemek için ekstraktif madde analizi ASTM standardına göre gerçekleştirilmiştir [47] . Lignin analizi Van Soest Yöntemi [48], holoselüloz analizi ise S. Huş'un "Selüloz ve Selüloz Odununun Kimyasal Analiz Metotları" isimli yayınında belirtilen yöntem [49] uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda numunenin orijinal temeldeki ekstraktif madde içeriğinin % 4.07, lignin içeriğinin % 26.28 ve holoselüloz

(Hemiselüloz + Selüloz) içeriğinin % 66.53 olduğu bulunmuştur. Melez Kavak numunesinin kısa analiz sonuçları ve üst ısıl değeri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Melez Kavak Numunesinin Kısa Analiz Sonuçları ve Üst Isıl Değeri

Nem(%)	10
Uçucu Madde(%)(orijinal madde)	77
Uçucu Madde(%) (kuru temel)	85.56
Sabit karbon(%)(orijinal madde)	11.75
Sabit karbon(%)(kuru temel)	13.06
Kül(%) (orijinal madde)	1.25
Kül(%) (kuru temel)	1.39
Üst Isıl Değer (MJ/kg.)	18.84

Yapısal analiz sonuçları, numunenin holoselüloz (hemiselüloz + selüloz) içeriğinin en yüksek değere sahip olduğunu bunu lignin ve ekstraktif madde içeriğinin izlediğini göstermiştir. Çalışmada kullanılan numune odunsu yapıda olduğu için ekstraktif madde içeriğinin düşük, lignin, homoselüloz içeriğinin ise yüksek olması beklenen bir sonuçtur.

4.2. Melez Kavak Numunesinin Karbonizasyonu

Melez kavak numunesinin karbonizasyonu, Termogravimetrik Analiz cihazı (TGA) ve boru fırın kullanılarak iki farklı sistemde gerçekleştirilmiştir. Her iki sistemde gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinin koşulları 2^3 faktöriyel tasarıma uygun olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon etkileri incelenmiş olan 3 parametre ve bu parametreler için seçilmiş olan seviyeler aşağıdaki gibidir:

Parametreler	Üst Seviye	Alt Seviye
Isıtma Hızı (K/dak)	20	5
Tanecik Boyutu (mm)	1.0-1.4	0.250-0.355
Sürükleyici Gaz (N_2)	40 (TGA)	0
Debisi (cc/dak)	300 (Boru Fırın)	

4.2.1. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sisteminin Tanıtılması

Deneysel çalışmalarda kullanılan Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı, Shimadzu Firması'nın TG 41 modelidir. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1773 K'dir. Sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısıl çift Pt-Rh alaşımıdır.

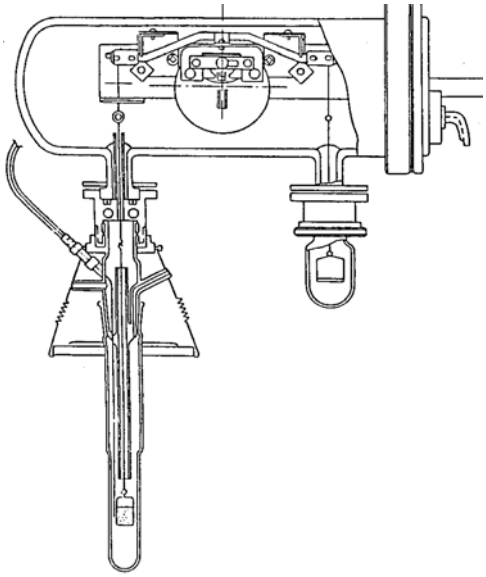
TGA cihazı çeşitli gaz atmosferlerinde çalışılabilecek şekilde tasarlanmıştır. Kullanılabilecek en yüksek gaz hızı 50 cc/dak' dır. Gerektiğinde 0.13 Pa' a kadar vakum altında çalışmak da olasıdır.

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

Kaydedici cihazın kağıt hızı 1.25, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0 ve 40.0 mm/dak olarak ayarlanabilmektedir. Analiz için kullanılabilecek madde miktarı en fazla 10 gram olabilmektedir ve duyarlılık 0.001 mg'dır. Kullanılan TGA cihazı Şekil 4.1'de ve cihazın kesiti Şekil 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Termogravimetrik Analiz Cihazı



Şekil 4.2. TGA Cihazının Kesiti

4.2.1.1. TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deneyleri

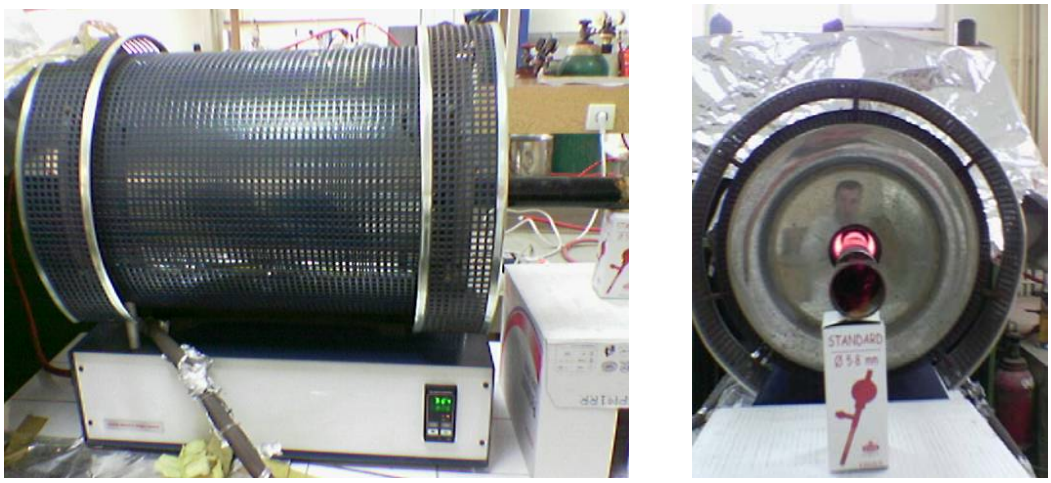
TGA sisteminde yürütülen karbonizasyon deneyleri için kaydedici kâğıt hızı 1,25 mm/dak olarak seçilmiştir ve her bir deneyde yaklaşık 40 mg numune karbonize edilmiştir.

Karbonizasyon deneylerinde, tane boyutu 0.250-0.355 mm ve 1-1.4 mm olan melez kavak numuneleri 5 K/dak ve 20 K/dak lineer ısıtma hızları ile 723 K karbonizasyon sıcaklığına kadar ısıtılmış ve ağırlık sabit kalıncaya kadar bu sıcaklıkta tutulmuştur.

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

4.2.2. Boru Fırın Sisteminin Tanıtılması

Karbonizasyon deneylerinde kullanılan boru fırın Lenton marka LTF 1600/B model fırındır (Şekil 4.3). Kullanılan boru fırının sıcaklığı, ısıtma hızı ve herhangi bir sıcaklıktaki bekleme süresi, Eurotherm 808 kontrol cihazı ile programlanabilmektedir. En yüksek çalışma sıcaklığı 1873 K olan fırının içi (+) 1 K hassasiyetle kontrol edilebilmekte ve çeşitli gaz atmosferlerinde çalışabilmektedir.



Şekil 4.3. Boru Fırın Cihazı

4.2.2.1. Boru Fırında Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deneyleri

Karbonizasyon deneylerinde, tane boyutu 0.250-0.355 mm ve 1-1.4 mm olan melez kavak numuneleri porselen kayıkçıklar içinde boru fırının ortasına yerleştirildikten sonra 5 K/dak ve 20 K/dak lineer ısıtma hızları ile 723 K karbonizasyon sıcaklığına kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta ağırlık sabit kalıncaya kadar (yaklaşık 1 saat) bekletilmiştir.

Karbonizasyon deneyleri statik ve dinamik olmak üzere iki farklı gaz atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Statik koşullarda yürütülen deneylerde karbonizasyon öncesi sistemden 15 dakika süreyle 300 cc/dak debide azot akımı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Dinamik koşullarda gerçekleştirilen deneylerde ise karbonizasyon süresince sisteme sabit debide (300 cc/dak) azot gazı beslenmiştir.

4.3. Civa Porozimetre ile Gözeneklilik Ölçümü

Farklı boyutlara sahip melez kavak numuneleri ile boru fırında karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünlerin gözeneklilik, yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve yoğunluk gibi fiziksel özellikleri civa porozimetresi kullanılarak belirlenmiştir.

Katıların gözenekliliğinin ve gözenek çap dağılımlarının civa porozimetresi kullanılarak ölçülmesi, civanın yüksek yüzey gerilimi nedeni ile katı yüzeylerini ıslatmaması prensibine dayanmaktadır. Islatma açısı 90^{o}'den büyük olan bir sıvı, küçük gözeneklere yüzey gerilimi nedeni ile kendiliğinden giremez; sıvının gözeneğin içine girmesi ancak bir dış basınç etkisi ile gerçekleşebilmekte ve uygulanması gereken basıncın büyüklüğü gözenek çapına bağlı olmaktadır. Gözenek çapı küçüldükçe uygulanması gereken basınç artmaktadır. Gözenek çapı ve basınç arasındaki ilişki Washburn eşitliği ile ifade edilmektedir [50].

$$p.r = -2 \cdot \gamma.\cos \Theta \qquad \textbf{(4.1)}$$

p: Uygulanan basınç (Pa),

r: Gözenek yarıçapı (μm),

γ: Civanın yüzey gerilimi (N/m),

Θ: Civanın ıslatma açısı

Bir civa porozimetresi genel olarak iki kısımdan oluşmaktadır:

1) Gözeneklerde tutulan havanın vakum uygulanarak alındığı ve civanın numune kabına dolmasının sağlandığı "civa doldurma hücresi" ve

2) Basınç uygulanarak civanın katı gözeneklerine girmesinin sağlandığı "basınç hücresi".

Bu çalışmada kullanılan civa porozimetresi de (Şekil 4.4)

1) Quantachrome FILLING APPARATUS (Doldurma Hücresi) ve

2) Quantachrome AUTOSCAN-33 (Basınç Hücresi)

olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.4. Gözeneklilik Ölçümünün Yapıldığı Civa Porozimetresi

(a) Quantachrome FILLING APPARATUS (Doldurma Hücresi)

(b) Quantachrome AUTOSCAN-33 (Basınç Hücresi)

Gözeneklilik değeri ölçülecek numune, tartımı alındıktan sonra cam ölçüm kabına (penetrometre) konulmakta ve ölçüm kabı doldurma hücresine yerleştirilmektedir; burada numuneyi içeren ölçüm kabına vakum uygulanmakta ve mutlak basınç yaklaşık 6.7 Pa değerine düşürüldükten sonra, seçici vananın konumu değiştirilerek

ve basınç yavaş yavaş 10.4 – 13.8 kPa'a kadar artırılarak ölçüm kabının civa ile dolması sağlanmaktadır; doldurma hücresinin basıncı atmosferik basınca kadar yükseltilerek yarıçapı 200-7 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ölçülmektedir.

Numune ile numunenin içinde bulunduğu numune kabı, doldurma hücresinden alınarak AUTOSCAN 33'deki basınç hücresine yerleştirildikten sonra bir piston kullanılarak yaratılan ve sabit hızla 227.7 MPa'a çıkarılan basınç, hidrolik bir yağ vasıtasıyla basınç hücresine iletilmektedir. Bu şekilde, yarıçapları 0.0032-7 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ve boyut dağılımları ölçülebilmektedir. Basınç 227,7 MPa değerine ulaştıktan sonra, basınç seçilen bir hızla otomatik olarak ortam basıncına kadar düşürülmekte ve gözeneklere giren civanın bir kısmının dışarı çıkması sağlanmaktadır.

Civanın, uygulanan basıncın etkisiyle girdiği gözenek hacmi ham veri olarak ölçülmektedir. Her iki hücrede de, civanın numune gözeneklerine girmesi sonucu, civa seviyesi azalmakta ve fark bir kapasitans yardımı ile ölçülmektedir. Ölçülen seviye farkı ile ölçüm kabının kesit alanı çarpılmak sureti ile gözenek hacim değerleri elde edilmektedir.

Deneysel olarak ölçülen bu ham veriler, bir paket bilgisayar programı yardımı ile, değerlendirilmekte ve numunenin toplam gözenek hacmi ile gözenek çap dağılımı saptanabilmektedir.

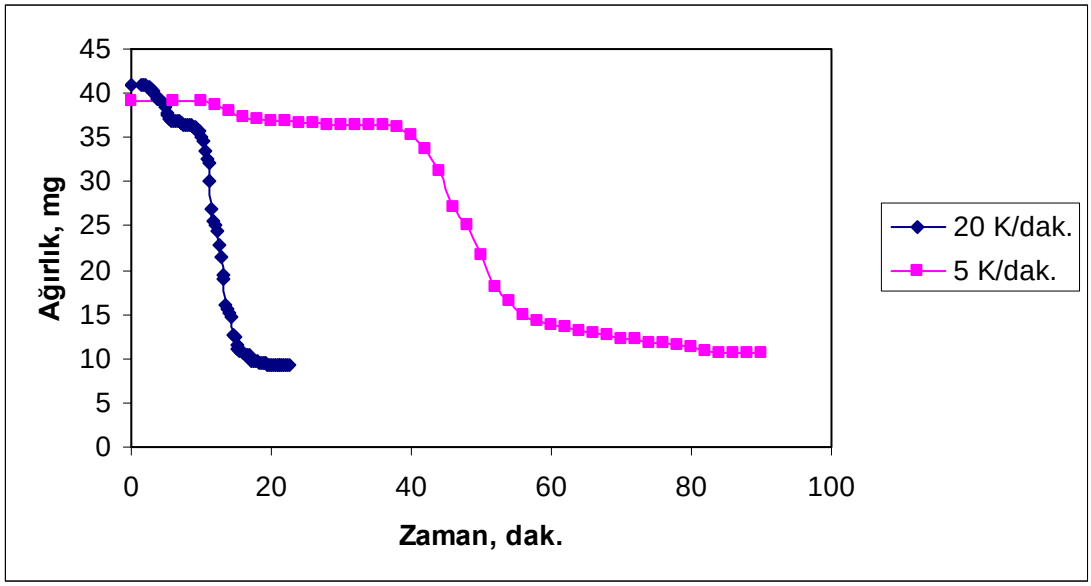
Ayrıca, ölçülen gözenek hacmi, toplam numune hacminden çıkartılarak gerçek numune hacmi ile yığın ve görünür yoğunluk değerleri de hesaplanabilmektedir.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

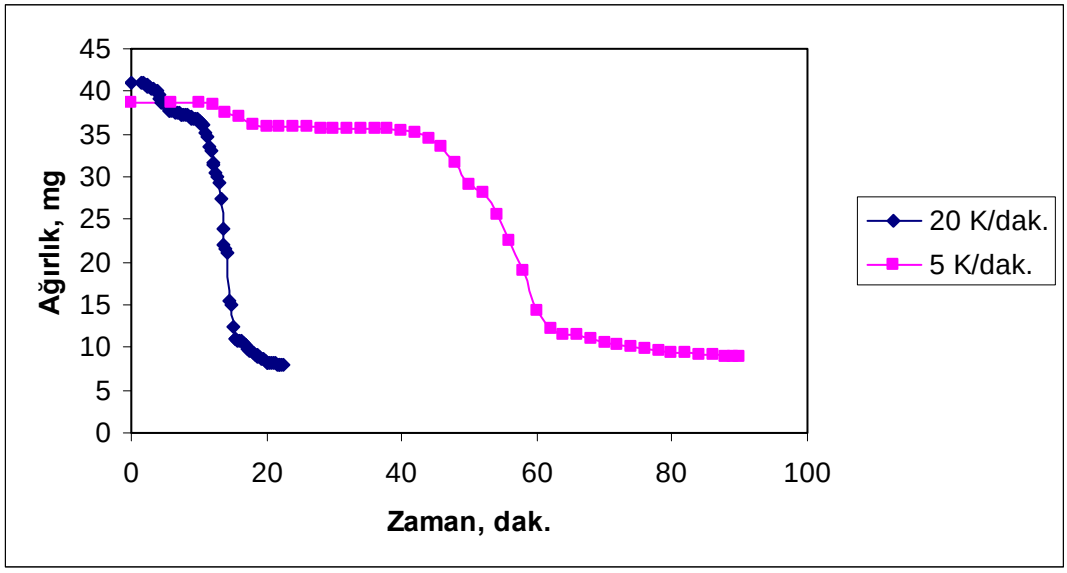
5.1. Isıtma Hızının Melez Kavağın Karbonizasyonuna Etkisi

Farklı karbonizasyon koşullarının melez kavak numunesinin katı ürün (char) verimine etkilerini incelemek amacıyla, TGA cihazında gerçekleştirilen karbonizasyon işlemleri sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de, TGA eğrileri ise Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3, Şekil 5.4'te özetlenmiştir.

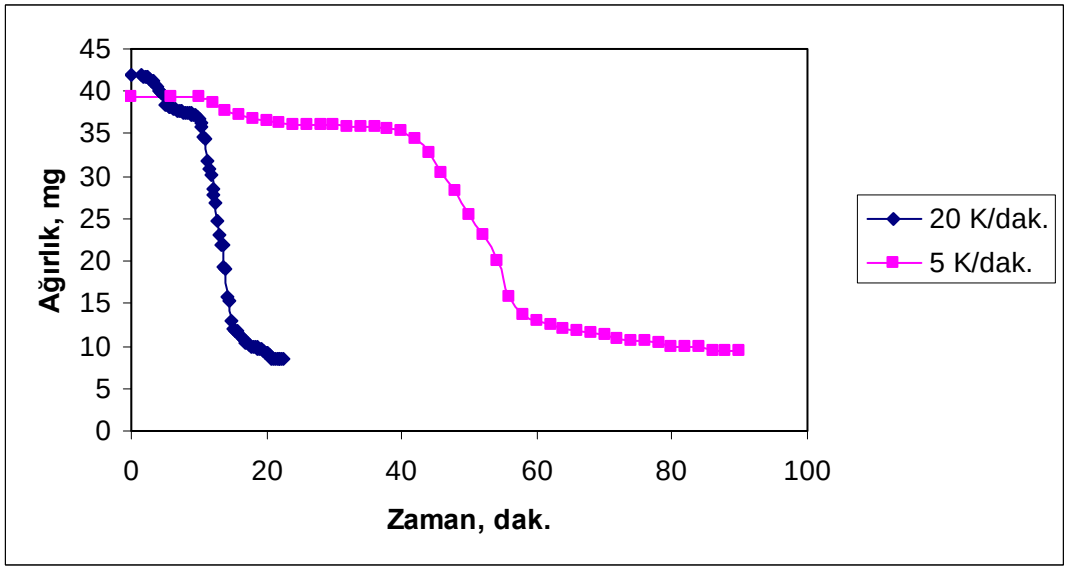
Melez kavağın karbonizasyonu sonucu elde edilen TG eğrileri incelendiğinde, eğrilerin hepsinde eğimleri farklı olan üç ağırlık kayıp bölgesinin olduğu görülmektedir. Bunlardan birincisi, numunelerdeki nemin çıkışından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 323 K'de başlayan nem çıkışının tamamlandığı sıcaklığın tane boyutuna ve karbonizasyon koşullarına bağlı olarak 353-373 K aralığında değiştiği gözlenmiştir.



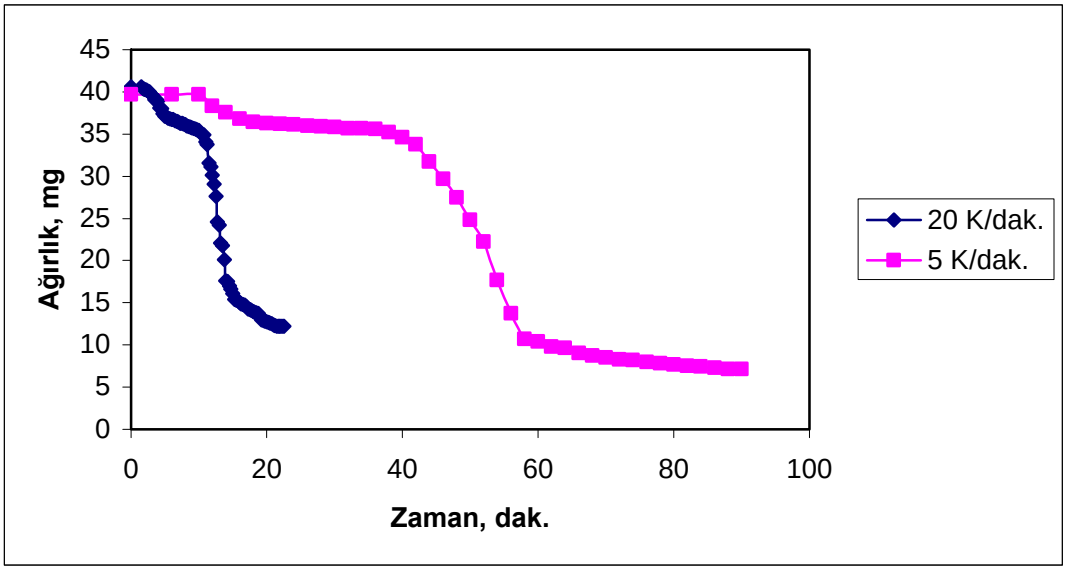
Şekil 5.1. Tane Boyutu 0,250-0,355 mm olan Melez Kavak Numunesinin Statik Atmosferdeki TG Eğrileri



Şekil 5.2. Tane Boyutu 0,250-0,355 mm olan Melez Kavak Numunesinin Dinamik Atmosferdeki TG Eğrileri



Şekil 5.3. Tane Boyutu 1,0-1,4 mm olan Melez Kavak Numunesinin Statik Atmosferdeki TG Eğrileri



Şekil 5.4. Tane Boyutu 1,0-1,4 mm olan Melez Kavak Numunesinin Dinamik Atmosferdeki TG Eğrileri

Birinci ağırlık kayıp bölgesinden sonra ya hiç veya çok az bir ağırlık kaybının olduğu yataya yakın kısa bir platonun ardından esas olarak hemiselüloz ve selülozun bozunmasını karakterize eden hızlı bir ağırlık kaybı başlamakta ve karbonizasyon koşullarına bağlı olarak değişen uzunlukta ve eğimde bir eğri oluşmaktadır. İkinci ağırlık kayıp bölgesinin başlama ve bitiş sıcaklıklarının ısıtma hızına, tane boyutuna ve karbonizasyon atmosferine bağlı olarak sırasıyla, 483-513 ve 563-593 K aralığında değiştiği belirlenmiştir. Hızlı ağırlık kaybının olduğu ikinci bölgeyi, ağırlık kaybının daha yavaş olduğu düşük eğime sahip üçüncü bölge izlemektedir. Bu bölge esas olarak, numune de kalan ligninin ısıl bozunması sonucu meydana gelen ağırlık kaybını karakterize etmektedir. Üçüncü ağırlık kayıp bölgesinin başlama ve bitiş sıcaklıklarının da 563-593 K ve 703-723 K aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Orfao ve çalışma arkadaşları [51], selüloz, ksilan (hemiselüloz) ve ligninin azot atmosferinde ve 5 K/dak ısıtma hızındaki ısıl bozunma davranımını inceledikleri çalışmalarda, selülozun 550-650 K, hemiselülozun 475-600 K, ligninin ise 500-775 K sıcaklıkları arasında bozunduğunu belirlemişlerdir.

Genel olarak literatürde yer alan çalışmalarda, lignoselülozik biyokütlenin ısıl bozunmasının yaklaşık 373 K'de nem çıkışı ile başladığı; ancak bozunma hızı ve miktarının 473 K'e kadar ihmal edilebilecek kadar az olduğu saptanmıştır.

Biyokütledeki ekstraktif maddelerin (terpenler, taninler, yağ asitleri, reçineler vs.) bozunmasının 373-523 K aralığında gerçekleştiği; hemiselüloz ve selülozun amorf

kısmının 483-623 K aralığında bozunarak büyük oranda metanol, asetik asit ve furfural gibi yoğunlaşabilen uçuculara dönüştüğü belirlenmiştir. Biyokütlenin selüloz ve lignin bileşiklerinin termal bozunmasının ise 623-773 K aralığında gerçekleştiği ve bu bileşenlerin yanıcı gazlara ve yoğunlaşabilen sıvı katrana dönüştüğü belirlenmiştir [52-57].

5. 2. Karbonizasyon Isıtma Hızının Katı Ürün Verimine Etkisi

Melez kavak numunesinin TGA sisteminde karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün veriminin artan ısıtma hızı ile azaldığı Tablo 5.1'den görülmektedir. Isıtma hızı, karbonizasyon sırasında gerçekleşen uçucu madde çıkış hızını etkilemektedir. Isıtma hızının artmasıyla biyokütle numunesinin ısıl parçalanması hızlanmakta ve uçucu madde çıkış hızı da artmaktadır. Bu durum Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te verilen TG eğrilerinden de açıkça görülmektedir.

Tablo 5.1. Melez Kavağın TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçları

Sıcaklık , K	Isıtma Hızı (K/dak)	Tanecik Boyutu (mm)	N_2 Debisi (cc/dak)	Katı Ürün Verimi (%)
723	5	0,250 - 0,355	0	23,25
			40	19,52
		1 - 1,4	0	25,74
			40	21,67
	20	0,250 - 0,355	0	20,49
			40	18,9
		1 - 1,4	0	21,24
			40	19,95

Karbonizasyon sonucu uçucu madde çıkış hızının artması, katı ürün oluşumuna katkıda bulunan tepkimelerin meydana gelmesini engellemekte ve katı ürün verimi düşmektedir. Isıtma hızının düşük olması halinde ise uçucu maddenin karbonizasyon ortamında kalma süresi uzamakta ve bunun sonucunda katı ürün miktarını arttıran tepkimeler oluşmaktadır [58,59]. Isıtma hızının uçucu madde çıkış hızına ve katı ürün verimine etkisinin düşük karbonizasyon sıcaklıklarında (<673 K) oldukça belirgin olduğu; ancak yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında (>973 K) bu etkinin gözlenemediği belirtilmiştir [30]. Hızlı ısıtma, numunenin düşük sıcaklıklarda kalma süresini kısalttığı için, katı ürün verimi azalmakta, sıvı ürün verimi ise

artmaktadır[60]. Ayrıca, ısıtma hızının yüksek olması kütle transferini sınırlayıcı etkilerin azalmasını da sağlamaktadır [61].

5.3. Karbonizasyon Gaz Atmosferinin Katı ürün Verimine Etkisi

Statik ve dinamik koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün verimleri karşılaştırıldığında biyokütle numunesinin dinamik koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün veriminin daha düşük olduğu görülmektedir(Tablo 5.2). Melez kavağın karbonizasyonu sırasında sistemde inert sürükleyici gazın varlığı, düşük ısıtma hızında (5 K/dak) gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu oluşan katı ürün verimini azalma yönünde önemli ölçüde etkilerken bu etki yüksek ısıtma hızında (20 K/dak) gerçekleştirilen karbonizasyon için daha az olmuştur.

Sürükleyici inert gaz varlığının katı ürün veriminde meydana getirdiği bu değişimin nedeni, karbonizasyon sırasında oluşan uçucu bileşenlerin sürükleyici gaz tarafından sistemden uzaklaştırılması ve bunun sonucunda repolimerizasyon ve rekondenzasyon gibi ikincil tepkimelerin gerçekleşmemesidir. Ayrıca, açığa çıkan uçucu bileşenlerin karbonizasyon katı ürünü ile tepkimeye girerek katı üründe kalması da engellenmektedir[55,58].

Karbonizasyonun sürükleyici inert gaz varlığında gerçekleştirilmesi, ortamdaki uçucu madde derişimini düşürdüğü için uçucu madde çıkışını engelleyen kütle transfer etkileri de azalmakta ve biyokütlenin ısıl bozunması artmaktadır [56,57].

5.4. Tanecik Boyutunun Katı Ürün Verimine Etkisi

Karbonizasyonu gerçekleştirilen biyokütle numunelerinin tanecik boyutunun artmasıyla genel olarak katı ürün veriminin de arttığı Tablo 5.1'de görülmektedir. Söz konusu artış, düşük ısıtma hızında gerçekleştirilen karbonizasyon deneyleri için daha belirgin ve fazladır.

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

Bu çalışmada da tanecik boyutunun küçülmesi ile katı ürün veriminde meydana gelen azalmanın nedeni, küçük taneciklerin ısınmasının daha üniform olması sonucu

ısı ve kütle transfer direnci ve etkilerinin azalmasıdır. Böylece, aynı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon işlemlerinde küçük taneciklerin ısı etkisiyle kütle kaybı daha fazla olmuş ve katı ürün verimi azalmıştır. Buna karşılık, iri taneciklerdeki ısı transfer direnci nedeniyle tanecik içinde oluşan sıcaklık profili uçucu madde verimini düşürürken katı ürün verimini artırmaktadır[23,25]. Ayrıca, iri taneciklerin karbonizasyonu sırasında oluşan uçucu bileşenlerin açığa çıkmak için geçeceği yol uzamakta ve tanecik temas süresi uzamaktadır. Bunun sonucunda katı ürün verimini arttıran ikincil tepkimeler oluşmaktadır.

5.5. Boru Fırında Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Farklı karbonizasyon koşullarının melez kavak numunesinin katı ürün verimine etkilerini incelemek amacıyla bölüm 4.2.2'de tanıtılan boru fırında gerçekleştirilen karbonizasyon deney sonuçları Tablo 5.2'te özetlenmiştir.

Tablo 5.2. Melez Kavağın Boru Fırında Gerçekleştirilen Karbonizasyon Deney Sonuçları

Sıcaklık (K)	Isıtma Hızı (K/dak)	Tanecik Boyutu (mm)	N_2 Debisi (cc/dak)	Katı Ürün Verimi (%)
723	5	0,250 - 0,355	0	26,98
			300	25,94
		1 - 1,4	0	27,63
			300	26,67
	20	0,250 - 0,355	0	25,40
			300	24,14
		1 - 1,4	0	26,80
			300	24,82

Tablo 5.2'deki sonuçlar incelendiğinde ve Tablo 5.1'deki sonuçlar ile karşılaştırıldığında; boru fırında gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinde de katı ürün veriminin karbonizasyon ısıtma hızının artmasıyla azaldığı, tanecik boyutunun artmasıyla ise arttığı görülmektedir. Ayrıca, karbonizasyon sırasında ortamda sürükleyici inert gazın olması katı ürün veriminin azalmasına neden olmuştur.

Boru fırında gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün verimi (Tablo 5.2), TGA sisteminde aynı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün veriminden (Tablo 5.1) daha yüksektir. Bunun nedeni, boru

fırında karbonize edilen numune miktarının çok daha fazla olması (3 g) ve buna bağlı olarak ısı ve kütle transfer direncinin TGA sistemine kıyasla daha yüksek olmasıdır.

Boru Fırında katı ürün veriminin yüksek olduğu karbonizasyon koşullarında elde edilen ürünlerin yakıt özelliklerini belirlemek amacıyla, ısıl değerleri ve kısa analizleri ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.3. Farklı Koşullarda Karbonize Edilmiş Melez Kavak Numunelerinin Kısa Analiz Sonuçları ve Üst Isıl Değerleri

Karbonizasyon Koşulları I*/P*/N*	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)	Üst Isıl Değer MJ/kg
5/1-1,4/0	4,87	29,20	63,74	2,19	31,454
20/1-1,4/0	4,70	27,31	66,44	2,05	30,922

*I: Isıtma Hızı (K/dak); P: Tanecik Boyutu (mm); N: Azot Gazı Debisi (cc/dak)

Orijinal biyokütle numunesi ile karbonizasyon katı ürünlerinin sahip oldukları nem, uçucu madde ve sabit karbon miktarları karşılaştırıldığında; beklenildiği gibi nem ve uçucu madde miktarında azalma, sabit karbon miktarında artış olmuştur. Karbonizasyon katı ürünlerinin uçucu madde içermesi, karbonizasyon sırasında ısıl bozunmanın tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir.

Ayrıca, yüksek ısıtma hızı ile karbonize edilmiş numunenin uçucu madde içeriği ve buna paralel olarak da üst ısıl değeri düşük ısıtma hızı ile karbonize edilmiş numuneninkinden biraz daha düşük olmuştur. Bunun nedeni, bölüm 5.1'de açıklandığı gibi ısıtma hızının artmasıyla uçucu madde çıkış hızının artmasıdır. Karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünün yakıt olarak kullanımını belirleyen en önemli özelliği olan ısıl değerinin, orijinal biyokütle numunesinin yaklaşık 1,65 katı olduğu bulunmuştur.

Farklı koşullarda karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünlerin kül içeriklerinin hemen hemen aynı olduğu ve orijinal numuneninkinden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, külü oluşturan bileşenlerin karbonizasyon sırasında oluşan katı üründe kalmasıdır.

Boru fırında farklı koşullarda karbonizasyon sonucu elde edilen ürünlerin adsorban olarak kullanılabilirliğini belirlemek ve orijinal numune ile kıyaslamak amacıyla, gözeneklilik yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve yoğunluk gibi fiziksel özellikleri bölüm 4.3'de tanıtılan civa porozimetresi kullanılarak ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 5.4'te özetlenmiştir.

Tablo 5.4'teki sonuçlar incelendiğinde, karbonize edilmiş numunelerin yoğunluk değerlerinin orijinal numunelerinkinden daha düşük; gözenek hacmi ve yüzey alanı değerlerinin ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, karbonizasyon sırasında nem ve uçucu madde çıkışı sonucu numunelerin ağırlıklarında azalma olmasına karşın, hacimlerinde önemli bir değişikliğin olmamasıdır.

Orijinal numunelerin ortalama gözenek çapları birbirine oldukça yakınken, farklı koşullarda karbonize edilmiş numunelerin ortalama gözenek çapları 0,188-1,48 μm aralığında değişmiştir. Literatürde verilen sınıflandırmaya göre yarıçapı $2x10^{-3}$ μm'den küçük gözenekler mikro; yarıçapı $2x10^{-3}$ μm – $50x10^{-3}$ μm aralığında olanlar meso; yarıçapı $50x10^{-3}$ μm'den büyük olanlar makro gözenek olarak adlandırılmaktadır [62]. Bu sınıflandırmaya göre, karbonizasyon sonucu elde edilen ürünlerin hepsinin makro gözenekli yapıda olduğu ve yüzey alanlarının oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, melez kavağın farklı koşullarda karbonizasyonu ile elde edilen katı ürünlerin adsorban olarak kullanıma uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Ancak, söz konusu ürünlerin farklı aktivasyon yöntemleri uygulanarak aktif karbona dönüştürülmesi ve farklı uygulamalarda adsorban olarak kullanılması mümkündür.

Tablo 5.4. Orijinal ve Karbonize Edilmiş Numunelerin Fiziksel Özellikleri

Numune	Karbonizasyon Koşulları I*/P*/N*	Yığın Yoğunluğu, g/cc	Gözenek Hacmi, cc/g	Ortalama Gözenek Çapı, μm	Yüzey Alanı, m^2/g
Orijinal	-/1-1,4/-	1,2952	0,3328	0,513	2,5971
Orijinal	-/0,25-0,355/-	1,0295	0,1586	0,593	1,0694
Karbonize Edilmiş	5/1-1,4/300	0,7606	0,5250	0,617	3,3706
Karbonize Edilmiş	5/0,25-0,355/300	0,8401	0,4733	0,188	9,7815
Karbonize Edilmiş	5/0,25-0,355/0	0,8142	0,5202	0,348	5,8819
Karbonize Edilmiş	5/1-1,4/0	0,8329	0,4596	0,38	5,1388
Karbonize Edilmiş	20/0,25-0,355/300	0,7974	0,4787	0,242	7,9189
Karbonize Edilmiş	20/1-1,4/300	0,7065	0,6307	0,68	3,6946
Karbonize Edilmiş	20/1-1,4/0	0,7164	0,6045	0,429	5,6369
Karbonize Edilmiş	20/0,25-0,355/0	0,4495	1,3009	1,48	2,5978

*I: Isıtma Hızı (K/dak) P: Tanecik Boyutu (mm) N: Azot Gazı Debisi (cc/dak)

5.6. Karbonizasyon Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirilmesi

Termogravimetrik analiz cihazı ve boru fırın sistemi kullanılarak gerçekleştirilen karbonizasyon deney sonuçları kullanılarak katı ürün verimine etkisi incelenen parametrelerin (ısıtma hızı, tanecik boyutu ve gaz atmosferi) ayrı ayrı ve ortak etkileri 2^3 faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. 2^3 faktöriyel tasarımda, her biri iki seviyede olan üç değişkenin etkilerinin belirlendiği 8 deneyden oluşan bir deney seti söz konusudur.

Melez kavağın TGA sisteminde gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinde etkileri araştırılmış olan 3 faktör ve seçilen seviyeleri Tablo 5.5'te verilmiştir.

Tablo 5.5. TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyonda Etkileri Araştırılan Parametreler ve Seçilen Seviyeleri

	Üst Seviye	Alt Seviye	Temel Seviye
I: Isıtma Hızı (K/dak)	20	5	12,5
P: Tanecik Boyutu (mm)	1-1,4	0,25-0,355	0,625-0,8775
N:Azot Gazı Debisi (cc/dak)	40	0	20

Faktörlerin temel seviyeleri, üst ve alt seviye belirlendikten sonra aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır. [63]

$$\text{Temel seviye} = \frac{\text{Üst seviye} + \text{Alt seviye}}{2} \quad \textbf{(5.1)}$$

Temel seviye bulunduktan sonra her bir faktör aşağıdaki eşitlikler kullanılarak normalize edilmektedir.

$$X_I = \frac{\text{I-Temel Seviye}}{\text{(Üst seviye-Alt seviye)/2}} \quad \textbf{(5.2)}$$

$$X_P = \frac{\text{P-Temel Seviye}}{\text{(Üst seviye-Alt seviye)/2}} \quad \textbf{(5.3)}$$

$$X_N = \frac{\text{N-Temel Seviye}}{\text{(Üst seviye-Alt seviye)/2}} \quad \textbf{(5.4)}$$

Bu formüllerde;

X_I: Normalize edilmiş ısıtma hızı,

X_P: Normalize edilmiş tanecik boyutu,

X_N: Normalize edilmiş azot gazı debisidir.

Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak; melez kavağın TGA sisteminde karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleri ile tasarım matrisi oluşturulmuş ve Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6. Melez Kavağın TGA Sisteminde Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimi ile Tasarım Matrisi

Deney No	**X_I**	**X_P**	**X_N**	**Katı ürün verimi (%)**
1	-1	-1	-1	23,25
2	-1	-1	1	19,52
3	-1	1	-1	25,74
4	-1	1	1	21,67
5	1	-1	-1	20,49
6	1	-1	1	18,9
7	1	1	-1	21,24
8	1	1	1	19,95

Melez Kavağın TGA sisteminde gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu oluşturulan matrisin çoklu lineer regresyon yöntemi ile çözülmesi durumunda katı ürün ve karbonizasyon koşulları arasındaki ilişki için korelasyon katsayısı 0,999 olan aşağıdaki denklem türetilmiştir.

$$y = 21{,}3 - 1{,}20\,X_I + 0{,}805\,X_P - 1{,}33\,X_N - 0{,}355\,X_IX_P + 0{,}615\,X_IX_N - 0{,}005\,X_PX_N \quad \textbf{(5.5)}$$

Yukarıdaki denklemden de görüleceği gibi en büyük katsayıya sahip olan X_N değişkeni; katı ürün verimini en çok etkileyen faktördür. Azot gazı debisi ve ısıtma hızındaki artış katı ürün verimini negatif yönde etkilerken tanecik boyutundaki artış

pozitif yönde etkilemektedir. Ayrıca $X_I X_P$, $X_I X_N$ ve $X_P X_N$ ikili etkileşimleri de katı ürün verimini etkilemektedir.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (5.6), (5.7), (5.8) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürülerek (5.9) numaralı korelasyon katsayısı 0,999 olan gerçek regresyon eşitliği elde edilmektedir.

$$X_I = (I-12,5) / 7,5 \quad \textbf{(5.6)}$$

$$X_P = (P-0,75) / 0,45 \quad \textbf{(5.7)}$$

$$X_N = (N-20) / 20 \quad \textbf{(5.8)}$$

$$y^* = 23,4 - 0,159\ I + 3,10\ P - 0,118\ N - 0,111\ I.P + 0,0039\ I.N + 0,0028\ P.N \quad \textbf{(5.9)}$$

Boru Fırın sisteminde elde edilen karbonizasyon deney sonuçlarının istatistiksel değerlendirilmesi de TGA sisteminde elde edilen deney sonuçlarının değerlendirilmesinde olduğu gibi 2^3 faktöriyel tasarıma göre gerçekleştirilmiştir. Melez Kavağın boru fırında gerçekleştirilen karbonizasyon deney sonuçlarına etkileri araştırılmış olan 3 faktör ve seçilen seviyeleri aşağıda verilmiştir.

Tablo 5.7. TGA Sisteminde Gerçekleştirilen Karbonizasyonda Etkileri Araştırılan Parametreler ve Seçilen Seviyeleri

	Üst Seviye	Alt Seviye	Temel Seviye
I: Isıtma Hızı (K/dak)	20	5	12,5
P: Tanecik Boyutu (mm)	1-1,4	0,25-0,355	0,625-0,8775
N:Azot Gazı Debisi (cc/dak)	300	0	150

Melez kavağın Boru Fırın sisteminde karbonizasyonu ile elde edilen katı ürün verim değerleri ile tasarım matrisi oluşturulmuş ve Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.8. Melez Kavağın Boru Fırın Sisteminde Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimi ile Tasarım Matrisi

Deney No	X_I	X_P	X_N	Katı ürün verimi (%)
1	-1	-1	-1	26,98
2	-1	-1	1	25,94
3	-1	1	-1	27,63
4	-1	1	1	26,67
5	1	-1	-1	25,40
6	1	-1	1	24,14
7	1	1	-1	26,80
8	1	1	1	24,82

Melez Kavağın TGA sisteminde gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu oluşturulan matrisin çoklu lineer regresyon yöntemi ile çözülmesi durumunda katı ürün ve karbonizasyon koşulları arasındaki ilişki için korelasyon katsayısı 0,992 olan aşağıdaki denklem türetilmiştir.

$$y = 26 - 0{,}758\ X_I + 0{,}432\ X_P - 0{,}655\ X_N + 0{,}088\ X_I X_P - 0{,}155\ X_I X_N - 0{,}08\ X_P X_N \quad \textbf{(5.10)}$$

Yukarıdaki denklemden de görüleceği gibi en büyük katsayıya sahip olan X_I değişkeni; katı ürün verimini en çok etkileyen faktördür. TGA sisteminde olduğu gibi azot gazı debisi ve ısıtma hızındaki artış katı ürün verimini negatif yönde etkilerken tanecik boyutundaki artış pozitif yönde etkilemektedir. Ayrıca $X_I X_P$, $X_I X_N$ ve $X_P X_N$ ikili etkileşimleri de katı ürün verimini etkilemektedir.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (5.11), (5.12), (5.13) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürülerek (5.14) numaralı korelasyon katsayısı 0,992 olan gerçek regresyon eşitliği elde edilmektedir.

$$X_I = (I-12{,}5) / 7{,}5 \quad \textbf{(5.11)}$$

$$X_P = (P-0{,}75) / 0{,}45 \quad \textbf{(5.12)}$$

$$X_N = (N-300) / 150 \quad \textbf{(5.13)}$$

$$y^* = 27{,}6 - 0{,}0782\ I - 0{,}704\ P + 0{,}0028\ N - 0{,}0459\ I.P + 0{,}000078\ I.N + 0{,}00119\ P.N \quad \textbf{(5.14)}$$

6. SONUÇLAR

Melez kavağın, iki farklı sistemde gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün veriminin ısıtma hızı, tanecik boyutu ve gaz atmosferine bağlı olarak değişiminin incelendiği bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

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

2. Biyokütle numunelerinin TGA ve boru fırın sisteminde karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi artan ısıtma hızı ile azalmış, numunenin tanecik boyutunun artmasıyla ise artmıştır.

3. TGA ve boru fırın sisteminde statik ve dinamik koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün verimleri karşılaştırıldığında; biyokütle numunesinin dinamik koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün veriminin daha düşük olduğu belirlenmiştir.

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

5. Melez Kavağın TGA sisteminde farklı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün veriminin % 18,90 ile % 25,74 aralığında değiştiği; boru fırın sisteminde gerçekleştirilen karbonizasyon için ise % 24,14 ile % 27,63 aralığında değiştiği belirlenmiştir.

6. Farklı boyutlara sahip melez kavak numuneleri ile boru fırında karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünlerin fiziksel özellikleri civa porozimetresi ile ölçülmüştür. Numunelerin yığın yoğunluklarının 0,4495 g/cc ile 1,2952 g/cc aralığında, gözenek hacimlerinin 0,1586 cc/g ile 1,3009 cc/g aralığında, ortalama

gözenek çaplarının 0,188 μm ile 1,48 μm aralığında ve yüzey alanlarının 1,0694 m^2/g ile 9,7815 m^2/g aralığında değiştiği belirlenmiştir.

7. Karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünün yakıt olarak kullanımını belirleyen en önemli özelliği olan ısıl değerinin, orijinal numunenin 1,65 katı olduğu bulunmuştur.

8. Melez kavağın farklı koşullardaki karbonizasyonu ile elde edilen katı ürünlerin adsorban olarak kullanıma uygun olmadığı belirlenmiştir.

9. Melez Kavağın TGA sisteminde gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleriyle karbonizasyon koşulları (ısıtma hızı, tanecik boyutu ve gaz atmosferi) arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucunda korelasyon katsayıları 0,999 olan ampirik bağıntılar elde edilmiştir.

10. Melez Kavağın boru fırın sisteminde gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleriyle karbonizasyon koşulları (ısıtma hızı, tanecik boyutu ve gaz atmosferi) arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucunda korelasyon katsayıları 0,992 olan ampirik bağıntılar elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] BP Statisical Review of World Energy, June 2005.

[2] Vizyon 2023 Teknoloji Öngörü Projesi Enerji ve Doğal Kaynaklar Paneli Raporu http://vizyon2023.tubitak.gov.tr/teknolojiongorusu/paneller/enerjivedogalkaynaklar/raporlar/enerji_son_surum.pdf, 18/08/2005.

[3]**Küçükbayrak, S., Karaosmanoğlu, F., Meriçboyu, A.,** 1994. Biyokütle Enerjisi, Termodinamik.

[4] **Türe, S.,** 2001. Biyokütle Enerjisi, Tübitak Matbaası, Ankara**.**

[5] **Klass, D.L.,** 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, London.

[6] **Yamanlar S.** , Biyokütle ve Dönüşüm Teknolojisi Ders Notları, İTÜ, 2005.

[7]**Shafizadeh, F.,** 1982. Introduction to Pyrolysis of Biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* **3**, 283-305.

[8]**Demirbaş, A.,** 2001. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals, *Energy Conversion and Management,* **42**, 1357-1378.

[9] T.C. Orman Bakanlığı, 2000.

[10]**Russel, E.W.,** 1977. The role of organic matter in soil fertility, Agricultural Efficiency, The Royal Society, London.

[11] **Ültanır, M.Ö.,** 1996. Türkiye'nin Biyokütle Enerji Stratejisi Ne Olmalıdır?, Bilim ve Teknik, 342.

[12] **Steward, D.J.,** 1978. Energy Biogas; Production from Crops at Interway Energy Farm, New Zealand Ministry of Agriculture and Fishers.

[13] **Szego, G.C., Kemp, G.C.,** 1973. Energy forests and fuel plantations, Chemtech, May, 275, American Chemical Society.

[14] **Saraçoğlu, N.,** Yenilenebilir Çevre Dostu Enerji Kaynağı: Enerji Ormancılığı, http://dergi.emo.org.tr/altindex.php, 10/08/2005.

[15] **Greco, J.R.,** 1977. Energy recovery from municipial wastes, Fuels and Energy from Renewable Resources, Academic Press, New York.

[16] **White, L.G.,** 1981. Biomass as Fuel, Academic Press, London.

[17] **Riegel, E.R.,** 1933. Industrial Chemistry, The Chemical catlog Company, Inc., NewYork.

[18] **Boyles, O.,** 1984. Bio-Energy, EllisHorwood Limited, England.

[19]**Reed, R.J.,** 1983. North American Combustion Handbook, Ed.2, North American Mfg. Co. Cleveland, OH.

[20] **Hamrick, J.T.,**1987. In Energy from Biomass and Wastes X, p. 517, Ed. Klass, D.L., Institute of Gas Technology, Chicago.

[21] **Deglise, X., Magne, P.,** 1987. Pyrolysis and Industrial Charcoal in *Biomass* 221-228, (Eds: D.O. Hall and R.P. Overend), John Wiley & Sons, London.

[22] **Mattucci, E., Grassi, G., Palz, W.,** 1989. Pyrolysis as a Basic Technology for Large Agro-Energy Projects, Commission of the European Communities, CD-NA-11382-EN-C, Brussels.

[23] **Goldstein, I.S.,** 1983. Organic Chemicals from Biomass, CRC Press. Inc., Second Printing, Florida.

[24] **Lewis, F.M., Ablow, C.M.,** 1976. Pyrolysis of Biomass ın "Capturing The Sun Through Bioconversion" 34, Washington Center for Metropolitan Studies, Washington D.C., USA.

[25] **Knight, J.A.,** 1976. Pyrolysis of Fine Sawdust, 172nd American Chemical Society National Meeting, San Fransisco, USA.

[26] **Raveendran, K., Ganesh, A., Khilar, C.,** 1995. Influence of Mineral Matter on Biomass Pyrolysis Characteristics, *Fuel*, **74**, 1812-1822.

[27] **Bridgwater, A.V. ve Peacocke, G.V.C.,** 2000. Fast Pyrolysis Processes for Biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**, 1-73.

[28] **Diebold, J.P., Chum, H.L., Evans, R.J., Milne, T.A., Reed, T.B., and Scahill, J.W.,** 1987. In Energy from Biomass and Wastes X, s.801, Ed. Klass, D.L. Institute of Gas Technology, Chicago.

[29] **McKendry, P.,** 2002. Energy Production from Biomass (Part 2): Conversion Technologies, *Bioresource Technology*, **83**, 47-54.

[30] **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.

[31] **Chen, G., Andries, J., Luo, Z., Spliethoff, H.,** 2003. Biomass pyrolysis/gasification for product gas production:the overall investigation of parametric effects, *Energy Conversion and Management*, **44**, 1875-1884.

[32] **Demirbaş, A.,** 2001. Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products, *Energy Conversion and Management*, **42**, 1229-1238.

[33] **Lappas, A.A.,** 2002. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals, *Fuel*, **81**, 2087-2095.

[34] **Açıkgöz, C., Onay, O., Koçkar, O.M.,** 2004. Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions, *Journal of Analytical and Applied Pyroysis*, **71**, 417-429.

[35] **Fisher, T.F., Kasbohm, M.L., and Rivero, J.R.,** 1976. In Clean Fuels from Biomass, Sewage, Urban Refuse, Agricultural Wastes, s.213, Ed. Ekman, F., Institute of Gas Technology, Chicago.

[36] **Campbell, T.,** 1983. Biomass, Catalysts and Liquid Fuels, Holt Rinehart and Winston Ltd., Lancaster, Pennsylvania.

[37] **Yosim, S.J., and Barclay, K.M.,** 1976. In Preprints of Papers, 171st National Meeting, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, Vol.21, No. 1, s.73, April 5-9, Washington, D.C.

[38] **Feldman, H.F., Choi, P.S., Conkel, H.N., and Chauhan, S.P.,** 1981. In Biomass as a Nonfosil Fuel Source, s.351, Ed. Klass, D.L., ACS

Symposium Series 144, American Chemical Society, Washington, D.C.

[39] **Büyükgüngör, H., Böke, H.,** 1986. Türkiye 4. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri-I, İzmir.

[40] **Kohli, H.S.,** 1980. Renewable Energy: Alcohol from Biomass, Finance and Development, 18-22.

[41] **Mandacı, S.,** 2002. Biyolojik Hidrojen Üretimi, TÜBİTAK-Gen Mühendisliği ve Biyoteknoloji Araştırma Enstitüsü (GMBAE), Moleküler Biyoenerjetik Laboratuvarı.

[42] **ASTM-D 4442,** 1992. Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials, Annual Book of ASTM Standards.

[43] **ASTM-E 872,** 1982. Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, Annual Book of ASTM Standards.

[44] **ASTM-E 1755,** 1995. Ash in Biomass, Annual Book of ASTM Standards.

[45] **ASTM-E 711,** 1987. Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter, Annual Book of ASTM Standards.

[46] **Meteoğlu, M.,** 2005. Çeşitli Biyokütle Numunelerinin Yanma Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[47] **ASTM-D 1105,** 1984. Preparation of Extractive-Free Wood, *Annual Book of ASTM Standards.*

[48] **Soest, V.P.J.,** 1963. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds, *A* Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin, *Journal of A.O.A.C,* Cornell University Press, Ithaca.

[49] **Huş, S.,** 1958. Selüloz ve Selüloz Odununun Kimyasal Analiz Metotları, 12, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

[50] **Washburn, E.W.**, 1921, Physical Review, 17, 273.

[51] **Orfao,J.J.M., Figueiredo,** 2001. A simplified merhod for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments, Thermochimica Acta, 380, 67-78.

[52] **Bilba, K., Ouensanga, A.,** 1996. Fourier transform infrared spectroscopy of thermal degradation of sugarcane bagasse, *Journal of Analytical and Applied Pyroysis,* **38,** 61-73.

[53] **Yorgun, S., Şensöz, S., Koçkar, O.M.,** 2001. Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse, *Biomass and Bioenergy*, **20**, 141-148.

[54] **Koçkar, O.M., Onay, O., Pütün, A.E., Pütün, E.,** 2000. Fixed bed pyrolysis of hazelnut shell: A study on the mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil, *Energy Sources*, **22,** 913-924.

[55] **Seebauer, V., Petek, J., Standinger, G.,** 1997. Effect of particle size, heating rate and pressure on measurement of the pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis, *Fuel*, **76(13),** 1277-1282.

[56] **Bolton, C., Snape, C.E., O'Brien, R.J., Kandiyoti, R.**, 1987. *Fuel,* **66,** 1413.

[57] **Ekinci, E., Pütün, A.E., Çtrolu, M., Love, G.D., Lafferty, C.J., Snape, C.E.**, 1991. International Conference on Coal Science, Newcastle-Upon-Tyne, s. 520-523.

[58] **Kockar OM, Onay O, Putun AE, Putun E**. Fixed bed pyrolysis of hazelnut shell: a study on the mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil. Energy Sources 2000;22:913–24.

[59] **Zaror CA, Pyle DL**. The pyrolysis of biomass: a general review. Proceedings Indian Acad. Sci. (Eng. Sci.) 1982;5:269–85.

[60] **Zhongyang Luo, Shurong Wang, Kefa Cen**, Mach 2004, A model of wood flash pyrolysis in fluidized bed reactor, Renewable Energy, 30, 377-392.

[61] **Demirbaş A**., June 2004, Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks, Analytical and Applied Pyrolysis, 72, 215-219.

[62] **Yang T.R.**, Adsorbants: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Inc., Publication, New Jersey, 2003.

[63] Montgomery, D.C., 1992. Design and Analysis of Experiments, Third Edition, s.278-288.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa Hakan Özyurtkan 1980 yılında İstanbul'da dünyaya geldi. Orta Öğrenimini İstanbul'da Saint-Michel Fransız Lisesi'nde tamamladı. 1998 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi, Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Bölümünden 2003 yılında mezun oldu. Halen 2004 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü Enerji Bilimi ve Teknolojileri programında yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir.