

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



BAĞ BUDAMA ARTIKLARINDAN TORREFAKSİYON İLE
KATI YAKIT ÜRETİMİ

Gizem AKKUŞ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Neslihan DURANAY

ŞUBAT-2018

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAĞ BUDAMA ARTIKLARINDAN TORREFAKSİYON İLE
KATI YAKIT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gizem AKKUŞ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 23.01.2018

Tezin Savunulduğu Tarih: 19.02.2018

Tez Danışman:

Yrd. Doç. Dr. Neslihan DURANAY (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN (F.Ü)

Prof. Dr. Hüseyin KARACA (İ.Ü)

ŞUBAT-2018

ÖNSÖZ

Bağ budama artıklarından torrefaksiyon ile katı yakıt üretimi adlı tez konumun seçilmesinde bana yardımcı olan, ayrıca deneysel çalışmalarım esnasında hem bilgi hem de tecrübeleriyle benden desteğini esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Neslihan DURANAY ' a saygılarımı sunar, teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında gerekli deney düzeneğini sağlayan ve deneyimleriyle bana yol gösteren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Dursun PEHLİHAN' a saygılarımı sunar, teşekkürü borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında benden yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. Melek YILGIN'a ve desteğini hep üzerinde hissettiğim Arş. Gör. Şeyda TAŞAR'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olup, bugünlere gelebilmemde ki en büyük güç kaynağım olan canım aileme ve çalışmalarım esnasında benden hiçbir desteğini esirgemeyip bana yardımcı olan sevgili eşim Mehmet ÖZER' e teşekkür ederim.

Tez sürecinde desteklerini hep üzerimde hissettiren kıymetli arkadaşlarım ve meslektaşlarım olan Şeyma YÜKSEL'e ve Nebihe ŞEDELE'ye teşekkür ederim.

Gizem AKKUŞ

Elazığ-2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IXX
TABLolar LİSTESİ	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYOKÜTLE.....	4
2.1. Biyokütlenin Yapısı (Lignoselülozik Yapı)	4
2.1.1. Selüloz.....	5
2.1.2. Hemiselüloz.....	5
2.1.3. Lignin	6
2.2. Biyokütle Kaynakları	8
2.2.1. Bitkisel Kaynaklar.....	9
2.2.2. Hayvansal Atıklar.....	9
2.2.3. Şehir ve Endüstri Atıkları.....	9
2.3. Biyokütlenin Avantajları ve Dezavantajları	10
2.4. Türkiye’de Biyokütle Potansiyeli.....	10
2.5. Dünya’da Biyokütle Potansiyeli.....	12
3. BİYOKÜTLE ENERJİSİ	16
4. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM İŞLEMLERİ	18
4.1. Fiziksel İşlemler	18
4.1.1. Peletleme ve briketleme	18
4.1.2. Dehidrasyon ve Kurutma.....	19
4.2. Biyokimyasal İşlemler.....	19
4.2.1. Fermantasyon	19
4.2.2. Anaerobik sindirim.....	20
4.3. Termokimyasal İşlemler.....	20
4.3.1. Yanma	20
4.3.2. Gazlaştırma.....	21

4.3.3.	Sıvılaştırma.....	23
4.3.4	Piroliz	23
5.	TORREFAKSİYON.....	26
5.1.	Torrefaksiyon Sonrası Biyokütle Özellikleri	29
5.1.1.	Nem İçeriği.....	29
5.1.2.	Yoğunluk	30
5.1.3.	Öğütülebilirlik	30
5.1.4.	Uçucu Madde, sabit karbon ve element içeriği	31
5.1.5.	Katı verimi, üst ısı değeri ve enerji verimi	33
5.1.6.	Reaktivite, partikül büyüklüğü dağılımı ve yüzey alanı.....	34
5.2.	Torrefeksiyon İşleminin Teknik Zorlukları ve Dezavantajları.....	35
6.	BİYOKÜTLENİN TORREFAKSİYONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÖZETLERİ	37
7.	MATERYAL VE METOD	49
7.1.	Örneklerin Temini ve Hazırlanması	49
7.1.1.	Kısa (Proximate) analiz	50
7.1.2.	Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) spektrumu.....	51
7.1.3.	Elementel analiz	51
7.1.4.	Isıl değer tayini.....	51
7.1.5.	Termogravimetrik analiz(TGA)	52
7.2.	Deney Sistemi.....	52
7.3.	Bağ Budama Atıklarının Torrefaksiyonu	53
7.3.1.	Torrefaksiyon deneylerinden elde edilen ürün miktarlarının hesaplanması ...	53
8.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
8.1.	İşlem Şartlarının Ürün Verimine Etkisi.....	55
8.2.	Katı Ürünün Karakterizasyonu.....	61
8.2.1.	Katı ürünün kısa (proximate) analizi.....	61
8.2.2.	Katı ürünün elementel analizi ve üst ısı değeri	64
8.2.3.	Katı ürünün FTIR analizi	69
8.2.4.	Katı ürünün TGA analizi.....	72
9.	SONUÇLAR.....	77
	KAYNAKLAR.....	79
	ÖZGEÇMİŞ	86

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAĞ BUDAMA ARTIKLARINDAN TORREFAKSİYON İLE KATI YAKIT ÜRETİMİ

Gizem AKKUŞ

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2018,

Sunulan bu çalışmada bağ budama işlemi sonrası elde edilen atık biyokütlenin torrefaksiyon işlemi ile kullanılabilir bir katı yakıtı dönüştürülmesi amaçlanmaktadır. Bunun için bağ budama atığı sabit yatak sisteminde torrefaksiyon işlemine tabi tutuldu. Ürün verimi ve katı ürünün özelliklerine, sıcaklık, işlem süresi ve taşıyıcı gazdaki N_2 ve O_2 konsantrasyonu gibi işlem parametrelerinin etkisi incelendi. Torrefaksiyon işlemi 220, 250, 280 °C sıcaklık, 0, 10, 20, 40, 60 dakika işlem süresi ve % 0'dan % 21 O_2 'e kadar dört farklı oksijen konsantrasyonu içeren azot-hava karışımından oluşan taşıyıcı gaz ortamında gerçekleştirildi. İşlem sonunda elde edilen katı ürünün özelliklerinin belirlenmesi ve ham biyokütle ile karşılaştırılması için; kısa, elementel, FTIR, TGA ve DTA analizleri yapıldı ve üst ısı değerleri belirlendi.

Bağ budama işlemi sonrası elde edilen atık biyokütlenin torrefaksiyon işlemi ile kullanılabilir bir katı yakıtı dönüştürülmesi amacıyla yapılan çalışma sonucunda, ürün veriminin en fazla çalışma sıcaklığından etkilendiği ve artan sıcaklıkla katı ürün verimi düşerken sıvı ve gaz ürün veriminin arttığı belirlendi. İşlem süresinin ise büyük boyuttaki örneklerde etkili olduğu görüldü. Hava ve azot ortamında yapılan torrefaksiyon işlemleri karşılaştırıldığında, hava ortamında katı ürün, azot ortamında ise sıvı ve gaz ürün miktarlarının yüksek olduğu bulundu. Artan işlem sıcaklığının katı ürünün sabit karbon oranını artırdığı ve hafif torrefaksiyon şartlarında O_2 konsantrasyonunun katı ürünün

bileşimini etkilemediği belirlendi. Azot atmosferinde ve şiddetli torefaksiyon şartlarında katı ürünün H/C ve O/C oranlarının yerleştirildiği Van Krevelen diyagramında turba ve lignin bulunduğu bölgeye yaklaştığı tespit edildi. Ayrıca inert ortamda artan işlem sıcaklığı ile üst ısı değeri artarken enerji veriminin azaldığı belirlendi. 280°C’de torrefiye edilen biyokütlenin enerjisinin % 79.73’ünün korunduğu ve üst ısı değeri kömüre yaklaştığı için bağ budama atığının torrefaksiyonunun bu sıcaklıkta yapılmasının uygun olacağı sonucuna varıldı. İnert ortamda elde edilen katı ürünün fonksiyonel gruplarının artan işlem sıcaklığından etkilediği belirlendi. Ham biyokütle ve azot atmosferinde 250 ve 280°C sıcaklıkta elde edilen torefiye biyokütlelerin TGA ve DTA eğrileri, torefaksiyon sıcaklığının lignoselülozik yapı üzerinde etkili olduğu ve artan torrefaksiyon sıcaklığı ile lignin içeriği yüksek bir katı ürün elde edilebileceği sonucuna varıldı. İnert ve oksidatif ortamda elde edilen katı ürünlerin TGA-DTA eğrileri, oksidatif ortamda yapılan torrefaksiyonun veriminin inert ortamdan düşük olduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Torrefaksiyon, biyokütle, bağ budama atığı.

SUMMARY

Master Thesis

SOLID FUEL PRODUCTION WITH TORREFACTION FROM VINEYARD PRUNING WASTE

Gizem AKKUŞ

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

2018,

The objective of this study is to convert the waste biomass obtained after pruning procedure into a usable solid fuel by means of torrefaction. To this end, pruning waste was subjected to torrefaction procedure in fixed bed system. The effects of parameters as temperature, processing time and N₂ and O₂ concentration in carrier gas on the product and features of solid product were examined. Torrefaction procedure was performed under carrier gas environment of nitrogen-air mixture which composed of four different oxygen concentrations from 0% to 21% O₂ at 220, 250 and 280 °C temperatures and 0, 10, 20, 40 and 60 minute processing times. In order to determine the features of solid products and compare them with raw biomass, proximate, elemental, FTIR, TGA and DTA analysis were conducted and high heating values were determined.

The study aimed to convert the waste biomass obtained at the end of vine pruning procedure into a usable solid fuel through torrefaction it was observed that the product yields were most affected by yields temperature and that as the temperature increased yields solid product decreased while yields liquid and gas product increased. It was also observed that processing time was effective on large-size samples. A comparison of the torrefaction procedures in air and nitrogen environment showed that the amount of solid product was higher under air environment whereas the amounts of liquid and gas products were higher under nitrogen environment. It was found out that the increased procedure temperature raised fixed carbon ratio of solid product and that under slight torrefaction conditions O₂ concentration did not affect the composition of the solid product. It was determined that in nitrogen environment and under strong torrefaction conditions H/C and

O/C ratios approached to the peat and lignite zone in the Van Krevelen diagram. In addition, it was found out that increased procedure temperature and high heating value reduced energy efficiency. It was concluded that 79.73% of energy of the biomass torrefied at 280°C was preserved and it would be appropriate to conduct the torrefaction of waste vine shoots at this temperature as the high heating value approached to coal. It was found out that the functional groups of solid product obtained in inert environment were affected by increased working temperature. TGA and DTA curves of torrefied biomasses obtained for raw biomass and nitrogen environment and at 250 and 280°C temperature showed that torrefaction temperature was effective on the lignocellulosic structure and that with higher torrefaction temperature a solid product with higher lignin content could be obtained. TGA-DTA curves of solid products obtained in inert and oxidative environment showed that the efficiency of torrefaction performed in oxidative environment was lower than the inert environment.

Keywords: Torrefaction, biomass, vineyard pruning waste.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Selülozun moleküler yapısı.....	5
Şekil 2.2. Hemiselülozun moleküler yapısı.....	6
Şekil 2.3. Ligninin monolignol ve alt ünitelerinin yapısı.....	6
Şekil 2.4. Ligninin moleküler yapısı	7
Şekil 3.1. Çeşitli katı yakıtlar için Van Krevelen diyagramı.	16
Şekil 5.1. Farklı sıcaklık bölgelerinde torrefaksiyon.	26
Şekil 5.2. Torrefaksiyon akım şeması	27
Şekil 5.3. Torrefaksiyon sonrası biyokütle değişimi.....	29
Şekil 5.4. Torrefaksiyon öncesi ve sonrası uçucu madde ve sabit karbon oranı.....	31
Şekil 5.5. Torrefaksiyondaki H/C ve O/C oranı.....	32
Şekil 5.6. Çeşitli biyokütlelerin enerji ve katı verimleri.	34
Şekil 7.1. Bağ budama atığı (Bağ çubuğu).....	49
Şekil 7.2. Torrefaksiyon deney düzeneği	52
Şekil 8.1. Bağ budama atığının azot atmosferinde torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünü verimlerinin çalışma sıcaklığının etkisi değişiminin karşılaştırılması (25mm)	57
Şekil 8.2. Farklı uzunluktaki Bağ budama atığının azot atmosferinde torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünü verimlerinin çalışma süresi ile değişiminin karşılaştırılması.	58
Şekil 8.3. Bağ budama atığının hava ortamında torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünü verimlerinin çalışma süresi ile değişimi	59
Şekil 8.4. Bağ budama atığının azot ve hava ortamlarında torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünü verimlerinin çalışma sıcaklığı ile değişimi	59
Şekil 8.5. Bağ budama atığının 220°C’de 10dk torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünü verimlerinin O ₂ konsantrasyonu ile değişimi	60
Şekil 8.6. Bağ budama atığının azot ortamında torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı ürünün proximate analiz verilerinin işlem sıcaklığıyla değişimi	62
Şekil 8.7. Bağ budama atığının azot ortamında 280°C’de sürelerdefarklı torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı ürünün proximate analiz verileri	62

Şekil 8.8. Bağ budama atığının azot ve hava ortamında farklı sıcaklıklarda torefaksiyonu sonucu elde edilen katı ürünün proximate analiz verileri	63
Şekil 8.9. Torrefiye ve ham biyokütlenin H/C ve O/C oranlarının değişimi	65
Şekil 8.10. Üst ısı değerinin ham ve torrefiye biyokütlenin karbon oranıyla değişimi.(N ₂ , 60 dakika).....	66
Şekil 8.11. Bağ budama atığının FTIR spektrumu.....	69
Şekil 8.12. Azot atmosferinde farklı sıcaklıklarda torrefiye edilmiş biyokütlenin FTIR spektrumu	69
Şekil 8.13. Hava ve azot atmosferinde torrefiye edilmiş numunenin FTIR spektrumları ..	71
Şekil 8.14. Bağ budama atığının TGA ve DTA analizi.....	72
Şekil 8.15. Azot atmosferinde farklı sıcaklıklarda torrefiye edilmiş biyokütlenin TGA ve DTA analizi	74
Şekil 8.16. Azot ve hava atmosferinde 280°C’de torrefiye edilmiş biyokütlenin TGA ve DTA analizlerinin karşılaştırılması	76

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	2
Tablo 2.1. Farklı biyokütle türlerinin yapısal bileşimleri	4
Tablo 2.2. Biyokütledeki selüloz, hemiselüloz ve ligninin özellikleri	7
Tablo 2.3. Bazı biyokütle kaynakları	8
Tablo 2.4. Türkiye’de yenilenebilir enerji potansiyeli	11
Tablo 2.5. Türkiye’nin yıllık ana biyokütle üretim ve enerji değeri.....	11
Tablo 2.6. Türkiye’de olası tarımsal alanlar ve kalıntılar	12
Tablo 2.7. Dünyadaki yenilenebilir enerji potansiyeli.....	15
Tablo 3.1. Farklı maddelerin yanma ısıları	17
Tablo 4.1. Farklı gazlaştırma vasıtalarının oluşan sentetik gazın bileşimine etkisi.....	22
Tablo 4.2. Piroliz prosesleri için temel işletme parametreleri	24
Tablo 5.1. Torrefaksiyon sınıflandırılması ve torrefaksiyon ürünleri	28
Tablo 5.2. Ham/işlenmiş biyokütle ve kömürün uçucu madde, sabit karbon ve üst ısı değerleri	33
Tablo 6.1. Katı verimi sonuçları	37
Tablo 6.2. Torrefaksiyon işlemi ile ilgili yapılan çalışmaların özeti	47
Tablo 6.3. Torrefaksiyon işlemi ile ilgili yapılan çalışmaların özeti	48
Tablo 8.1. Bağ budama atığının azot atmosferinde torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünü verimlerine çalışma sıcaklığı, süresi ve numune boyutunun etkisi.....	55
Tablo 8.2. Bağ budama atığının torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerine çalışma sıcaklığı, süresi ve taşıyıcı gaz konsantrasyonunun etkisi.....	58
Tablo 8.3. Bağ budama atığı ve farklı çalışma koşullarında elde edilen katı ürünlerin proximate (kısa) analiz verileri	61
Tablo 8.4. Bağ budama atığı ve farklı çalışma koşullarında elde edilen katı ürünlerin elementel analiz verileri.....	64
Tablo 8.5. Bağ budama atığının üst ısı değeri ve enerji verimine çalışma sıcaklığının etkisi.....	66
Tablo 8.6. Bağ budama atığının üst ısı değeri ve enerji verimine kalma süresinin etkisi ..	67

Tablo 8.7. Bağ budama atığının hava ortamında üst ısı değeri ve enerji verimine çalışma sıcaklığının etkisi	68
Tablo 8.8. Bağ budama atığının üst ısı değeri ve enerji verimine sürükleyici gaz içindeki O ₂ konsantrasyonunun etkisi	68
Tablo 8.9. Ham ve azot atmosferinde farklı sıcaklıklarda 60 dakika torrefiye edilmiş numunenin FTIR spektrumlarının değeriendirilmesi	70
Tablo 8.10. Hava ve azot atmosferinde 280°C’de 0 dakika torrefiye edilmiş numunenin FTIR spektrumlarının değeriendirilmesi	72



1. GİRİŞ

Enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayan fosil yakıtların sonlu bir rezerve sahip olması sebebiyle zamanla azaldığı görülmektedir. Ayrıca bahsedilen bu petrol, kömür, doğal gaz gibi fosil yakıtların son zamanlarda fazlaca kullanılması dünyayı zor bir çevre kirliliği ile karşı karşıya bırakmıştır. Küresel ısınma, asit yağmurları gibi etkiler bu çevre kirliliğini meydana getiren etkilere dir. Fosil yakıtların yoğun bir şekilde yakılması ile karbondioksit ve sera gazlarının giderek artması ve buna bağlı olarak dünyamızın ısınması, küresel ısınma (sera etkisi) olarak adlandırılmaktadır. Sera etkisi yapan gazlar arasında karbondioksit, metan, karbon monoksit, hidrokarbonlar sayılabilmektedir. Ayrıca, küresel ısınma nedeniyle yeryüzü sıcaklığının artması ile denizlerde, göllerde ve nehirlerde daha çok buharlaşma olacak, bu da daha fazla yağmur ve doğal sel felaketlerine neden olacaktır. Bunun yanında özellikle kömür ve petrol gibi yakıtlardan havaya yayılan kükürt dioksit, azot oksitler ve karbon gazları, yağmur damlaları ile birleşerek sırasıyla sülfürik asit, nitrik asit ve karbonik asit oluşturur (Bayram, 2000).

Asit yağmurları sadece ormanlara değil aynı zamanda köprülere, binalara, tarihsel kalıntılara da zarar vermektedir. Hem fosil yakıtların azalması hem de yakıtların bu çevre kirliliklerine sebep olması, enerji temininde ve sürekliliğinin sağlanmasında ülkelerin köklü değişimlere gitmelerine neden olmaktadır. Bu köklü değişimler, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeleri hiç tükenmeyecek olan yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneltmiş ve bu alanda rekabeti arttırmıştır (Kumbur vd., 2005).

Yenilenebilir enerji kaynağın tükenme hızından daha hızlı bir şekilde kendini yenileyebilen enerji kaynağı olarak tanımlanmaktadır. Yenilenebilir enerjiler çevre kirliliğine sebep olmazlar. Fosil yakıtlar gibi sonlu rezerve sahip değiller tam tersine sonsuzdurlar, tükenme riskleri yoktur. Dünyanın her ülkesinde bulunabilmektedirler. Bunun yanında üretim ve tüketim sistemlerinin değişikliklerine yavaş yanıt vermelerinden dolayı dezavantajı bulunmakta ancak bu sorunların çözülmesi halinde 21. yüzyılda en önemli enerji kaynağı olacaktır (Kumbur vd., 2005). Bu yenilenebilir enerji kaynakları şu şeklide sıralanabilmektedir: güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, dalga enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji, hidrojen enerjisi. Yenilenebilir enerji kaynakları ve yakıtları Tablo1.1’de gösterilmiştir.

Tablo 1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları (URL-1, 2017).

Yenilenebilir Enerji Kaynakları	Kaynak ve Yakıtı
Güneş Enerjisi	Güneş
Rüzgar Enerjisi	Rüzgar
Dalga Enerjisi	Okyanus ve denizler
Biyokütle Enerjisi	Biyolojik artıklar
Jeotermal Enerjisi	Yer altı suları
Hidrolik Enerjisi	Nehirler
Hidrojen Enerjisi	Su ve hidroksitler

Biyokütle yeryüzünde geniş bir dağılıma sahiptir. Bundan dolayı biyoenerji, enerji üretimi için önemli bir kaynak olup eskiden beri kullanılmaktadır. Biyokütleye sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürme amaçlı bazı işlemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler; gazlaştırma, piroliz, anaerobik bozundurma, fermentasyon ve transesterifikasyondur. Ayrıca biyokütle hiçbir ön işleme tabi tutulmadan katı yakıt olarak ısı ve güç üretiminde kullanılabilir. Yüksek nem içeriği, düşük ısı değeri ve hacminin büyük, yığın yoğunluğunun düşük olması biyokütlenin ön işlem görmeden yakıt olarak kullanılmasını zorlaştırmaktadır. Bu problemleri azaltmak için bir çok biyokütle iyileştirme (dönüşüm) metotları geliştirilmiştir. Katı yakıt üretimi için uygulanan torrefaksiyon işlemi de bu metotlardan biridir (Chen vd., 2011).

Torrefaksiyon düşük sıcaklık pirolizidir. Torrefaksiyon işlemindeki asıl amaç biyokütlenin neminin uzaklaştırılması ve ısı değeri artırılmasıdır. Biyokütleyle uygulanan torrefaksiyon işleminde birçok olumlu sonuç elde edilmektedir. İstenildiği gibi ısı değeri ve enerji yoğunluğunun arttığı, karbon oranının artmasına bağlı olarak O/C, H/C oranlarının ve nem içeriğinin azaldığı, hidrofobik bir yapıya sahip olduğu, öğütülebilirliğinin arttığı, reaktivitesinin arttığı ve biyokütleyle daha üniform özellikler kazandığı tespit edilmiştir. Torrefaksiyonun uygulandığı biyokütlenin nem oranı oldukça düşüktür. Bu sebeple kısa sürede tutuştuğu görülmektedir. Ayrıca uçucu bileşikler ayrıldığı için daha az dumanın oluştuğu ve sabit karbon oranı arttığı için daha uzun sürede yandığı tespit edilmiştir (Chen vd., 2015).

Dünyada önemli tarımsal geçim kaynaklarından birisi olan üzümün (*Vitis spp.*) ülkemizde 1200’u aşkın sofralık, kurutmalık, şaraplık ve şıralık çeşitleri yetiştirilmektedir. Bağcılık ülkemizin tarımsal yapısı içerisinde önemli bir yer tutmakta ve ülke ekonomisine çok önemli katkılar sağlamaktadır. 2012 yılı istatistiklerine göre ülkemiz dünya bağ alanı olarak İspanya, Fransa ve İtalya’dan sonra 4. sırada, dünya toplam yaş uzum üretimi ile Çin Halk Cumhuriyeti, A.B.D., İtalya, İspanya ve Fransa’dan sonra 6. sırada yer almaktadır (Sırlı, 2015). Ülkemizde üretilen meyvenin % 30.7’sini üzüm oluşturmaktadır. Üzüm yetiştiriciliğinin önemli aşamalarından biri de bağ budanmasıdır. Ocak , Şubat hatta Mart aylarında yapılan bu işlem sonrasında düzgün sayılabilecek çubuklar halinde önemli bir tarımsal atık oluşmaktadır. Genellikle oluşan bu biyokütle yaz aylarında kurutulup yakıt olarak kullanılmaktadır. Fazla miktarda oluşan bu biyokütle bazı yörelerde de öğütülüp toprağa karıştırılıp çürütülerek gübre olarak kullanılmaktadır. Sunulan çalışmada ülkemizde büyük potansiyeline sahip üzüm üretiminde her yıl bahar aylarında yapılan bağ budama işlemi sonrası elde edilen atık biyokütlenin torrefaksiyon işlemi ile katı yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır.

2. BİYOKÜTLE

Biyokütle; CO₂, su ve güneş ışığından fotosentez reaksiyonu yoluyla oluşan karbonhidratlardan kaynaklanan herhangi bir bitki ya da hayvandan türetilen maddedir. Bunun bir sonucu olarak sera gazı emisyonlarının azaltılmasında önemli bir rol oynar (McKendry, 2002). Ayrıca yüzyıldan daha kısa bir süreçte yenilenebilirler.

2.1. Biyokütlenin Yapısı (Lignoselülozik Yapı)

Biyokütle karbonhidrat, yağ ve protein gibi organik maddeler, az miktarda sodyum, fosfor, kalsiyum ve demir gibi mineralleri içerir (Basu, 2013). Trigliseridler, alkaloidler, pigmentler, reçineler, steroller, terpenler, terpenoidler ve mumlar, biyokütlerdeki küçük bileşenlerdir (Huber vd., 2006). Ayrıca, biyokütlenin yapısı ekstraktifler, lif veya hücre duvarı bileşenleri ve külden oluşmaktadır (Basu, 2013).

Ekstraktifler, sebze veya hayvan dokusunda bulunan protein, yağ, nişasta ve şekeri içerirler (Basu, 2013). Sıcak ve soğuk suda, eterlerde veya metanolde çözülebilirler. (Huber vd., 2006).

Hücre duvarında, genellikle karbonhidratlar ve lignin bulunur. Karbonhidratlar çoğunlukla bitkiye yapısal güç sağlayan selüloz veya hemiselüloz lifleridir; lignin ise lifleri bir araya getirir.

Kül, biyokütlenin inorganik bileşenleridir (Basu, 2013).

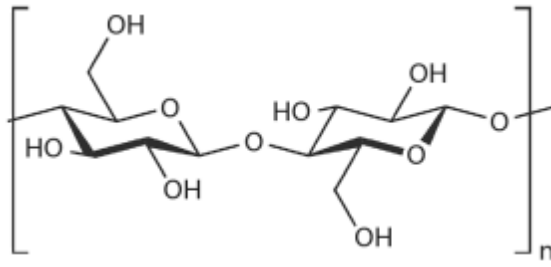
Biyokütller genelde hemiselüloz, selüloz ve lignin bileşenlerinden oluşur. Tablo 2.1’de farklı biyokütle türlerinin yapısal bileşimleri görülmektedir.

Tablo 2.1. Farklı biyokütle türlerinin yapısal bileşimleri (Strezow vd., 2006).

Biyokütle türü	Hemiselüloz(%)	Selüloz(%)	Lignin(%)
Fındık kabuğu	30.4	26.8	42.9
Buğday samanı	39.4	28.8	18.6
Zeytin kabuğu	23.6	24.0	48.4
Kayın	31.2	45.3	21.9
Ladin	20.7	49.8	27.0
Mısır koçanı	31.0	50.5	15.0
Çay atığı	19,9	30,2	40,0
Ceviz kabuğu	22,7	35,6	52,3
Badem kabuğu	28,9	50,7	20,4
Ayçiçeği kabuğu	34,6	48,4	17,0

2.1.1. Selüloz

Selüloz doğadaki en çok bulunan organik bileşiktir (Kamide, 2005). Selülozun moleküler ağırlığı, glikoz kalıntı zincirine göre yaklaşık 32 MDa'dır (French, 2012). Selülozun temel bileşimi, % 44-45 karbon (C), % 6.0-6.5 hidrojen (H) ve kalan oksijen (O) (Krassig, 1993) 'dan oluşur. Sonuç olarak selülozun kimyasal formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ 'dir (Kamide, 2005). Selülozun yapısı Şekil 2.1'de gösterilen β -1, 4-glikosidik bağlantıdan oluşur.



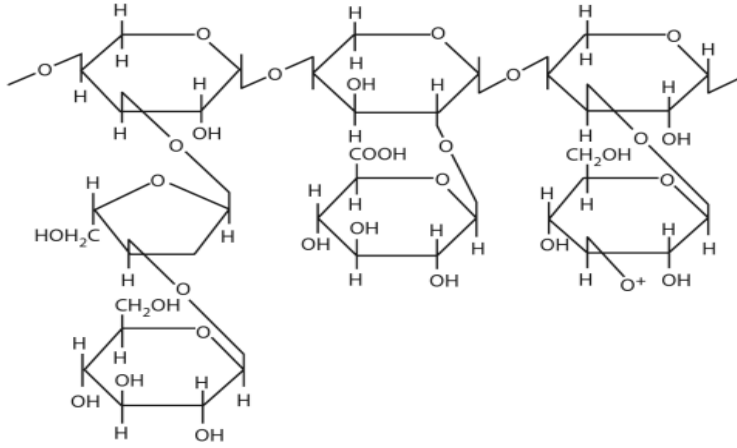
Şekil 2.1. Selülozun moleküler yapısı (Sengupta vd., 2013).

Zincirler arasındaki hidrojen bağları, kimyasal stabilite sağlar ve bitki yapısına karşı çözünmezlik sağlar. Ayrıca selüloz amorf veya kristal formda olabilir (Sengupta vd., 2013). Kısmi asit hidrolizinin varlığında, selüloz, sırasıyla glikoz dimer, trimer ve tetramer olan selobiyoz, selotrioz ve sellotetroza ayrılır. Öte yandan, asit hidroliz koşulları altında glikoza bölünebilir (Huber, 2006).

2.1.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz, hücre duvarını oluşturan diğer bir bileşendir. Arabinoz ve ksiloz (pentozlar), glükoz, galaktoz ve manoz (heksozlar), ramnoz ve fukoz (6-deoksiheksozlar) ve galakturonik, glukuronik ve 4-O-metilglukuronik asitler (üronik asitler) bileşenlerinden oluşur (Hon, 1996). Hemiselüloz doğada amorf bir şekle sahiptir. Bu nedenle, selülozdan daha reaktiftir. Hemiselüloz yapısındaki geniş dallanma zinciri onu suda daha fazla çözünür hale getirir (Lestander, 2013). Hemiselülozun kimyasal formülü $(C_5H_8O_4)_n$ 'dir.

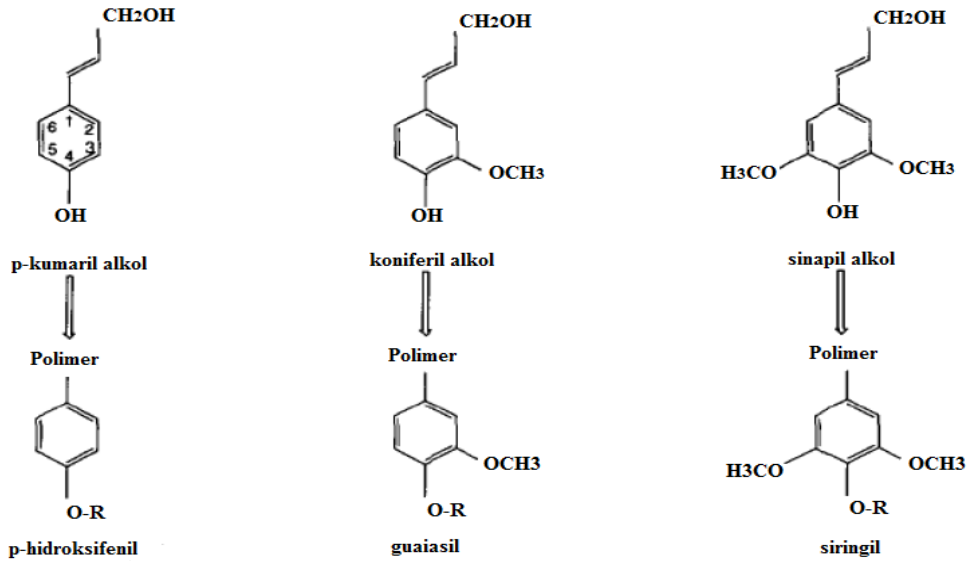
Ayrıca, selülozdan daha fazla gaz ve daha az katran üretir. Hemiselüloz, zayıf alkalın solüsyonları varlığında çözünebilir ve seyreltik asit veya baz ile kolayca hidrolize edilebilir (Basu, 2013). Hemiselülozun yapısı Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Hemiselülozun moleküler yapısı (Castro-Montaya vd., 2013).

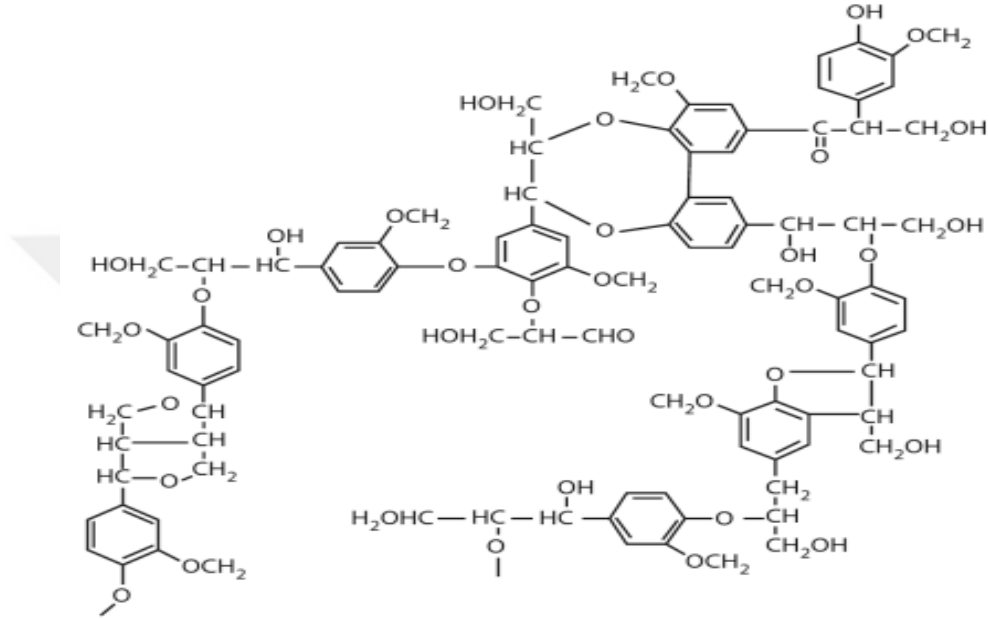
2.1.3. Lignin

Lignin üç boyutlu bir fenolik polimerdir ve aynı zamanda selülozdan sonra doğadaki en bol biyopolimerdir. Bitki hücresi duvarında önemli bileşenlerden biridir. Temel yapısı $[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}]_m$ ile gösterilir. Lignin hidroksisinnamil alkollerin, monolinyol p-kumaril, koniferil ve sinapil alkollerin dehidrojenasyonu durumunda sentezlenir. Lignin yapısı, p-hidroksifenil (H), guaiasil (G) ve siringil (S) gibi bir altbirim türü oluşturan bu monolignolden oluşur (Pinto, 2012). Bu monolinyollerin ve monomerlerin her biri Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Ligninin monolignol ve alt ünitelerinin yapısı (Whetten vd., 1995).

Ligninin monomer bileşimi, hücre türlerine ve bir hücrenin gelişim evrelerine bağlıdır (Whetten vd., 1995). Örneğin; Sert odunlu lignin yapısı, esas olarak G alt birimlerinin izlerine sahip G ve S alt birimlerinden oluşur; yumuşak odun ligninleri genellikle G ve düşük miktarda H alt birimleri içerir. Ligninin yapısı Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Ligninin moleküler yapısı (Castro-Montaya vd., 2013).

Lignin hücre duvarı yapısına rijitlik, basınç dayanımı ve hidrofobik özellikler sağlar (Whetten vd., 1995). Lignin oranı biyokütle ağırlığının% 20-25'idir (Strezow vd., 2006).

Tablo 2.2. Biyokütledeki selüloz, hemiselüloz ve ligninin özellikleri (Chen vd., 2015).

	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin
Yapı	Lineer	Dallanmış	Üç boyutlu
Formül	$(C_6H_{10}O_5)_m$	$(C_5H_8O_4)_m$	$[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0.9-1.7}]_m$
Atomik (O/C)	0.83	0.80	0.47-0.36
Atomik (H/C)	1.67	1.60	1.19-1.53
TDT (°C)	315-400	220-315	160-900
Bileşenler	Glikoz	Ksiloz, galaktoz	Fenilpropan
Termal davranışlar	Endotermik	Ekzotermik	Ekzotermik

Biyokütlenin termal davranışı termokimyasal ön işlem proseslerin (piroliz, torrefaksiyon gibi) kontrolünde önemli bir rol oynar. Özellikle, reaktördeki sıcaklık kontrolü torrefaksiyondaki ekzotermik ve endotermik reaksiyonları etkiler. Bu da katı ürünlerin kalitesini etkileyecektir. Daha öncede açıklandığı gibi selüloz, hemiselüloz ve lignin biyokütlenin ana bileşenleridir. Bu sebeple torrefaksiyondaki biyokütlenin ısı davranışı, bileşenlerin endotermik ve ekzotermik reaksiyonları ile oldukça ilişkilidir. Temel olarak, hemiselüloz ve ligninin pirolizi ekzotermiktir. Biyokütledeki yüksek lignin içeriği ayrışma prosesinde daha yüksek bir ekzotermikliğe yol açar. Buna karşılık selülozun pirolizi ise endotermiktir.

Selüloz, hemiselüloz ve ligninin karakteristik özellikleri yukarıdaki Tablo 2.2' de gösterilmektedir.

2.2. Biyokütle Kaynakları

Dönüştürme işlemleri ile kullanılabilen hammaddeler öncelikli olarak artık depolama aşamasındaki organik maddelerdir. Bunlara orman ürünleri atıkları, tarım kalıntıları, belediye katı atıkların organik fraksiyonları, kağıt, mukavva, plastik, gıda atığı, yeşil ve diğer atıklar sayılabilir. Yaygın biyokütle kaynakları, Tablo 2.3'de gösterilen tarım, orman, kentsel, enerji bitkileri ve biyolojik olarak ayrılmıştır.

Tablo 2.3. Bazı biyokütle kaynakları (Basu, 2013).

Biyokütle kaynakları	Örnek
Tarım	Küspe, mısır sapları, saman, fındık kabukları, sığır, kümes hayvanları ve domuz gübreleri.
Orman	Ağaçlar, orman atıkları, kabuk, talaş (SW), kereste üretimi atıkları
Kentsel	Aktif çamuru, çöp türevi yakıt (RDF), gıda atığı, atık kağıt.
Enerji bitkileri	Kavak, söğüt, yonca, mısır, soya, kanola, sorgum.
Biyolojik	Hayvan atıkları, su ürünleri türleri ve biyolojik atıklar.

2.2.1. Bitkisel Kaynaklar

Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünlerini, yetiştiricilik dönemi 5-10 yıl, verimlerinin ise 15-35 t/ha olan ağaç türlerini içeren enerji ormanlarını, enerji tarımı yetiştiriciliğine konu olan sorgum, şeker kamışı, mısır gibi C4 bitkilerini, buğday, arpa, çavdar, şeker pancarı gibi C3 bitkilerini, şeker ve nişasta ihtiva eden bitkileri (şeker pancarı, patates vb.), yağlı tohumlu bitkileri (kanola, aspir, ayçiçeği, soya vb.), bazı su otlarını ve algleri sayabiliriz. Enerji tarımı amaçlı yetiştirilen bitkiler, tarım ve orman artıkları enerji elde etmek amacıyla değerlendirilen bitkisel kaynaklardır. Bu biyokütle kaynaklarının ısı değeri 3800-4300 kcal/kg arasında değişmektedir.

2.2.2 Hayvansal Atıklar

Hayvansal gübrenin enerji eldesi amacıyla kullanımı söz konusudur. Hayvansal gübrenin geleneksel yöntemlerle değerlendirilmesinde, samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle elde edilen tezeğin köylerde yakıt olarak kullanımı oldukça yaygındır. Hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermentasyonu ile üretilen biyogazın dünyada kullanımı da oldukça yaygındır. Biyogazın ısı değeri, karışımdaki metan yüzdesine bağlı olarak 1900 ile 27500 MJ/m³ arasında değişmektedir.

2.2.3 Şehir ve Endüstri Atıkları

Çöp depolama alanlarındaki yerlerdeki, katı, evsel ve endüstriyel atıkların, evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının aerobik organizmalarla metan gazına dönüştürülmesiyle değerlendirilmesidir. Elde edilen biyogazın doğal gaz dağıtım sisteminde kullanılması, gaz temizleme işleminin pahalı olması nedeniyle fazla uygulanmamaktadır. Depolama alanından oluşan 1 metreküp gazın ısı değeri ise yine çöpün bileşenlerine bağlı olarak 18- 27 MJ/m³ arasında değişmektedir.

2.3. Biyokütlenin Avantajları ve Dezavantajları

Biyokütleyi enerji kaynağı olarak kullanmanın çeşitli avantajları vardır:

- Biyokütle yenilenebilir enerji kaynağı olarak büyük potansiyele sahiptir. Dünyanın birincil enerji arzının yaklaşık % 14'üne katkıda bulunan dördüncü en büyük enerji kaynağıdır.
- Potansiyelinin ülkeye göre değişmesine rağmen, dünya tarafından çok geniş bir enerji kaynağıdır.
- Isı, elektrik ve ulaşım yakıtları gibi farklı enerji ihtiyaçlarını karşılamak için doğrudan kullanılabilir.
- Biyokütle sürekli yenilenebilir enerji kaynağıdır.
- CO₂ etkisi sıfırdır. Başka bir deyişle, küresel ısınmanın düşüşünde yer alır.
- Düşük kül, kükürt ve azot içeriği ve az miktarda mineral maddesiyle dünyanın en cazip enerji kaynaklarından biridir.
- Biyokütle atığı da enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Yani, ucuz bir enerji kaynağıdır (Strezow, 2013).

Biyokütle kullanımının çeşitli dezavantajları da vardır:

- Düşük yoğunluğa, düşük kalori değerine, yüksek nem içeriğine ve yüksek oksijen / karbon oranına sahiptir.
- Lifli yapısı nedeniyle öğütmek ve ezmek zordur.
- Aşırı biyokütle kullanımı ormansızlaşmaya neden olabilir. Yani, dolaylı olarak küresel ısınmada etkisi bulunabilmektedir.
- Parçacıkların emisyonuna neden olur.
- Yoğunluğunun çok düşük olması nedeniyle biyokütle nakliye bedeli yüksektir (Strezow, 2013).
- Biyokütlenin yüksek nem içeriği depolama sırasında çürümeye neden olur.

2.4. Türkiye’de Biyokütle Potansiyeli

2012 yılında Türkiye’de toplam elektrik üretimi 239,497 GWh olup, % 3.1’lik kısmı jeotermal, rüzgar, katı biyokütle, biyogaz ve atıklar dahil olmak üzere yenilenebilir enerji

ve atık kaynaklarından sağlanmaktadır. Ayrıca, 2012 yılında hidroelektrik enerji toplam elektrik üretiminin % 24.3'ünü paylaşmaktadır (Teiaş, 2012).

Türkiye'de toplam kurulu güç, 2014 yılında 64.268 MW'a ulaştı. 2020 yılına kadar en az 40.000 MW yeni kapasite gerekeceği tahmin edilmektedir (Benli, 2013).

Türkiye, fosil yakıtlardan elektrik üretme eğilimindedir ve birincil enerji, petrol, linyit kömürü, doğal gaz, jeotermal ve hidroelektrik kaynaklardan sağlanmaktadır (Toklu, 2013).

Türkiye'nin toplam birincil enerji üretimi ve tüketimi sırasıyla 32.2 ve 114.48 Mton'dur (Türkyılmaz, 2013). Türkiye'de yenilenebilir enerji, başta hidroelektrik olmak üzere rüzgar ve biyokütledir.

Yenilenebilir kaynaklardan birincil enerji arzı ve Türkiye'deki tahminler Tablo 2.4'de, Türkiye'nin yıllık ana biyokütle üretim ve enerji değerleri ise Tablo 2.5'de gösterilmiştir.

Tablo 2.4. Türkiye'de yenilenebilir enerji potansiyeli (Toklu, 2013).

Yenilenebilir kaynaklar (kton)	2000	2005	2010	2015	2020
Hidroelektrik	2656	4067	4903	7060	9219
Jeotermal, güneş ve rüzgar	978	1683	2896	4242	6397
Biyokütle ve atık	6457	5325	4416	4001	3925
Yenilenebilir enerji üretimi	10.091	11.074	12.215	15.303	19.741

Tablo 2.5. Türkiye'nin yıllık ana biyokütle üretim ve enerji değeri (Demirbaş, 2008).

Biyokütle	Yıllık potansiyel (Mton)	Enerji değeri (Mton)
Yıllık bitkiler	55	14.9
Çok yıllık bitkiler	16	4.1
Orman Artıkları	18	5.4
Tarım-Sanayi Artıkları	10	3.0
Orman Endüstri Artıkları	6	1.8
Hayvan Artıkları	7	1.5
Diğer	5	1.3
Toplam	117	32.0

Türkiye'de biyokütle enerjisinin temel kaynağı buğday samanı ve fındık kabukları gibi tarım kalıntılarından oluşmaktadır. Ayrıca, yakacak odunları, kırsal alanlarda biyokütle enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir.

Türkiye'de kullanılan biyokütle potansiyeli yaklaşık 17 Mton'dır (Kotcioğlu, 2013).

Ayçiçeği, pamuk, fındık, muz ve zeytin öğütme kalıntılarının tarım kalıntıları, Tablo 2.6'da gösterilen potansiyel yakıt kaynakları olarak kullanılabilir.

Tablo 2.6. Türkiye'de olası tarımsal alanlar ve kalıntılar (Besyad, 2009; Doka,2013).

Biyokütle	Ekili Alan (dekar)	Tarımsal Atıklar (ton/yıl)
Ayçiçeği	4.854.425	1.400.000
Pamuk	6.300.000	1.102.500
Fındık	3.900.000	390.000
Muz	30.000	108.000
Zeytin öğütme kalıntıları	-	215.000

EPDK'ya göre Türkiye'de biyokütle, biyogaz ve depolama gazı tesislerinin toplam kurulu gücü sırasıyla 16.43 MW, 22.34 MW ve 120.02 MW (Epdk, 2012). 2012'ye kadar biyogaz ve biyokütle bazlı santrallerin toplam kurulu gücü sırasıyla 93 MW ve 12.8 MW'dır (Koç vd., 2013).

2.5. Dünya’da Biyokütle Potansiyeli

Güneş enerjisinin depolanmasına olanak sağlayan ve çevreye zarar vermeyen bu yakıtın, son zamanlarda, gelişmekte olan ülkelerin yanı sıra, gelişmiş ülkelerde de büyük oranlarda kullanılmaya başlandığı gözetlenmiştir. Bunun başlıca nedenleri arasında, fosil yakıt kullanımı yüzünden dünyanın giderek artan boyutta çevre kirliliği problemi yaşamasıdır. Biyokütlenin daha çok ve verimli yetiştirilmesi için hızla büyüyen özel bitkiler ve genetik mühendisliği yardımıyla yeni tohumlar geliştirilmektedir. Burada dünya nüfusunun %80'inin 35° kuzey ve 35° güney enlemleri arasında yaşadığı göz önüne alınırsa, bu bölgede metrekareye düşen güneş enerjisinin yılda 3000-4000 saati bulunduğu ve bunun da enerji olarak 2000 kWh/m² ettiği ortaya çıkmıştır. Bütün bu verilerden yola

ıkararak, güneş enerjisinden fotobiyolojik çevrim sonucu elde edilebilecek biyoktle enerjisinin büyüklüğü ve evre etkisi çok az olan bu yakıtın sağlayacağı yararların önemini açıkça göstermektedir.

Son yıllarda hızla sanayileşme, nüfus artışı, kentleşme ve yaşam düzeninin yükselmesi gibi etkenler yalnız Türkiye’de değil, dünyada da enerji tüketimini arttırmış, bu da fosil enerji kaynaklarının hızla tükenmesine ve dolayısıyla evre kirliliğine yol açmıştır. Dünyada enerji tüketimi 1900 yıllarının başlarında 2×10^{18} j iken 1998 yılında 17 kat artarak 3.4×10^{20} j değerine ulaşmıştır. Bütün bunların sonucu olarak, gerek bu enerji açığını karşılamak gerekse evre kirliliğini azaltmak için dünyada biyoktle çalışmalarına büyük hız verilmiştir.

Biyoktleden elde edilebilecek yıllık enerji; 1.120.000 MW’ı samandan, 500.000 MW’ı hayvan atıklarından, 1.360.000 MW’ı orman atıklarından, 2.400.000 MW’ı çöplerden ve 17.700.000 MW’ı şeker kamışı, odunsu bitkiler gibi enerji tarlalarından olmak üzere yaklaşık toplam 23.100.000 MW gibi büyük bir potansiyele sahiptir. Biyoktle elde etmek için harcanan enerji ve %20 dolayında bir çevrim göz önüne alındığında, yılda net 3000MW gibi bir enerji elde edileceği açıkça görülmektedir. Bu büyük potansiyelin yanı sıra biyoktlenin ekonomik, bölgesel ve evre dostu oluşu gibi özelliklerde göz önüne alındığında, biyoenerji konusuna ilgi giderek hızla artmaktadır. Bir çok gelişmekte olan ülke biyoenerjiyi, geleceğin temel enerj kaynağı olarak görmektedir. Özellikle biyoktle enerjisi karbondioksit salınımını azaltmaya yönelik çalışmalarda en iyi seçenek olarak ortaya çıkmaktadır.

Brezilya biyoktlenin geniş çapta, özellikle taşıtlarda kullanılması yönünden dünya da ki en iyi örneklerden biridir. Dünyada en çok üretilen sıvı biyoyakıt biyoetanoldr. Üretilen her 6 birim sıvı biyoyakıttan 5 birimi biyoetanoldr. 2010 yılında dünyada 101,4 milyar litre biyoetanol, 21 milyar litre biyodizel üretilmiştir. Biyodizel retimi 2011 yılında 22,1 milyar lt olarak kaydedilmiştir. En fazla biyoetanol üreten ülkeler sırasıyla ABD (51 milyar lt), Brezilya (27 milyar lt), Avrupa lkeleri (4 milyar lt), ve Fransa’dır. En fazla biyodizel üreten lke AB lkeleridir. Almanya, İspanya, Fransa ve İtalya en büyük üretici ülkelerdir. Dünyada biyodizel pazarının büyüklüğü 82,7 milyar dolardır. 38 ülkede biyodizel üretimine destek verilmektedir. Biyoetanol retimi ise 52 ülkede destek görmektedir.

Mauritius'daki şeker kamışı endüstrisi ürettiği biyokütlenin atıklarını modern fırınlarda yakarak elektrik üretmekte ve enerji gereksiniminin %60' ını karşılamaktadır. Zimbabwe, 1983-1990 yılları arasında, şeker kamaşandan 40 milyon litre etanol üretmiştir. Ve bu taşıtlarda yakıt olarak kullanılmıştır.

Organik atıklardan havasız çürütme yöntemiyle biyogaz üretimi, oldukça basit ve hemen her yerde yapılabilecek bir işlemdir. Hindistan'da halen çeşitli büyüklükte bir milyondan fazla biyogaz üretim tesisi bulunmaktadır. Çin'de 1 milyarın üzerindeki nüfusun büyük çoğunluğu yakıt olarak biyokütle kullanmakta olup daha çok yemek pişirmek ve aydınlanmak için kullanılan biyogaz üretimi için 5 milyondan fazla küçük tesis yaklaşık 25 milyon insan tarafından işletilmektedir. Sayıları 10.000 dolayında olan orta ve büyük ölçekli tesislerden üretilen biyogaz ise elektrik üretimi ve büyük fabrikaların enerji gereksinimi için kullanılmaktadır. Çin de büyüklüğü 10 kw ve üzeri olan 800 biyogaz üretim tesisinin toplam kapasitesi 8500 kw dolayındadır.

İsveç, enerjisinin %16 sı gibi büyük bir kısmını biyokütleden elde etmektedir. Avusturya da 11.000 den fazla biyokütle ile çalışan enerji üretim sisteminin toplam gücü 1200 MW ulaşmıştır. Bu ülke de enerjisinin %13 ünü biyokütleden sağlamaktadır. Amerika da biyoenerji kaynaklı elektrik üretimi 9000 MW yi geçmiş durumda olup, bu ülke de toplam enerjinin %4 ünü biyokütleden sağlamaktadır. Bu değer nükleer enerjiden elde edilen miktara yakındır (URL-2, 2017).

Dünyadaki yenilenebilir enerji potansiyeli Tablo 2.5'de gösterilmiştir (URL-3, 2017).

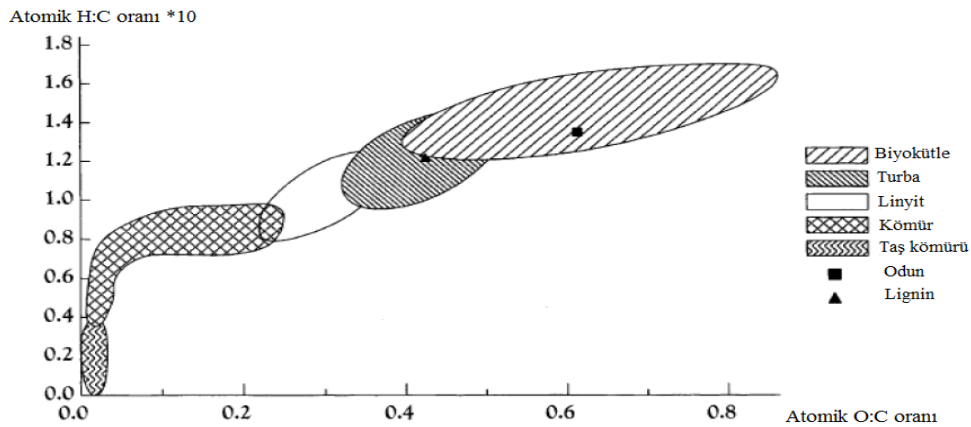
Tablo 2.7. Dünyadaki yenilenebilir enerji potansiyeli (URL-3, 2017).

Bölge	% Yenilenebilir	% Jeotermal, güneş, rüzgar, dalga	% Biyoyakıt, yenilenebilir atık
Afrika	48.9	0.2	47.4
Latin Amerika	30.5	0.5	19.7
Asya	27.1	1.6	24.0
Çin	12.4	0.4	9.7
Orta Doğu	0.6	0.2	0.2
Dünya	12.8	0.7	9.8
Türkiye	10.3	1.9	4.9

3. BİYOKÜTLE ENERJİSİ

Biyokütle enerjisi (biomass) odun, odun kömürü, hayvan dışkısı, tarım ürünleri ve orman sektörü organik atıkları, çeşitli su bitkileri gibi canlı (biyolojik) kaynaklar yolu ile elde edilen enerji türüne denilmektedir. Kısaca organik maddelerden çeşitli yollarla elde edilen enerji, biyokütle enerjisidir. Enerji tarımı ürünlerinden, kentsel atıklardan, tarımsal endüstri atıklarından yakma işlemi ya da farklı teknikler kullanılarak katı, gaz ve sıvı yakıt elde edilmesi, ısı ve elektrik üretilmesi mümkün olmaktadır. Diğer bir anlatımla, ana bileşenleri karbon- hidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm maddeler “biyokütle enerji kaynağı”, bu kaynaklardan üretilen enerji ise “biyokütle enerjisi” olarak tanımlanmaktadır.

Biyokütle kaynakları yakıt kalitesine etkileyen bazı olumsuz özelliklere sahiptir. Bu özellikler, yoğunluklarının ve ısı değerlerinin düşük olması, yapısının homojen olmaması, su ve oksijen içeriğinin yüksek olmasıdır. Biyokütlerdeki bu özelliklerin ortadan kaldırılabilmesi için biyokütleye fiziksel işlem ve kimyasal dönüşüm olmak üzere iki çeşit süreç uygulanmaktadır. Fiziksel süreç; boyut küçültme-kırma ve öğütme, kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve birikitleme iken kimyasal dönüşüm süreci; biyokimyasal ve termokimyasal işlemlerden oluşmaktadır. Biyokütle ve fosil yakıtların özellikleri, Şekil 3.1'deki Van Krevelen şemasında gösterilen O:C ve H:C oranlarına göre karşılaştırılabilmektedir. Daha düşük oranlar, malzemenin daha yüksek enerji içeriğini gösterir. Bu demektir ki; enerji içeriği madde içindeki karbon oranına bağlıdır (McKendry, 2002).



Şekil 3.1. Çeşitli katı yakıtlar için Van Krevelen diyagramı (Prins, 2005).

Van Krevelen diyagramına göre ham biyokütle H: C ve O: C oranları sırasıyla 1.4-1.6 ve 0.55-0.75 aralığındadır. Biyokütlenin, fosil yakıtlara kıyasla oksijen miktarı daha yüksektir. Bu esas olarak karbonhidrat yapısından kaynaklanmaktadır.

Biyokütle genellikle kuru madde bazında ağırlıkça %30-40 oksijen, kuru bazda ağırlıkça %30 ile %60 arasında karbon ve kuru bazda ağırlıkça %5-6 olan hidrojen içerir. Ayrıca biyokütle az miktarda azot, kükürt ve klordan oluşur ve bunlar kuru madde bazında yaklaşık %1'dir (White vd., 1981).

Nemsiz külsüz temel üzerinden biyokütlenin kalorifik değeri, 20 Mj/kg civarındadır ve fosil yakıtlardan daha düşüktür. Bu, esasen yüksek oksijen içeriğinden kaynaklanmaktadır. Çeşitli biyokütle bileşenlerinin, türlerinin ve fosil yakıtların temel maddeleri, Tablo 3.1'deki yanma ısıları değerleri ile gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Farklı maddelerin yanma ısıları (White vd., 1981).

Maddeler	Yanma Isıları (Mj/kg)
<i>Biyokütle Bileşenleri</i>	
Selüloz	18.8
Nişasta	18.8
Yağlar	38.9
Lignin	25.5
<i>Biyokütle Türleri</i>	
Otlar	18.5
Buğday samanı	17.6
Yer fıstığı, kolza tohumları	29.5
Odun	17.6
<i>Fosil Yakıtlar</i>	
Petrol	44.0
Bitümlü kömür	33.5

4. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM İŞLEMLERİ

Biyokütle, bir takım farklı işlemler uygulanarak faydalı enerji biçimlerine dönüştürülebilir. Biyokütle üç ana ürüne dönüştürülebilir: güç (ısı) üretimi, ulaşım yakıtları ve kimyasal ham madde.

4.1. Fiziksel İşlemler

4.1.1. Peletleme ve briketleme

Yüksek nem içeriği, düşük yoğunluğu, yüksek toz seviyesi, belirtilmemiş form ve büyüklük nedeniyle biyokütle kolayca işlenemez, taşınamaz ve depolanamaz. Bu sorunun üstesinden gelmek için, biyokütle bir pelet veya briket formuna yoğunlaştırılmaktadır (Karkania, 2012). Pellet ve briket arasındaki ana fark boyuttur. Bu demektir ki; pelet çapı 5-12 mm; briket çapı uygulama alanına bağlı olarak 50 mm'nin üzerindedir (Richard, 2012). Peletleme durumunda yoğunluğu 40-150 kg/m³ olan biyokütlenin, yoğunluğu 320-720 kg/m³'e, yakıt kalitesi ve enerji yoğunluğu ise arttırılarak 1000-1400 kg/m³'e yükselir. Ayrıca, tipik biyokütle peletleri için yığın yoğunlukları yaklaşık 700 kg/m³'dür ve 1 ton peletten 5.0 MWh enerji üretilebilir. Bunun bir sonucu olarak, biyokütlenin taşınma ve depolanma fiyatı düşebilir (Arshadi, 2008).

Biyokütlenin tane boyutu ve kimyasal bileşimi ile birlikte uygulanan sıkıştırma kuvveti ve sıcaklık, pelletlerin mekanik dayanıklılığını etkiler. Topaklanma durumunda, biyokütle yüksek gerilme mukavemetine ve düşük nem içeriğine sahiptir. Öte yandan, biyokütle peleti biyokütle hammaddesindeki külle ilgili sorunları çözememektedir. Bu nedenle, yanma özelliklerini iyileştirmek için ön işlem gereklidir. Bu ön işlemlere bir örnek olarak, hidrotermal karbonizasyon (HTC) tekniğini verilebilir. Biyokütle besleme stoğu, istenilen sıcaklık ve basınç koşullarında su varlığında parçalanır ve karbonize edilir (Liu, 2014).

4.1.2. Dehidrasyon ve Kurutma

Ham biyokütle çoğunlukla, doğrudan yanma, piroliz ve gazlaştırmayı engelleyen %60-70 aralığında nem içermektedir. biyokütlerdeki nem içeriği yanma verimliliğini azaltır ve yakıtın ısıtma değerini (LHV) düşürür. Bunun bir sonucu olarak, biyokütle yakmada ilk adım olarak dehidrasyon veya kurutma tercih edilir (Luk vd., 2013). Biyokütle içindeki nem içeriğini azaltmak için dehidrasyon işlemleri uygulanmaktadır. Ve nem içeriği %80'e kadar düşürülebilmektedir. Bu dehidrasyonda kullanılan ekipmanlar ise filtreler, santrifüjler, hidrosiklonlar, ekstrüzyon ve ekspresyon presleri ve su boşaltma makineleridir (Klass, 1998).

Kurutma işlemi biyokütlenin yüksek nem içeriğini azaltmak için kullanılır. Nem içeriğini ıslak temelde ağırlıkça % 15'e kadar düşürebilir (Kaliyan, 2008). Gazlaştırma ve piroliz proseslerinde, biyokütlenin nem içeriği sırasıyla, ağırlıkça % 15 ve ağırlıkça % 10'dan düşük olmalıdır (Fagernas vd., 2010).

Direkt ve indirekt ateşlemeli döner kurutucular, konveyör kurutucular, basamaklı kurutucular, flaş veya pnömatik kurutucular, süper ısıtılmış buhar kurutucular ve mikrodalga kurutucular gibi çeşitli kurutucular bulunmaktadır. Uygun kurutucu, hammadde büyüklüğü ve özellikleri, sermaye maliyeti, bakım gereksinimleri, çevresel emisyonlar, enerji verimliliği ve mevcut atık ısı kaynakları ve potansiyel yangın tehlikesine göre seçilir (Roos, 2008).

4.2. Biyokimyasal İşlemler

Biyokimyasal dönüşüm yöntemleri, biyokütlenin alkollere veya oksijenli ürünlere biyolojik etkinlik yoluyla dönüştürülmesine dayanır.

4.2.1. Fermantasyon

Biyokütlerde bulunan selüloz enzimatik hidrolizin arkasından uygulanan, kimyasal hidroliz, enzimler veya kimyasal işlemler ile glikozla parçalanabilir. Kimyasal hidroliz şartları bazen glikozu bozabildiği için, bu işlem son derece dikkatle yapılması gerekmektedir. Glikozun fermantasyonu ile etanol, aseton, bütanol ve ham petrol ürünlerinden elde edilen ürünlere eş değer birçok kimyasal ürün elde edilebilir.

4.2.2. Anaerobik sindirim

Anaerobik sindirim proseslerinde, kompleks organik maddelerin metan gazına dönüştürülmesinde çeşitli tür ve özellikte mikroorganizma grupları yer almaktadır. Bu mikroorganizmalar (genelde anaerobik bakteriler) farklı türdeki atıkları fermente ederek kullanılabilir metan gazı açığa çıkarmaktadır. Bu atıklardan bazıları ise şöyle sıralanabilir; hayvan gübreleri, tarımsal atıklar, yemek atıkları, evsel katı atıklar...

Bu ve bunun gibi tarımsal, toplumsal ve endüstriyel atıklar çok çeşitli olarak tasarlanan biyogaz sistemlerinde besleme materyali olarak kullanılabilir. Atıkların değerlendirilmesi ile birlikte enerji ve ısı üretilmektedir. Bunun yanında katı atıkların bertarafı da çevre için oldukça faydalı hale gelmektedir. Biyogaz üretim oranı en yüksek olan maddeler sırasıyla; organik yağlar, proteinler ve karbonhidratlardır.

4.3. Termokimyasal İşlemler

İki temel termokimyasal dönüştürme prosesi vardır. Birincisi, biyokütlenin gazlaştırılması ve hidrokarbonlara dönüştürülmesidir. İkincisi, biyokütleyi doğrudan yüksek sıcaklıkta piroliz, yüksek basınçlı sıvılaştırma, ultrapiroliz veya süperkritik ekstraksiyon ile sıvılaştırmaktır. Bu işlemler, atık biyokütleyi enerji açısından zengin faydalı ürünlere dönüştürür.

Dönüştürme işleminin seçimi, biyokütle hammaddesinin türüne ve miktarına, enerjinin istenen biçimine, çevresel standartlara ve ekonomik koşullara bağlıdır. Farklı termokimyasal dönüşüm işlemleri arasında yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma, hidrojenasyon, piroliz ve torrefaksiyon bulunur.

4.3.1. Yanma

Biyokütle yanması, 800-1000°C sıcaklıktaki sıcak gazları üretir. Her türlü biyokütle yakmak mümkündür, ancak, biyokütle önceden kurutulmuş olmalıdır, çünkü yanma, nem içeriği < %50 olan biyokütleler daha verimli uygulanabilir. Yüksek nem içerikli biyokütle biyolojik dönüşüm süreçlerine daha uygundur. Yakma tesisi ölçeği, çok küçük ölçeklerden (örn. Evdeki ısıtma için) 100-3000 MW aralığında büyük ölçekli endüstriyel tesislere kadar değişmektedir.

Biyokütle yakılan santraller için net biyoenerji dönüşüm verimliliği %20 ila %40 arasında değişmektedir. Yüksek verimlilik, 100 MW üzerindeki sistemlerde veya biyokütle ve kömürün birlikte yakıldığı santrallerde elde edilir.

4.3.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütle gibi karbon içeren maddelerden sentetik gaz olarak adlandırılan yanıcı gaz karışımlarını üreten termokimyasal bir prosestir. Yüksek miktarda hidrojen içeren sentetik gaz işlem sırasında üretilir. Bu nedenle, gazlaştırma işlemi fazla miktarda hidrojen üretimi için kullanılabilir (Udomsirichakorn vd., 2014). Gazlaşmanın ana kimyasal reaksiyonları; yanma reaksiyonları, Boudouard reaksiyonu, su gaz reaksiyonu, metanasyon reaksiyonu, metan reformasyonu, katran reformasyonu ve hidrokarbon reformasyon reaksiyonları olarak sınıflandırılabilir. Bu reaksiyonların eşitlikleri aşağıda verilmiştir (Emami-Taba vd., 2013).

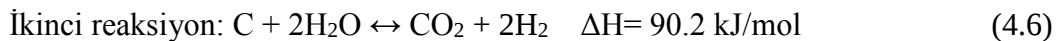
Yanma reaksiyonları;



Boudouard reaksiyonu;



Su gaz reaksiyonu:



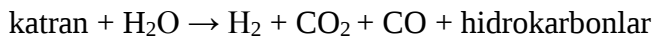
Metanasyon reaksiyonu



Metan reformasyon reaksiyonu:



Katran reformasyon reaksiyonu:



Hidrokarbon reformasyon reaksiyonu :



Yanma reaksiyonlarıyla ilgili olarak, gazlaştırma, katı bir yakıtla karşılaştırıldığında kullanımı daha kolaydır ve orijinal yakıtan %75-88 daha fazla ısı elde edilir (Higman vd., 2008). Hava, saf oksijen, buhar, CO₂ veya bunların karışımları gazlaştırıcı ortam olarak kullanılabilir. Tablo 4.1.'de gösterildiği gibi oluşan gazın bileşimi için önemli bir faktördür.

Tablo 4.1. Farklı oksidantlardaki sentez gazı bileşimleri (Bocci vd., 2014).

Bileşim (% hacimce)					
Oksidant	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
Hava	9-10	12-15	14-17	2-4	56-59
Oksijen	30-34	30-37	25-29	4-6	-
Buhar/CO ₂	24-50	30-45	10-19	5-12	-

Tablo 4.1.'den anlaşılabacağı gibi, sıfır maliyet ve en yüksek kullanılabilirlik nedeniyle havanın en yaygın gazlaştırma vasıtası olduğu görülmektedir. Aynı zamanda, ekipman boyutlarını arttıran ve sentetik gazın ısıl değerini düşüren yüksek miktarda N₂ içermektedir. Dahası, sadece ısıl değer değil, sentezdeki H₂ bileşimi, saf oksijen ve buhar oksidan etkenler altında artmaktadır (Bocci vd., 2014).

Gazlaştırıcıların türleri hareketli yatak ve akışkan yatak gazlaştırıcılarına ayrılmıştır. Hareketli yatak gazlaştırıcıların prensibi kömür gibi karbonlu malzemelere uygulanmasıdır. Aşağı doğru akan kömür, gazlaştırma bölgesinden üretilen sıcak sentetik gazlar ile önceden ısıtılır ve piroliz edilir. Ayrıca, gazlaştırma sırasında oksijen tüketimi çok düşüktür, ancak sentez piroliz ürünleri içermektedir. Akışkan yataklı gazlaştırıcılar, ısı ve kütle transferlerinin artmasına katkıda bulunan, besleme ve oksidan arasında iyi bir karıştırma sağlar. Öte yandan, kısmen tepkimeye giren yakıtın kül ile bazı bileşenler yatakta dağıtılır. İşlem, iyi bir dönüşüm sağlamak için kısa kalma süreleri ile yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Gazdaki kütle transferini arttırmak için besleme boyutu 100 µm'nin altında olmalıdır.

Nzihou ve diğerlerine göre, biyokütle gazlaştırma işlemi genel olarak 800 ile 900°C arasındaki sıcaklıklarda, buhar-karbon oranı 0.8-1.5:1 arasında gerçekleştirilmektedir. Akışkanlaştırılmış yatak, büyük ölçekli işlemler için en uygun gazlaştırıcıdır; hareketli yataklı gazlaştırıcılar genellikle daha küçük ünitelerde kullanılır.

Ayrıca, işlem genel olarak atmosfer basıncı altında gerçekleştirilir ve buhar, gazda hidrojen kompozisyonunu artırmak için gazlaştırıcı etken olarak ilave edilir.

Reaksiyon esnasında oluşan karbon dioksit ayrıca bir gazlaştırıcı madde görevi görebilir (Nzihou vd., 2013).

4.3.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklık ve yüksek hidrojen basıncı kullanarak biyokütlenin istikrarlı bir sıvı hidrokarbona dönüştürülmesidir. Amaç kullanımı güç olan, düşük enerji içeriklerine sahip ve çok yer kaplayan biyokütlelerin; depolanabilmesine ve doğrudan yanma fırınlarında kullanımına olanak tanıyan veya belirli yakıtların ve kimyasalların eldesi için kullanılan yağların üretilmesidir. Bu işlemde, sıvı, bir hidrojen mevcudiyetinde bir katalizör kullanılarak düşük sıcaklık ve yüksek basınçta termo-kimyasal dönüşümle elde edilir.

Sıvılaştırmaya ilgi düşüktür, çünkü reaktörler ve yakıt besleme sistemleri piroliz proseslerinden daha karmaşıktır ve daha pahalıdır. Sıvılaştırmada, hammadde organik bileşikler sıvı ürünlere dönüştürülür. Sıvılaştırma durumunda, hammadde makromolekülleri bileşikler uygun bir katalizör varlığında hafif molekül parçalarına ayrıştırılır.

Bu kararsız ve oldukça reaktif parçacıklar uygun molekül ağırlığına sahip yağlı bileşikler halinde tekrar polimerize olurken, pirolizde katalizörler kullanılmaz ve hafif ayrılan parçalar gaz fazında homojen reaksiyonlar yoluyla yağlı bileşikler haline dönüştürülür (Artok vd., 2000).

4.3.4 Piroliz

Piroliz, oksijensiz ortamda biyokütleden karbon bazlı materyaller üretmek için yapılan termal bozunma işlemidir. Piroliz işlemi, kömürün sıvılaştırılmasında kullanılan klasik bir yöntemdir. Halen, atık plastik ve lignoselülozik atıkları değerli ürünlere dönüştürmek için kullanılmaktadır.



Karbonca zengin katı ürün, işlemiden sonra katı yakıt veya adsorban olarak kullanılır. Gaz ürünü, piroliz tesisinin enerji ihtiyacının bir bölümünü karşılar. Pirolizden elde edilen sıvı ürün, yakıt veya kimyasal hammadde olarak kullanılır. Endüstride geliştirilen bazı gazlaştırma işlemleri, pirolizi bir ön işlem aşaması olarak kullanır. Gazlaştırmada, ağır bileşikler, termal ve katalitik kraking yoluyla gazlara daha fazla parçalanırlar. Katı ürün aynı zamanda gazlaştırma işlemiyle CO, CO₂, CH₄ ve H₂ gibi gazlara dönüştürülür.

Çalışma koşullarına bağlı olarak, piroliz işlemi üç alt sınıfa ayrılabilir: yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flaş piroliz. Piroliz prosesleri için önemli işletme parametrelerinin aralıkları Tablo 4.2'de verilmektedir. Günümüzde tercih edilen teknoloji, piroliz ürünleri arasındaki ikincil reaksiyonları önlemek için çok kısa kalış süreleriyle yüksek sıcaklıklarda hızlı veya flaş pirolizdir (Arshadi vd., 2008).

Tablo 4.2. Piroliz prosesleri için temel işletme parametreleri (Bahng vd., 2009).

	Yavaş piroliz	Hızlı piroliz	Flaş piroliz
Piroliz Sıcaklığı (°C)	300-700	600-1000	800-1000
Isıtma Hızı (°C/sn)	0.1-1	10-200	>1000
Partikül Büyüklüğü (mm)	5-50	<1	<0.2
Katı kalış süresi (sn)	300-550	0.5-10	<0.5

Yavaş piroliz, ısıtma hızının yavaş (yaklaşık 0.1-1°C/s) tutulduğu bir piroliz işlemidir. Bu yavaş ısıtma oranı, sıvı ve gaz ürünlerden daha yüksek katı verimleri elde edilir. Ağır kömür üretimi için yavaş piroliz kullanılmaktadır. Yavaş piroliz işeminde biyokütle ~500°C'ye ısıtılır. Kalma süresi 5 ile 30 dakika arasında değişir. Reaktörde uzun süre kalma süreleri gaz ürünlerin diğer ürünlerle tepkimeye girmesine neden olur.

Hızlı piroliz, daha yüksek ısıtma hızlarında (yaklaşık 10-200°C/s) yapılır. Sıvı veya gaz ürün verimleri fazla olduğundan, yavaş pirolizden daha iyi bir proses olarak düşünülür. Hızlı pirolizde, sıvı ürün verimi daha yüksektir, çünkü yüksek ısıtma hızları, termal olarak kararsız biyokütle bileşiklerinin katı ürün ile reaksiyona girmeden önce sıvı bir ürüne dönüştürülmesini sağlar. Tipik olarak, hızlı piroliz işleminde, ağırlıkça %60-75 sıvı ürün, ağırlıkça %15-25 katı ürün ve ağırlıkça %10-20 gaz ürün oluşur. Hızlı piroliz, birkaç saniyelik veya daha kısa zaman ölçeğinde gerçekleşir.

Akışkan yataklı reaktörler, yüksek ısıtma oranları, hızlı gaz giderme ve kolay çalıştırılabilme özellikleri nedeniyle bu proses için en uygun yöntemdir. Bu amaçla,

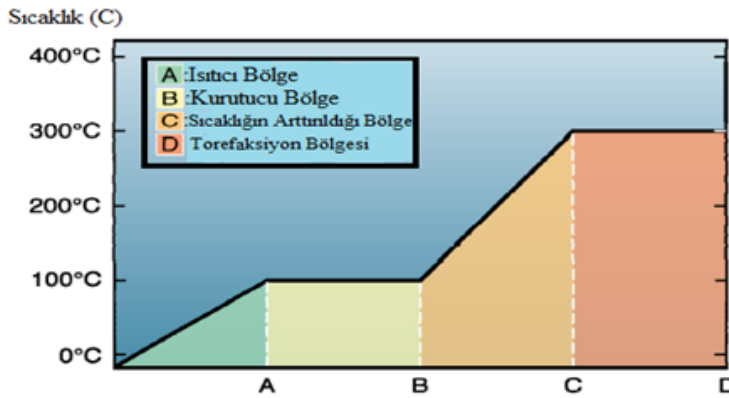
sürüklenen akış reaktörleri, dolaşimli akışkan yataklı reaktörler, döner koni reaktörleri gibi diğer reaktörler de kullanılmaktadır.

Flaş piroliz, hızlı pirolizin geliştirilmiş bir versiyonudur. Flash pirolizin en belirgin ve yavaş pirolizden ayrılan özelliği ısıtma hızı ve kalma süresidir. Kalma süresi flash pirolizinde milisaniye-saniye mertebesinde ve ısıtma hızları 1000°C/s 'den çok yüksektir. Flaş pirolizi için mevcut reaktörler arasında akışkan yataklı reaktörler, vakumlu piroliz reaktörü, döner koni reaktörü, karıştırılmış akış reaktörü bulunmaktadır. Akışkan yataklı reaktörler bu amaç için en iyi reaktörlerdir. Hızlı ısıtma oranları ve kısa reaksiyon süreleri nedeniyle daha iyi verim için bu işlem diğer işlemlere kıyasla daha küçük partikül boyutu gerektirir (Tyler, 1980).



5. TORREFAKSİYON

Torrefaksiyon, biyokütleden daha yüksek kaliteli yakıt üretilmesini sağlayan termal bir ön işlemdir. Temel amacı; biyokütlerdeki oksijeni uzaklaştırarak içeriğindeki karbon oranını arttırmaktır. Bu proses, gazlaştırma öncesi biyokütlenin enerji yoğunluğunu artırmada önemli bir aşamadır. Ayrıca torrefaksiyon uygulanmış biyokütle nem oranı düşük olduğu için kısa sürede tutuştuğu, uçucu bileşikler ayrıldığı için daha az duman oluştuğu ve sabit karbon oranı arttığı için daha uzun sürede yandığı tespit edilmiştir. Bu işlem Şekil 5.1’de açıklandığı gibi 200-300°C sıcaklıkları arasında düşük ısıtma hızında ve inert gaz atmosferi altında uygulanmaktadır.

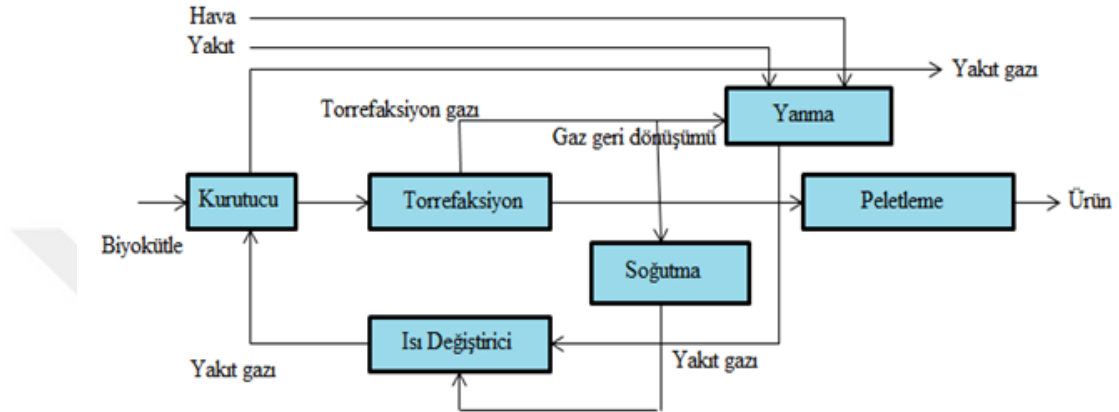


Şekil 5.1. Farklı sıcaklık bölgelerinde torrefaksiyon (McKendry, 2002).

Biyokütleyle uygulanan torrefaksiyon işlemi sonucunda ısı değeri ve enerji yoğunluğunun arttığı, O/C ve H/C oranları ve nem içeriğinin azaldığı, suya karşı direncinin arttığı, daha kolay öğütülebildiği, reaktivitesinin arttığı ve biyokütleyle daha üniform özellikler kazandırdığı tespit edilmiştir. İşlem boyunca karbonmonoksitin (CO) %20'si, karbondioksitin (CO₂) %80'i ve uçucu organik maddelerin düşük bir miktarı uzaklaştırılır. Torrefaksiyon işlemi sonucunda ana kütlenin %70'i katı ürün olarak geriye kalırken, başlangıçtaki enerjisinin %90'ından fazlasını içerir (Chen vd., 2014). Bu işlemin genel bir akım şeması Şekil 5.2’de verilmektedir.

Torrefaksiyon işleminin biyokütlenin bazı özelliklerini geliştirdiği için termal işlemler arasında giderek önemi artmaktadır. Geliştirilen özellikler arasında sabit karbon oranının artması, daha yüksek ısı değere sahip ürün elde edilmesi, hidrofilik özelliğinin

azalması, göreceli olarak daha homojen karakterli yakıt olması, oksijen ve uçucu bileşen içeriklerinin azalmasından dolayı yakma işlemi sırasında daha az emisyon oluşması, daha kolay öğütülebilmesi (torrefaksiyon işlemi sırasında lifli yapıların giderek bozunması) ve düşük nem içeriğinden dolayı biyo bozunmaya uğramaması gibi özellikler yer almaktadır (Chew vd., 2011).



Şekil 5.2. Torrefaksiyon akım şeması

Biyokütle 235–275 ve 275–300°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen ısı parçalanması sırasında hafif ve şiddetli torrefaksiyon olarak sınıflandırılabilir (Chen vd., 2011). Hafif torrefaksiyon ile biyokütlerde bulunan nem ve düşük molekül ağırlıklı uçucular ayrılmaktadır. Biyokütlerde hemiselüloz; selüloz ve lignin arasında en aktif bileşendir. Bu hafif parçalanma esnasında termal olarak belirli bir miktar ayrışır ancak selüloz ve lignin çok az etkilenir. Bu nedenle, biyokütlerde ağırlık kaybı yavaş olarak gerçekleşir. Enerji yoğunluğu ve kalorifik değerinde yalnızca hafif bir artış görülür (Rousset vd., 2011). Hafif torrefaksiyon sonunda hemiselüloz büyük ölçüde azalır ve aynı zamanda selülozda bir dereceye kadar tükenir. Lignin ise termal olarak çok zor bozulan bir yapıda olduğundan dolayı, hafif torrefaksiyon sıcaklığı ligninin etkilenmesi için oldukça düşüktür.

Şiddetli torrefaksiyon gerçekleştiğinde ise hemiselüloz neredeyse tamamen tükenir ve selüloz büyük ölçüde parçalanır. Hemiselüloz ve selüloz biyokütlerin ana bileşenleridir. Şiddetli torrefaksiyon ile biyokütlerden hemiselüloz ve selülozun büyük ölçüde uzaklaştırılması sayesinde, yakıt enerji yoğunluğunun büyük ölçüde artmasına karşın biyokütle ağırlığı ve enerji verimi genellikle önemli ölçüde düşer.

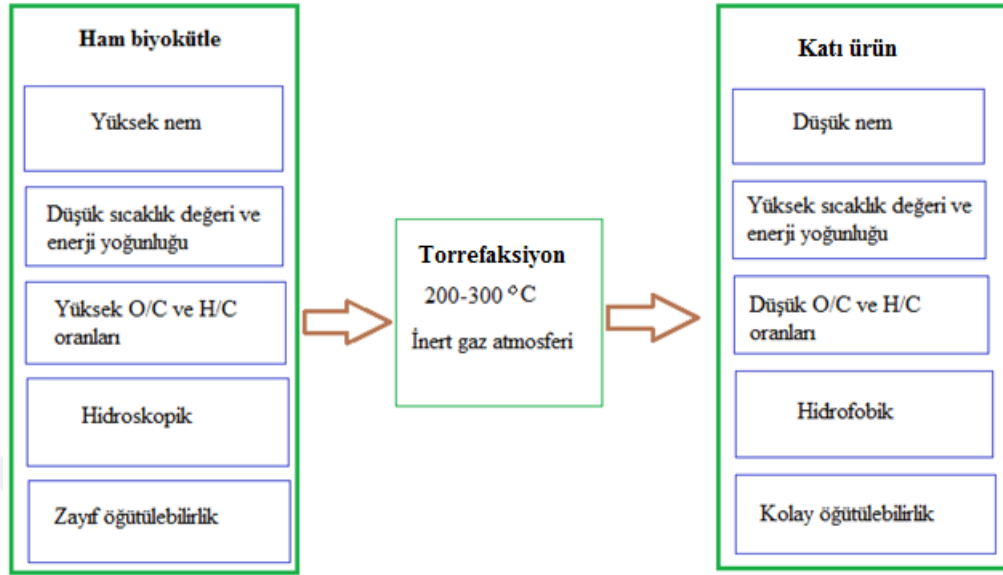
Sıcaklığa ek olarak, torrefaksiyon performansının belirlenmesinde torrefaksiyon zamanı veya süresi önemli bir faktördür (Prins vd., 2006). Torrefaksiyon birkaç saat ile birkaç dakika arasında gerçekleştirilebilir (Wannapeera vd., 2011). Tablo 5.1’de düşük, düşük-orta, şiddetli torrefaksiyon karşılaştırılması yapılmıştır.

Torrefaksiyonda sıvı ve gaz ürünlerin üretilmesine rağmen, katı yakıt torrefaksiyonun birincil ürünüdür (Huang vd., 2012). Gaz ürünü olarak yoğunlaşamayan öncelikle H₂, CO, CO₂, az miktarda CH₄; benzen ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar tespit edilmiştir (Bergman vd., 2005). Gaz ürünü biyokütle enerjisinin %10’ unu içerir. Gaz ürününün düşük ısıtma değeri nedeniyle uygulaması sınırlıdır. Sıvı ürün torrefaksiyon sıcaklığına bağlı olarak kahverengi veya siyah renklidir (Chen vd., 2011) ve su gibi yoğunlaşabilen asetik asit, alkoller, aldehitler ve ketonlardan oluşur (Prins vd., 2006). Torrefaksiyonda oluşan katı, sıvı ve gaz ürünlerin kısa bir özeti Tablo 5.1’de gösterilmiştir. Üretilen katı yakıtın enerji yoğunluğu torrefaksiyon ile artırılır. İşlem süresi arttırıldığında hem karbon içeriğinde hemde enerji yoğunluğunda bir artış gerçekleşir (Felfri vd., 2005).

Tablo 5.1. Torrefaksiyon sınıflandırılması ve torrefaksiyon ürünleri (Chen vd., 2015).

Sınıflandırma	Düşük	Orta-Şiddetli	Şiddetli
Sıcaklık (°C)	200-235	235-275	275-300
Bileşen etkilenmesi			
Hemiselüloz	Orta	Orta-Şiddetli	Şiddetli
Selüloz	Düşük	Düşük-Orta	Orta-Şiddetli
Lignin	Düşük	Düşük	Düşük
Sıvı rengi	Kahverengi	Koyu kahverengi	Siyah
Ürün			
Gaz	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , toluen, benzen		
Sıvı	H ₂ O, asetik asit, alkol, aldehit, keton		
Katı	Kömür ve kül		

5.1. Torrefaksiyon Sonrası Biyokütle Özellikleri



Şekil 5.3. Torrefaksiyon sonrası biyokütle değişimi (Chen vd., 2015).

5.1.1. Nem İçeriği

Nem içeriği biyokütle yakıtlarının önemli bir özelliğidir. Çünkü yakıtın yüksek bir nem içeriğine sahip olması yanma sırasında fazla bir enerji kaybına neden olur. Hammadde olarak, biyokütlenin nem içeriğinin düşürülmesi istenir. Örneğin; biyokütle hammaddesi sentez gazı üretim prosesinde ağırlıkça %30'un altında, piroliz işleminde ağırlıkça yaklaşık %15'in altında bir nem içeriğine kadar kurutulmalıdır (Fagernas vd., 2010). Enerji verimliliğini arttırmak, ürün kalitesini iyileştirmek ve termokimyasal enerji dönüşüm sürecinde emisyonları azaltmak için, biyokütle nem içeriğinin azaltılması hayati bir rol oynamaktadır (Pang vd., 2010). Buna ek olarak, daha az nemli biyokütle biyolojik bozulma riski daha düşük olduğundan uzun süre boyunca istikrarlı bir şekilde depolanabilir. Ayrıca, biyokütlenin nem içeriğinin azaltılması sonucunda hidrofobik katıların taşınması daha ucuz olacaktır.

Biyokütle doğasında hidroskopiktir, çünkü nem hücre duvarlarında absorbe edilebilir ve hidrojenle hücre duvarı bileşenlerinin hidroksil gruplarına bağlanabilir (Andersson vd., 1989). Genellikle biyokütle içindeki nem içeriği; hasatın türüne, yerine, hasat zamanına ve depolama süresine bağlı olarak ağırlıkça %30 ile %60 aralığında değişir (Fagernas vd., 2010).

Son yıllardaki çalışmalar torrefaksiyonun biokütlenin hidroskopik yapısını değiştirerek hidrofobik hale getirdiğini ve böylece biyokütledeki doymuş nem içeriğini önemli ölçüde azalttığını ortaya koymaktadır. Örneğin Felfri ve arkadaşlarının çalışmalarında briketlerdeki nem dengesi torrefaksiyondan sonra yaklaşık %73 oranında azalmıştır (Felfri vd., 2005). Sadaka ve Negi'nin çalışması buğday samanı ve pirinç samanındaki nem içeriğinin 260°C'de ve 1 saatlik sürede sırasıyla %70.5 , %49.4 , %48.6 oranında azaltıldığını göstermiştir (Sadaka vd., 2009).

Torrefaksiyon gerçekleştiği zaman biyokütlede hidroksil grupları dehidrasyon yoluyla kısmen bozunmaktadır (Yan vd., 2009). Bu da hidrojen bağının oluşumunu önler ve böylece torrefaksiyona uğramış biyokütle hidrofobik hale gelir (Bergman vd., 2005). Torrefaksiyona uğrayan biyokütledeki düşük doymuş nem içeriği, nemli havanın katı içerisinden geçmesini engelleyen ve daha sonra su buharının yoğunlaşmasını önleyen gözeneklerin içindeki katran yoğunlaşmasından da kaynaklanabilir. Yoğunlaşmış katranın katı üzerindeki apolar karakteri, gözeneklerin içindeki su buharının yoğunlaşmasını da önler (Felfri vd., 2005).

5.1.2. Yoğunluk

Torrefaksiyon işlemi sırasında katıl, sıvı ve gaz şeklinde kütle kaybı, biyokütlenin daha gözenekli olmasına neden olur. Bu, başlangıçtaki biyokütle yoğunluğuna ve işlem şartlarına bağlı olarak 180-300 kg/m³ arasında olan yoğunluğun azalmasına neden olur. Torrefaksiyonun okaliptus odununun enerji özellikleri üzerindeki etkilerini inceledikleri çalışmalarında, 280°C'de 30 dakika süreyle torrefiye edildiğinde biyokütlenin yığın yoğunluğunda % 14.12'lik bir kayıp olduğunu belirtmişlerdir (Oliveira vd., 2009).

5.1.3. Öğütülebilirlik

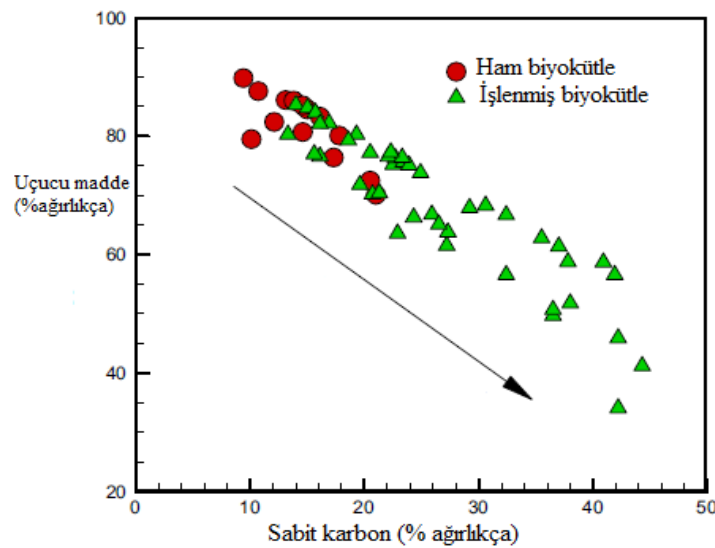
Biyokütle oldukça lifli ve sıkı bir yapıya sahiptir. Bu lifli yapı parçacıklar arasındaki bağlantıları sağlar ve öğütme işlemini zorlaştırır. Torrefaksiyon ile hemiselüloz matrisinin parçalanması ve selülozun depolimerizasyonu ile lif uzunluğunun kısılmasından dolayı biyokütle bu sıkı yapısını kaybeder. Partikül uzunluklarında düşme görülür, fakat çapta değişme olmaz. Bunun sonucu biyokütlenin öğütülebilirliği artar, taşınması, işlenmesi ve proses içinde sürekli akışı kolaylaşır.

Torrefaksiyon esnasında biyokütle şişme eğilimi gösterir, bu da biyokütleyle hafiflik, kırılabilirlik gibi özellikler kazandırır. Böylece biyokütle mekanik mukavemetini kaybederek daha kolay öğütülür ve toz haline getirilebilir. Ham ve toz haline getirilmiş çeşitli biyokütle ve kömürün bıçaklı bir değirmende öğütülmesi işleminde enerji ihtiyacını karşılaştıran araştırmacılar, torrefaksiyon uygulandığında gerekli güç ihtiyacının %70-90 oranında azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca aynı çalışmada torrefaksiyon uygulanmış biyokütlenin boyut azalma özelliklerinin kömürle büyük benzerlik gösterdiğini tespit etmişlerdir.

5.1.4. Uçucu Madde, Sabit Karbon ve Element İçeriği

Biyokütlenin proximate (kısa) analizi, torrefaksiyondan sonraki kül, sabit karbon ve uçucu maddelerdeki değişiklikleri ortaya koymaktadır.

Ham biyokütlenin uçucu madde içeriği yüksek olup ağırlıkça %75-%85 arasında değişmektedir. Sabit karbon içeriği ise düşük olup ağırlıkça %10-%20 arasında değişmektedir. Torrefaksiyon sonrası biyokütlenin dehidrasyon prosesi sayesinde nem ve hafif uçucu maddeler materyallerden ayrılır (Chew vd., 2011). Bu nedenle biyokütle içindeki uçucu maddeler azalırken, sabit karbon artar. Torrefaksiyona uğramış biyokütlenin uçucu madde ve sabit karbon içeriği oranları ağırlıkça sırasıyla %40-%85 ve %13-%45 aralığındadır. Şekil 5.4’de torrefaksiyon öncesi ve sonrası biyokütlenin uçucu madde ve sabit karbon içeriğini göstermektedir. Görüldüğü gibi artan sabit karbon miktarı ile uçucu madde miktarı azalmaktadır.

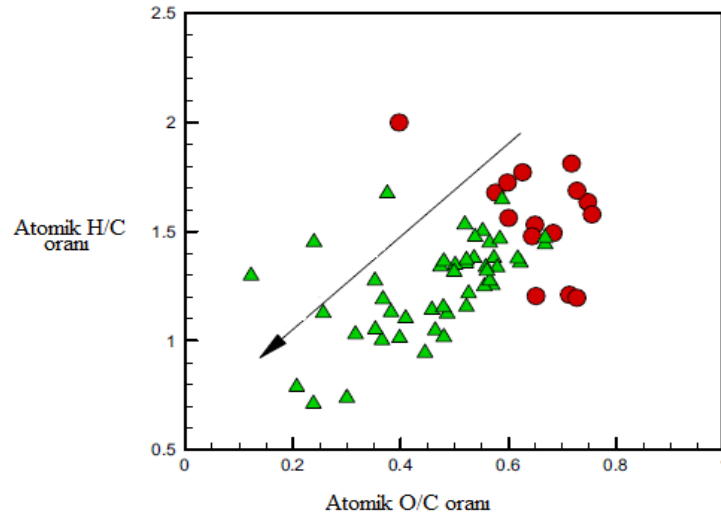


Şekil 5.4. Torrefaksiyon öncesi ve sonrası uçucu madde ve sabit karbon oranı (Chen vd., 2015).

Biyokütlerdeki başlıca elementler arasında karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt bulunmaktadır. Karbon ve hidrojen biyokütlenin yanma sonucu oluşan ısının kaynaklarıdır, fakat biyokütle genel olarak yüksek hidrojen ve düşük karbon içeriğine sahiptir. Biyokütlerde bulunan oksijen ise yakıtı yanıcı hale getirir fakat biyokütlenin kalorifik değerini düşürür.

Yakıtın oksijen ve kül içeriği ne kadar yüksek olursa ısıtma değeri o kadar düşer. Kömürle kıyaslanacak olursa biyokütlerdeki karbon, azot ve kükürt içeriği düşük olurken, hidrojen ve oksijen içeriği yüksektir. Ayrıca biyokütlerdeki nem içeriği kömürdeki nem içeriğinden daha yüksek olması kalorifik değerinin kömürden daha düşük olmasına neden olur.

Genel olarak ham biyokütlerdeki atomik oksijen/karbon ve atomik hidrojen/karbon oranları sırasıyla 0.4-0.8 ve 1.2-2.0 aralığındadır. Torrefaksiyona uğradıktan sonra hidrojen ve oksijen biyokütlerden nem ve hafif uçucular ayrılırken karbon tutulur. Bu da biyokütlenin karbonizasyonuna neden olur. Sonuç olarak atomik oksijen/karbon ve atomik hidrojen/karbon oranları sırasıyla 0.1-0.7 ve 0.7-1.6'ya düşürülmüştür. Bu Şekil 2.1'de verilen Van Krevelen diyagramında gösterilmiştir ve buna ek olarak Şekil 5.5'e bakılabilir. Atomik H/C oranı ile O/C oranı ile doğrusal bir ilişki göstermektedir.



Şekil 5.5. Torrefaksiyondaki H/C ve O/C oranı (Chen vd., 2015).

Kömüre kıyasla biyokütlerdeki kükürt içeriği çok daha düşüktür. Bu nedenle, biyokütle yakıldığında çok daha az sülfür oksit atmosfere salınır. Yapılan son çalışmalarda

torrefaksiyondan sonra biyokütle içinde bulunan kükürtün de azaldığı saptanmıştır (Chen vd., 2012).

5.1.5. Katı verimi, üst ısı değeri ve enerji verimi

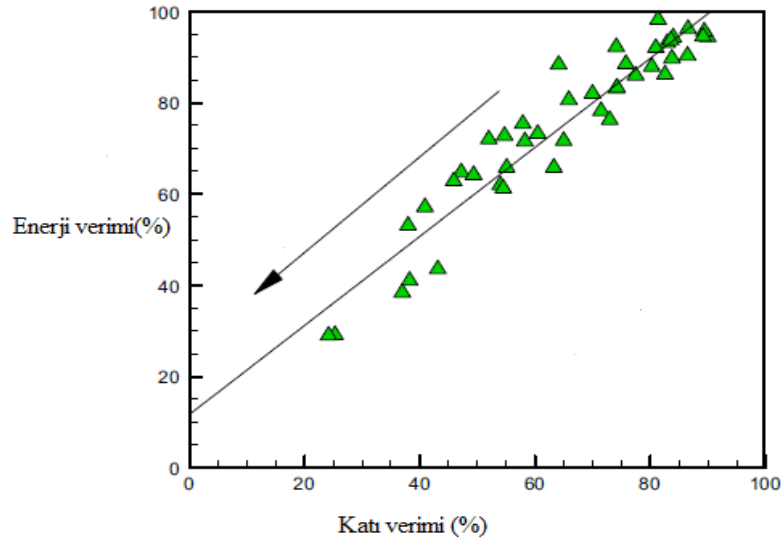
Biyokütle torrefaksiyona uğratıldığında, termal bozunma nedeniyle kuru maddesinin bir kısmını kaybeder. Katı verimi, işlem uygulanmış biyokütlenin miktarının ham biyokütle miktarına oranıyla bulunur.

Torrefaksiyonun ana hedefi, yakıt olarak katı biyokütle kalorifik değerini veya enerji yoğunluğunu artırmak. Ham biyokütle ve kömürün, yüksek ısıtma değerleri genellikle sırasıyla 15-20 ve 25-35 Mj/kg aralığındadır. Sonuç olarak kömüre alternatif olarak biyokütlenin enerji yoğunluğunu arttırmak esastır. İşlenmiş biyokütlenin üst ısı değeri yaklaşık 16-29 Mj/kg arasındadır. Ve bu kömürün üst ısı değerine yakındır. Ham biyokütle, işlenmiş biyokütle ve kömürün; uçucu madde, sabit karbon ve yüksek ısıtma değerleri Tablo 5.2’de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Ham/işlenmiş biyokütle ve kömürün uçucu madde, sabit karbon ve üst ısı değerleri (Chen vd., 2015).

Materyal	Uçucu madde (%wt)	Sabit karbon (%wt)	Üst ısı değeri (mj/kg)
Ham biyokütle	67-88	0.5-20	15-20
İşlenmiş biyokütle	34-85	13-45	16-29
Kömür	0.5-50	25-35	46-92

Enerji verimi, işlenmiş ve ham biyokütle arasındaki enerji içeriği oranı ile tanımlanır. Bu, katı verim ile üst ısı değeri artma faktörünün çarpımına eşdeğerdir (Park vd., 2012). Almeida ve arkadaşları (Almeida vd., 2010) , Peng ve arkadaşları (Peng vd., 2013) bir maddenin kalorifik değerinin torrefaksiyondaki kütle kaybıyla birlikte hemen hemen lineer bir şekilde azaldığını belirtti. Katı veriminin düşmesinin doğrusal olarak biyokütlenin enerji verimini düşürdüğünü Şekil 5.6 göstermektedir.



Şekil 5.6. Çeşitli biyokütılelerin enerji ve kıvı verimleri (Chen vd., 2015).

5.1.6. Reaktivite, Partikül Büyüklüğü Dağılımı ve Yüzey Alanı

Biyokütıle doğada bol miktarda bulunabilen bir kaynaktır. Bununla birlikte, biyokütıle kaynakları çeşitlidir ve oldukça heterojen olup, enerji kullanımını oldukça zorlaştırır. Biyokütıle bir yakıt ya da ham madde olarak kullanıldığında kalitesi ham biyokütlenin türüne, iklim değişimine, hasat mevsimine ve depolama koşullarına bağıdır. Biyokütıledeki bu değişkenlik, üniform olmayan özelliklerinden kaynaklanan sorunlar bir yakıt olarak kullanımını önemli ölçüde etkiler. Biyokütıle torrefaksiyona uğradıktan sonra nemin çoğu, biyokütıledeki uçucular ve hemiselülozun bir kısmı ayrılır. Bu nedenle, torrefaksiyon uygun kalitede daha homojen hammadde üretir. Bu da, yanan biyokütlenin kontrolünü ve ham madde olarak kullanımını kolaylaştırır. Bridgeman ve arkadaşları ham ve işlenmiş söğütleri deneylerinde bir metan-hava alevine maruz bıraktılar ve muhtemelen düşük nem içeriğı ve gelişmiş reaktivite nedeniyle işlenmiş söğütünün daha hızlı tutuştuğunu tespit ettiler (Bridgeman vd., 2008). Akışkan yataklı bir yakıcıda hem ham hemde işlenmiş pirinç kabuklarının yanma davranışı, Pimchuai ve arkadaşları tarafından farklı bölgelerdeki sıcaklıkları ölçerek araştırılmıştır (Pimchuai vd., 2010). Isıl işlem görmüş kabukların daha hızlı tutuştuğı ve nem içeriğinin düşük olması nedeniyle yatak sıcaklığının daha yüksek bir seviyeye geldiğı gözlemlenmiştir.

Partikül büyüklüğü dağılımı ve yüzey alanı, yakıtın akış yeteneğini ve yanma davranışını değerlendirmek için iki önemli parametredir. İşlenmiş çamfıstığı ve kütük

artıkları ile ilgili Phanphanich ve Mani çalışmaları, parçacık büyüklüğü dağılımının eğrilerinin, torrefaksiyon sıcaklığı arttıkça daha küçük parçacık boyutlarına kaydığını göstermiştir (Phanphanich vd., 2011). Chen ve arkadaşları toz haline getirilmiş bambu, banyan ve söğütün torrefaksiyondan önceki ve sonraki partikül büyüklüğü dağılımlarını araştırmıştır (Rousset vd., 2013). Banyan ve söğütte torrefaksiyondan önce, küçük parçacıkların aglomerasyon eğilimi gözlemlenmiştir. Torrefaksiyondan sonra aglomerasyon eğilimi ortadan kalkmış ve parçacık boyutu dağılımı daha üniform hale gelmiştir.

Parçacık yüzeyi alanı ile ilgili olarak, Phanphanich ve Mani, işlenmiş çam fıstığının yüzey alanlarının, ham biyokütlenin yüzey alanlarından daha yüksek olduğunu bulmuşlardır (Phanphanich vd., 2011). Bununla birlikte, Rousset ve arkadaşları çalışması, torrefaksiyonun babassu kabuklarının yüzey alanı üzerinde hiçbir etkisinin olmadığını ortaya koymuştur (Rousset vd., 2013).

5.2. Torrefaksiyon İşleminin Teknik Zorlukları ve Dezavantajları

Torrefaksiyon işleminin geliştirilmesi üzerine dünyada pek çok çalışma yapılmasına rağmen, bu teknoloji ticarileştirilmeden önce çözülmesi gereken teknik ve ekonomik problemler bulunmaktadır.

- Torrefaksiyon işlemi bilimsel açıdan tam anlaşılmamış ve reaksiyon koşullarının etkisi hala araştırılmaktadır.
- Tarımsal atıklar kolay tutuşabilen, düşük yoğunluk, uzun liflere ve değişken boyutlara sahip oldukları için kararsız torrefaksiyona neden olurlar.
- Torrefaksiyon biyokütleden pellet su ve buhar eklenerek yapılır. Bazen de ilave bağlayıcılar (gliserin, kuru tohum veya soya fasulyesi gibi.) gerekebilir. Özellikle yüksek ısı değerli şiddetli torrefaksiyon uygulanmış biyokütleye uygulanır. Bu durumda işlemin sürdürülebilirliğini etkiler.
- Mevcut (deneme ve laboratuvar ölçekli) üretimler, ticari ölçekte torrefaksiyon ürünlerini test etmek için yeterli miktarda torrefaksiyon edilmiş biyokütle bulunmamaktadır.
- Oldukça reaktif bir toz, yanıcı bir gaz oluşumu ve oksijensiz ortamda çalışması sonucunda, kendiliğinden tutuşma, yanma ve torrefaksiyon biyokütlenin toz patlamaları ile ilgili güvenlik problemleri de dikkate alınması gerekmektedir.

- Verimli ve uygun maliyette torefiye biyokütle üretimi için optimum koşulları belirlemede önemli çaba sarf edilmesine rağmen değişen işlem şartlarının ( rne in tane boyutu, süre, işlem sıcaklığı, ve ısıtma hızı) etkileri yeterli değildir. Örneğin daha düşük alıkonma süresi ile daha fazla biyokütle düşük maliyetle elde edilse de iyi bir ısı aktarımı için daha küçük parçacık boyutlarına ihtiyaç vardır. Bu da daha fazla enerji ihtiya ı do uraca ından ek maliyet getirir ve şartların değişimi optimizasyon gerektirir. Dolayısıyla deneme yanılma yoluyla kullanılacağı yerdeki gereksinimlere göre torrefaksiyon sistemleri için optimum koşulların belirlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Çoğu uygulamada hafif torrefaksiyon düşük maliyetinden dolayı tercih edilmektedir.



6. BİYOKÜTLENİN TORREFAKSİYONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÖZETLERİ

Yapılan literatür araştırmalarında, kullanılan biyokütlenin, sıcaklık şartlarının, parçacık boyutlarının ve reaksiyon sürelerinin oldukça önemli olduğu görülmektedir. Değişik şartlar altındaki bu çalışmaların bazılarının özetleri aşağıda verilmektedir.

Bridgeman vd. (2010) kendilerine söğüt bitkisini numune olarak seçmişlerdir. Bu numuneye sıcaklık ve partikül değişimlerinin etkisini görmek amaçlı torrefaksiyon sistemini kurmuşlardır. İç çapı 75 ve 750 mm olan üç bölmeli yatay boru fırın, uzunluğunun 800 mm ve iç çapının 60 mm olduğu reaktör tüpü kullanılmıştır. Azot, bir gaz silindirinden reaktöre verilmiş ve bir akış ölçer kullanılarak kontrol edilmiştir. Torrefaksiyon sonrası sonuçlar Tablo 6.1’de gösterilmiştir.

Tablo 6.1. Katı verimi sonuçları (Bridgeman vd., 2010).

Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	Boyut (mm)	% Katı verimi
290	10	Küçük	81.6
240	60	Küçük	89.5
240	10	Büyük	97.7
290	60	Büyük	66.9

Chen vd. (2010) çalışmalarında numune olarak bambu, söğüt, hindistan cevizi kabuğu ve ahşabı kullanmışlardır. Deney olarak 240°C’de hafif torrefaksiyon ve 275°C’de şiddetli torrefaksiyon düşünülmüştür. Süre olarak ise 1 saat belirlenmiştir. Hammaddeler önce öğütülmüş, 0.42 mm boyutuna gelene kadar elenmiştir. Daha sonra kurutulup deneye hazır hale getirilmiştir. Her deney için 5 mg numune kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak azot seçilmiş, 200 ml/dk hızla sisteme gönderilmiştir. Deney sonunda hafif torrefaksiyona göre şiddetli torrefaksiyonda daha fazla ağırlık kaybının olduğu görülmüştür. Bambu ve söğütte daha fazla kaybın görüldüğü, ahşap ve hindistan cevizinde ise daha az olduğu görülmüştür. Bu nedenle bambu ve söğüt için aktif, ahşap ve hindistan cevizi için inaktif malzeme denilmiştir. Ayrıca hafif torrefaksiyon hemiselülozun tükenmesinde belirgin etkiye sahipken, selüloz ve lignin üzerinde etkili olmadığı, torrefaksiyonun şiddeti arttıkça selüloz ve lignin tükenmesini etkilediği görülmüştür.

Fiberco vd. (2010) çam parçacıklarından elde edilen peletlerin oluşumundaki parçacık boyutu ve sıcaklık etkisini bir termogravimetrik analizle (TGA) incelemişlerdir. Termogravimetri çalışması için birkaç (5-20) miligramlık bir numune, 50 ml/dk' bir azot akış hızı altında gerçekleştirilmiştir. Cihaz, numune ağırlığının yanı sıra sıcaklığı da sürekli olarak izledi. Sıcaklık, oda sıcaklığından 1073 K'ye yükseltilmiş ve ısıtma hızı 1 ile 50 K/dk arasında değiştirilmiştir. Üç farklı boyuttaki çam talaşı numunelerinin TG ağırlık kaybı eğrileri elde edilmiş. Partikül boyutunun torrefaksiyon esnasında ağırlık kaybını etkilediği görülmüş. Partikül boyutu arttıkça ağırlık kaybı oranı azaldığı ve sıcaklık arttıkça ise farklı partikül boyutları için ağırlık kaybı oranı arttığı tespit edilmiş.

Pimchuai vd. (2010) deney için talaş, pirinç kabuğu, fıstık kabuğu, bakla küspesi ve su sümbülünden yararlanmışlardır. Torrefaksiyon sıcaklığını 250, 270 ve 300°C olarak, torrefaksiyon süresini ise 1, 1.5, 2 saat olarak belirlemişlerdir. Reaktörde inert bir ortam oluşturmak amacıyla 15.0 l / dk hızla sürekli bir N₂ akımı sağlanmıştır. Reaktör içine bir T-tipi termoçift yerleştirilmiş ve o da sıcaklık kontrol cihazına bağlanmıştır. Deney sonunda nem içeriğinin ve uçucu madde miktarının, sıcaklığın ve deney süresinin uzamasına bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Bununla birlikte kül içeriği ve sabit karbon içeriği, sıcaklığın artmasıyla birlikte artmış ancak kalış süresinin artmasıyla büyük oranda azalmıştır. Örneğin uçucu madde miktarında, sıcaklık ve deney süresi 250°C ve 1 saat olduğunda pirinç kabuğu, talaş, yer fıstığı kabuğu ve bakla küspesi için önemli bir değişim olmamıştır. Bunun yanında sıcaklık 300°C ve süre 2 saate çıkarıldığında uçucu maddedeki azalma oranları pirinç kabuğu için %3 ile 47, talaş için %3 ile 45, yer fıstığı kabuğu için %3 ile 39, bakla küspesi için %3 ile 40 ve su için %41 ile 56 arasında değişmiştir. Ayrıca sıcaklık arttırıldığı zaman yüksek ısıtma değerleri %9-16.6 aralığında artmıştır. Deney süresinin 1 saatten 2 saate çıkarılması ile ise sadece %2.5-4.7 aralığında artmıştır. Sıcaklığın, yüksek ısıtma değeri üzerinde süreye göre daha fazla etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır.

Arias vd. (2011) çalışmalarında odunsu biyokütlenin öğütülebilirliği üzerindeki torrefaksiyon etkisini araştırmışlardır. 220, 260 ve 280°C sıcaklıkları altındaki torrefaksiyondan sonra, ham biyokütlenin ve işleme uğramış numunelerin öğütülebilirliği karşılaştırılmıştır. Torrefaksiyondan sonra öğütülebilirlik bakımından bir gelişme gözlemlenmiştir. Ham biyokütle ile işlenmiş biyokütlenin öğütülebilirliğini değerlendirmek için numuneler, bir değirmeninde öğütülmüştür. Numuneler daha sonra 2

mm'lik bir elekten elenmiştir. Torrefaksiyon edilmiş biyokütlenin küçük partiküllerinin miktarının daha fazla olduğu bir partikül boyutu dağılımına sahip olduğu gösterilmiştir.

Chen vd. (2011) torrefaksiyon deneyi için, hemiselüloz, selüloz, lignin ve ksilan materyallerini kullanmışlardır. 200, 225, 250, 275 ve 300°C'lik beş farklı sıcaklık, 1 saat reaksiyon süresi tepkimede etkili olmuştur. Yaklaşık olarak 5 mg numune sistem içine konularak ve termogravimetri (TG) ısıtma ortamına yerleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak N₂ bir kullanılmış. Taşıyıcı gazın akış hızı, 200 ml/dk'da (25°C'de ve 1 atm'de) sabitlenmiştir. Numune oda sıcaklığından 20°C/dk ısıtma hızı ile 105°C'ye kadar ısıtılmış, ardından örnekteki nemin tamamen giderilmesini sağlamak için numunenin 105°C'de 10 dakika tutulmuş. Daha sonra numune, belirlenen torrefaksiyon işlemi sıcaklığına kadar ısıtılmış. Isıl işlem sıcaklığına erişildiğinde, malzeme 1 saat boyunca işleme tabi tutulmuş. Hemiselülozun ısıl parçalanmasında 200 ve 225°C'lik torrefaksiyon sıcaklıklarının hiçbir rol oynamadığını, buna karşılık işlem sırasında numunenin ağırlık düşüşlerinin sırasıyla %0.8 ve %2.3 olduğu gösterilmektedir. 250°C'lik bir sıcaklıkta, ağırlık kaybı %19.5'dir. 275°C'lik reaksiyon sıcaklığı için hemiselülozun ağırlıkça %52.6'sının bozunduğu belirlenmiştir. Selülozun ise reaksiyon sıcaklığı 250°C'ye eşit veya daha düşük olduğunda, termal bozunmasının az olduğu görülmüş. Örneğin, 200, 225 ve 250°C'lik torrefaksiyon sıcaklıklarına karşılık gelen selülozun ağırlık kaybı, sırasıyla, %0.5, 1.2 ve 3.0 olarak belirlenmiştir. Selüloz 300°C'de reaksiyona girdiğinde ağırlığın zamanla birlikte hızlı bir şekilde düştüğü tespit edilmiştir. Ksilanın termal bozunma yönünden reaktif bir yapıda olduğu tespit edilmiştir, böylece ağırlık kaybı 200°C'den itibaren belirgin bir şekilde görülmüştür.

Hsu vd. (2011) çalışmalarında kereste odununu kullanmışlardır. 220, 250 ve 280°C'lik üç farklı torrefaksiyon sıcaklığı ve 0.5, 1, 1.5 ve 2 saatlik dört torrefaksiyon süresinde çalışmışlardır. Reaktör olarak çelikten yapılmış silindirik bir reaktör kullanılmış, ve inert ortam, sistemden 50 ml/dk akış hızında azot gazı geçirilerek sağlanmıştır. Her bir çalışmada, toplam 9 g numune reaktöre konulmuştur. 220°C sıcaklıkta ağırlık kaybının %21'den daha düşük olduğu, sıcaklık arttıkça kaybın daha da arttığı görülmüştür. Ayrıca sıcaklık 220 °C iken numunenin %11'inin, 250°C iken %24-31'inin ve 280°C iken %28-35'inin sıvı ürüne dönüştüğü görülmüştür. Bunların yanında üst ısı değerinin değerinin, sıcaklık ve sürenin artmasıyla arttığı tespit edilmiştir. Örneğin 220°C'de 23.20-23.77 MJ/kg, 250°C'de 26.92-28.16 MJ/kg ve 280°C'de 28.08-28.93 MJ/kg değerlerine kadar yükselmiştir.

Wannapeera vd. (2011) odun biyokütlesinin torrefaksiyonuna sıcaklığın ve sürenin etkisini incelemişlerdir. İlk olarak kesme değirmeni ile öğütülmüş ve numune partikül boyutunu 75 µm'den daha küçük elde etmek için bilyalı değirmen ile öğütülmüştür. Ardından, deneyden önce 24 saat boyunca 70°C'de vakumla kurutulmuştur. Yaklaşık 30 mg numune, reaktörün ortasında (dış çapı 10 mm) yer alan kuvars yünü üzerine yerleştirildi. Reaktörden 40 ml/dakika akış hızında azot geçirilerek inert ortam sağlanmış. Daha sonra reaktör 10°C/dak'lık bir ısıtma hızında istenen sıcaklığa (200, 225, 250 ve 275°C) getirilmiş ve çalışma süresince sabit tutulmuş. Reaksiyon sonrası, oda sıcaklığına soğutulan katı ürün tartılmıştır. İşlenmiş odunsu maddenin verimliliği, torrefaksiyon sıcaklığındaki artışla birlikte azalmıştır. Verim sıcaklığın 200°C'den 275°C'ye yükselmesiyle %91.1'den %54.3'e düşmüştür. Reaksiyon süresinin artmasıyla da işlenmiş numunenin verimi önemli ölçüde azalmıştır. Verim, reaksiyon süresinin 0 dakikadan 15 saate çıkarılmasıyla %85.0'dan %47.0'a düşmüştür.

Chen vd. (2012) çalışmaları için numune olarak kahve kalıntısı, talaş ve pirinç kabuğunu seçmişlerdir. Kahve kalıntıları ve talaş parçaları 100 ile 200 mesh arasında pirinç kabukları ise 40 ile 100 mesh arasında olacak şekilde elekten geçirilmiştir. Boyut olarak hazırlanan bu numuneler 105°C'de 24 saat boyunca kurutularak deneye hazır hale getirilmiştir. Parametre olarak 240°C ve 270°C olmak üzere iki sıcaklık, 0.5 ve 1 saat olmak üzere iki kalma süresi belirlenmiştir. Deney boyunca sisteme 100 ml/dk hızla azot verilmiştir. Deney sonrasında kütle kaybının her numune için hem sıcaklığın hem de sürenin artmasıyla arttığı görülmüştür. Elementel analiz sonuçlarından yola çıkılarak yine sıcaklık ve sürenin artmasıyla C oranının arttığı ve O oranının azaldığı, bu sebeple O/C oranının azaldığı görülmüştür. Bunların yanında sıcaklık ve sürenin artmasıyla üst ısı değerinin arttığı ve enerji oranının azaldığı tespit edilmiştir.

Peng vd. (2012) çam numunelerini kullanarak tane boyutu ve sıcaklık etkisini sabit yataklı bir reaktörde incelemişlerdir. Deney ünitesi, boru şekilli bir reaktör, bir sıcaklık kontrol cihazı ve bir güç kaynağı, fırın, soğutucu, sıvı ürün toplama kabı ve bir bilgisayardan oluşmaktadır. Reaktör 27 mm iç çapa ve 575 mm uzunluğa sahiptir ve paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Reaktör, 102 mm uzunluğunda bir reaksiyon bölgesi olan elektrikle ısıtılmış bir fırın içerisinde bulunur. Sistem hem önceden ısıtılmış sıcak azot akımı hem de elektrikli fırın tarafından ısıtılmış. Reaktör bölgesinin sıcaklığı, bir sıcaklık kontrolörü yoluyla kontrol edilmiş. sıcaklığı ölçmek için sisteme dört termocift yerleştirilmiş. Ham numune, reaktöre tepkime kabının üstünden konulup ve reaksiyon

tamamlandığında torrefaksiyeye edilmiş örnek reaktörden boşaltılmış. Torrefaksiyon esnasında, azot akış hızı 0.5 l/dk'ya ayarlanmış. Sıcaklık 523 ve 573 K, kalma süresi 15 ve 30 dakika olacak şekilde seçilmiş. Sıcaklık arttıkça, ağırlık kaybı, yüksek ısıtma değeri ve karbon içeriği artmış ancak yığın yoğunluğu, enerji verimi ve oksijen içeriği azalmış. Küçük parçacıklar, büyük parçacıklardan daha hızlı ağırlık kaybettiği ve daha yüksek torrefaksiyon sıcaklıklarında fark daha belirgin olduğu tespit edilmiş. 523 K'de, ağırlık kaybı farkları yaklaşık %4'den 573 K'de, farklar %7'ye yükselmiş.

Zanzi vd. (2012) ham madde olarak saman ve odun peletlerini seçmişlerdir. Odun peletleri 6-8 mm çapında ve 5-15 mm uzunluğundadır. Saman peletleri ise 8-9 mm arasında bir çapa ve 5-30 mm arasında bir uzunluğa sahiptir. Her deneyde 65 g biyokütle numunesi, atmosfer basıncında torrefaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon azot atmosferinde (5 lt/sa) gerçekleştirilmiştir. Reaktör, farklı zaman aralıklarında (1, 2 ya da 3 saat) ısıtılmış ve çalışma sıcaklıklarına (230°C, 250°C ve 280°C) getirilmiştir. Sıcaklık 230°C'den 280°C'ye yükseldiğinde, katı ürünün verimi azalırken gaz ürünün verimi artmıştır. Çalışma sıcaklığında 1 saat ile 3 saat arasındaki ısıtma süresinin artırılması, ayrıca işlenmiş biyokütle verimi ve uçucu maddelerin azalması ile sonuçlanmıştır.

Chen vd. (2013) çalışmalarında sıcaklığın ve taşıyıcı gazın torrefaksiyon etkisi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmada yağ palmyesi lifi, hindistancevizi lifi ve okaliptüs bitkisi olmak üzere 3 farklı biyokütle seçilmiştir. Sıcaklık olarak 250, 300 ve 350°C, taşıyıcı gaz olarak azot ve hava kullanılmıştır. Yüksekliği 440 mm ve çapı 125 mm olan silindirik reaktör seçilmiştir. Okaliptüs 15*10*5 mm boyutlarında bloklara ayrılmış, yağ palmyesi ve hindistan cevizi lifi 30 mm'den daha kısa boyutlarda kesilmiştir. Bütün numuneler 105°C'de kurutulmuş, nemleri uzaklaştırılmıştır. Her deneyde lifli biyokütlelerden 10 gr, odunsu biyokütleden 20 gr kullanılmıştır. Deneyler 1 saat sürede gerçekleştirilmiştir. 1000 ml/dk akış hızıyla sisteme azot, 100, 500, 1000 ve 1500 ml/dk akış hızıyla sisteme hava verilmiş ve etkileri gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler sonrasında örnek olarak palmye ve hindistan cevizi numuneleri göz önüne alındığında hava akış hızının ve sıcaklığın artmasıyla katı verimlerinin, sabit karbon ve uçucu madde miktarının belirgin bir şekilde düştüğü bunun yanında azot akış hızının çok fazla rol oynamadığı, okaliptüs numunesinde ise taşıyıcı gazların çok bir etkisinin olmadığı ancak sıcaklığın artmasıyla katı veriminin, karbon ve uçucu madde miktarının düştüğü görülmüştür. Ayrıca lifli numunelerin O/C ve H/C oranları sıcaklığın ve hava akış hızının artmasıyla azalmış, odunsu numunenin O/C ve H/C oranları da sıcaklığın artmasıyla

azalmıştır. Ve yine hava akış hızıyla birlikte sıcaklığın artmasıyla numunelerin üst ısı değerlerinde düşüş görülmüştür.

Bir çalışmada Peng vd. (2013) çam kabuğu ve ladin kabuklarını biyokütle numuneleri olarak kullanmıştır. Ağaç kabukları etüvde 105°C'de 24 saat kurutularak çekiç değirmende öğütülmüştür. Sıcaklık ve reaksiyon süresinin torrefaksiyon üzerine etkilerini incelemek için 4 mm boyuta öğütülmüş ladin, çam, köknar karışımı talaşı kullanılmıştır. Uçucu madde, sabit karbon ve kül içeriği TG analizörü ile ölçülmüştür. Tüm biyokütle numunelerinin nem içeriği belirlenmiştir. Yığın yoğunluğunu belirlemek için 25 ml cam silindir kullanılmıştır. Öğütülmüş numuneler, boru şeklindeki reaktörde 240, 270, 300 ve 340°C sıcaklıklarında, azot atmosferinde ve 60 dakika kalma süresinde torrefiye edilmiştir. Sıcaklık arttıkça kütle kaybının, partikül yoğunluğunun, üst ısı değerinin ve karbon içeriğinin arttığı ancak yığın yoğunluğunun, enerji veriminin, hidrojen ve oksijen içeriğinin azaldığı görülmüştür.

Saleh vd. (2013) çalışmalarında parçacık boyutu, deney süresi ve deney sıcaklığı parametrelerini kullanmışlardır. 70 mm dış çapında, 200 mm uzunluğunda silindirik bir reaktör kullanılmıştır. Numune olarak ladini ve çamı seçmişlerdir. Torrefaksiyon 200-350°C arasında 30 ve 90 dk süreyle gerçekleştirilmiştir. İnert bir ortam oluşturmak amacıyla sisteme 1 l/dk hızla N₂ gönderilmiştir. 90 dk'lık torrefaksiyon süresinde saman için %27-60 oranında ağırlık kaybı, %59-90 oranında boyut küçülmesi ladin için ise %10-56 oranında ağırlık kaybı, %20-60 oranında boyut küçülmesi görülmüştür. Bu iki biyokütle türü lignoselülozik bileşim, hemiselüloz tipi, kül bileşimi açısından farklılık gösterdiğinden kayıpların farklı olduğu görülmüştür. Ayrıca sıcaklığın ve sürenin artmasıyla her iki biyokütle içinde kütle kaybının ve enerji kaybının arttığı tespit edilmiştir. Bunun yanında partikül boyutu, deney süresi ve sıcaklığı arttıkça katı ürün veriminin azaldığı görülmüştür.

Kambo vd. (2014) bu çalışmada miscanthus hammaddesini kullanmışlardır. Numuneler 20 ile 25 mm arasında değişen uzunluklarda kesilmişlerdir. 1.25 kw kapasiteli dört elektrikli ısıtıcı ile ısıtılan paslanmaz çelik bir tüpten oluşan reaktör kullanılmıştır. Her reaksiyon için yaklaşık 5 g miscanthus reaktör içine yerleştirilmiştir. Reaktör daha sonra 10°C/dakika ısıtma oranı ile 260°C'ye ısıtılmış ve işlem 30 dakika boyunca sürdürülmüştür. Reaksiyon sonrası ham ve işlenmiş numuneler karşılaştırıldığında; katı veriminin arttığı, uçucu madde miktarının azaldığı, üst ısı değerinin ve enerji yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir.

Nhuchhen vd. (2014) ham madde olarak 50.5 mm uzunluğunda ve 19 mm çapında silindir şeklindeki kavak ağacı numuneleri kullanılmıştır. Çalışmalarında azot gazının yerine havanın kullanılabilmesinin sonuçları incelenmiştir. Bunun yanında farklı sıcaklık, süre ve basınç parametreleri uygulanmıştır. Seçilen sıcaklıklar, 220, 260, 300°C seçilen süreler, 15, 25, 35 dk ve seçilen basınçlar, 0, 200, 400 ve 600 kPa'dır. Deney 25.4 mm çapında, 304.8 mm uzunluğunda kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar havanın kullanılmasıyla daha yüksek enerji yoğunluğunun, daha yüksek yakıt oranının ve benzeri enerji veriminin sağladığını, ancak azota kıyasla daha düşük katı ürün verimliliğine sahip olduğunu göstermektedir. Reaktör basıncı 200'den 600 kPa'ya yükseltirken, enerji yoğunluğu arttırma faktörünün, sabit karbonun arttığı ancak katı ürün veriminin hem hava hem de azot ortamında azaldığı görülmüştür. Ayrıca azotlu ortamda sıcaklıkla birlikte kütle kaybı artarken bu artışın havanın olduğu ortamda daha fazla gerçekleştiği görülmüştür.

Sangram Kishor Satpathy vd. (2014) bu çalışmada, buğday samanlarını kullanmıştır. Samanlar 3.2 mm'lik boyutlara kadar öğütülmüştür. 140 mm çapında ve 108 mm yüksekliğinde reaktör kullanılmıştır. Her deney için reaktöre yaklaşık 70 ± 0.05 g biyokütle yerleştirilmiştir. İnert ortam 50 ml / dk hızla reaktöre verilen azot gazıyla sağlanmıştır. Reaksiyon süresi 10, 15, 20 dk olarak değiştirilmiştir. Reaksiyon sonrası sistem soğuduktan sonra ağırlıklar ölçülmüştür. Katı ürün verimi reaksiyon süresi arttıkça azalmış, üst ısı değeri süre arttıkça artmış, sıvı ürün verimi sıcaklık azaldıkça azalmış, enerji verimi süre arttıkça azalmış ve gaz ürün verimi ise sıcaklık azaldıkça azalmıştır.

Zheng vd. (2014) torrefaksiyonun mısır koçanı üzerindeki etkisini incelemek istemişlerdir. Parametre olarak sıcaklık ve süreyi belirlemişlerdir. 210, 240, 270 ve 300°C olmak üzere 4 farklı sıcaklık, 20, 40, 60 dk olmak üzere 3 farklı süre kullanmışlardır. Deney öncesi mısır koçanı 0.125 mm'den daha küçük boyutlarda öğütülmüş, 4 saat boyunca 105°C 'de kurutulmuştur. Hazırlanan deney düzeneği ve biyokütle sonrası deney ortamı istenildiği gibi hazırlanmış ve sisteme 200 ml/dk hızla azot gazı verilmeye başlanmıştır. Sıcaklığın 210°C'den 300°C' ye arttırılması sonucu katı ürün veriminin %91.36'dan %50.42'ye düştüğü, sürenin 20 dakikadan 60 dakikaya arttırılması sonucu katı ürün veriminin %79.23'den %58.70'e düştüğü görülmüştür. Bunun yanında torrefaksiyon sıcaklığının 210° C'den 300°C'ye yükselmesiyle, torrefiye mısır koçanı karbon içeriğinin %45.72'den %56.51'e yükseldiği, oksijen içeriğinin ise %47.78'den %37.33'e düştüğü görülmüştür. Bu nedenle, işlenmiş mısır koçanı O/C oranı 1.05'den 0.66'ya düşmüştür.

Chen vd. (2015) bambu bitkisini biyokütle olarak seçmişlerdir. Farklı sıcaklık ve sürelerin torrefaksiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sıcaklık olarak 250, 300, 350°C ve süre olarak 30, 60, 90 dk seçilmiştir. Seçilen biyokütlenin selüloz içeriği ağırlıkça %62.33, nem içeriği %75.19 ve yüksek ısıtma değeri 18.02 Mj/kg'dır. Numune önce yaklaşık 3.35 x 3.35 x 2.00 mm ebatlarına kadar kesilmiş, daha sonra yüksek nem içeriğine sahip olduğundan 24 saat boyunca 105°C'lik fırında kurutulmuştur. Her deneyde 20 gr numune kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak azot seçilmiş ve sisteme 1000 ml/dk hızla gönderilmiştir. Sıcaklık arttırılması ve sürenin uzatılmasıyla katı veriminin önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Süre 60 dk'ya, sıcaklık 250°C'den 350°C'ye getirildiğinde katı verimi %33 azalmıştır. Ancak katı veriminin aksine, sıvı ürün miktarında artma görülmüştür. Bunun yanında sıcaklığın sabit karbon ve uçucu madde miktarı üzerindeki etkinin büyük olduğu analizler sonucunda tespit edilmiştir. Örneğin sıcaklığın 250°C'den 300°C'ye getirilmesiyle sabit karbon oranı %30'dan %53'e çıkmış ve hem atomik H/C hem de O/C oranlarında belirgin azalmalar görülmüştür. Ayrıca sürenin çok etkisi yok iken yine sıcaklığın arttırılması üst ısı değerinin artmasını sağlamıştır.

Chen vd. (2015) çalışmalarında pamuk sapını kullanmışlardır. Deneylerden önce, sap yumuşatılıp 110°C'de 6 saat süreyle kurutulmuştur. Daha sonra saplar uzunlukları 2-3 cm olacak şekilde deney materyali olarak kesilmiştir. Torrefaksiyon deneyleri boru şeklindeki bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Azot akış hızı 500 ml/dk'dır. Reaktör hedef sıcaklığa ulaştığında 5 g örnekler reaktöre yerleştirilmiş ve daha sonra bu sıcaklıkta 30 dakika tutulmuştur. Bu çalışmada, 220, 250 ve 280°C'lik torrefaksiyon sıcaklıkları seçilmiştir. Sıcaklık arttıkça, sabit karbon içeriği ve ısıtma değeri önemli ölçüde artarken, uçucu içeriği ve oksijen içeriği azalmıştır. Torrefaksiyon , pamuk sapının hücre duvarını ve lif yapılarını parçaladığı için öğütülebilirlik ve hidrofobiklik gelişmiştir.

Poudel vd. (2015) çalışmalarında sebze, tahıl ve et karışımından oluşan besin atığı örneği kullanmıştır. Ham atıklar, iri taneli atıkları uzaklaştırmak için elenmiş, 105°C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan numune, homojen bir deneysel koşul için öğütülmüştür. Her deney atmosferik basınçta 20 g numune ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, torrefaksiyon için iç çapı 150 mm ve uzunluğu 600 mm olan yatay bir boru biçiminde reaktör kullanılmıştır. Reaktörden azot (2 l/dk) azot geçirilmeye başlandıktan sonra, reaktörün sıcaklığı 150-600°C arasında değişen, istenen sıcaklıklara, 10°C/dk'lık sabit bir ısıtma hızında yükseltilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi gerekli deney koşullarına ulaştığında, ısıtma reaktörü hemen durdurulmuş ve taşıyıcı gaz kapatılmıştır. İşleme

uğrayan numune anında çıkarılıp tartılmıştır. Her deney için, nem içeriği, üst ısı değeri, uçucu kısım ve kül içeriği ölçülmüştür. Kül miktarı için numunenin belirlenen bir miktarı tartılmış ve elektrikli fırında 600°C'de 3 saat süreyle kalsine edilmiş ve bundan sonra nihai ağırlık ölçülmüştür. Yüksek ısıtma değerlerinin sıcaklıkla ve zamanla arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca H/C ve O/C oranları da sıcaklık arttıkça azalmıştır.

Zheng vd. (2015) sıcaklığın 220, 250 ve 280°C, sürenin 30 dk olduğu torrefaksiyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Numune olarak pamuk sapı kullanılmıştır. Torrefiye pamuk sapının ısıtma değerinin belirgin bir şekilde artması için pamuk sapından su ve oksijen uzaklaştırılmak istenmiştir. Bunun için numune 110°C'de 6 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan numune 2-3 cm boyutuna gelecek şekilde kesilmiştir. Her deneyde 5 gr numune kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak azot seçilmiş, 500 ml/dk hızla sisteme verilmiştir. Karbon içeriği kademeli olarak artarken, oksijen içeriği sıcaklık arttıkça azalmıştır. Bunların yanında kütle verimi azalmış, üst ısı değeri artmıştır.

Bach vd. (2016) biyoyakıtların başlıca kaynağı olan mikroalgleri deneylerinde kullanmışlardır. Mikroalgler değerli başka ürünlere dönüştürülüp kullanılabilmekte ancak yüksek nem ve kül içeriğine sahip olduklarından bazen problemlere sebep olabilmektedirler. Bu problemlerin üstesinden gelebilmek amacıyla numuneye torrefaksiyon işlemi uygulanmıştır. İşlem farklı sıcaklık ve sürelerde uygulanmıştır. Bu sıcaklıklar 160, 170 ve 180°C, süreler ise 5, 10 ve 30 dakikadır. Deneyde 318 mm uzunluklu ve 50 mm iç çaplı silindirik reaktör kullanılmıştır. Numune olarak ise her deneyde 20 gr kullanılmıştır. Sıcaklık arttıkça katı madde verimi %61.68'den %52.58'e, süre uzadıkça ise katı madde verimi %62.92'den %51.84'e düşmüştür. Sıcaklık ve süre arttıkça uçucu madde içeriğinin %73.76'dan %70.33'e düştüğü ve sabit karbon içeriğinin %19.12'den %25.29'a yükseldiği görülmüştür. Kül içeriği de %7.12-%4.38 aralığına kadar düşürülebilmektedir. Ayrıca sıcaklık ve sürenin artmasıyla üst ısı değeri de artmıştır.

Bach vd. (2016) çalışmalarında numune olarak ladin parçacıklarını seçmişlerdir. Her deneyde 10 mg numune kullanılmıştır. Sıcaklık olarak 220, 240, 260, 280, 300°C ve süre olarak 2 saat seçilmiştir. Sisteme 100 ml/dk hızla azot gazı verilmiştir. Deney sonuçlarından yola çıkılarak sıcaklığın artmasıyla katı ürün veriminin, oksijen ve hidrojen içeriğinin azaldığı bunun yanında karbon değerinin arttığı yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir.

Gong vd. (2016) tarafından öğütme işleminin torrefaksiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Numune olarak çam talaşı seçilmiştir. Bilyeli öğütücüyle ve çekiçle

öğütülmüş (1 mm) çam talaş numuneleri, üç ayrı sıcaklıkta (230, 260 ve 290°C) ve iki süre boyunca (30 ve 60 dakika) torrefaksiyona tabi tutulmuştur. Sisteme 0.4 l/dk hızla azot gazı verilmiştir. Her deneyde 10 gr numune kullanılmıştır. Torrefaksiyon işlemi çekiçle öğütülmüş numunenin O/C atomik oranını 0.62'den 0.42'ye ve H/C atom oranını 1.49'dan 1.16'ya (290°C, 60 dakika) düşürürken, bilyeyle öğütülmüş numunenin O/C atomik oranını 0.61'den 0.27'ye ve H/C atom oranı 1.49'dan 0.91'e (290°C, 60 dakika) düşürmüştür. Yani torrefiye edilmiş bilyeli öğütücüde öğütülmüş numunenin, aynı koşullar altında torrefiye edilmiş çekiçle öğütülmüş numuneden daha düşük H/C ve O/C oranlarına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca 260°C'da işleme uğramış numunenin (bilyalı öğütücü ile) H/C ve O/C oranlarının, 290°C'de işleme uğramış numunenin (çekiçle öğütülmüş) H/C ve O/C oranlarıyla neredeyse aynı olduğu görülmüştür. Bu nedenle, bilyalı öğütme işleminden sonraki biyokütle numunelerinin, katı yakıtlar üretmek için torrefaksiyon işleminde nispeten daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyacağı tespit edilmiştir. Çekiçle öğütülmüş numunelerin kütle ve enerji verimlerinin bilye ile öğütülmüş numunelere göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Zhang vd. (2016) numune olarak su mercimeğini tercih ederek torrefaksiyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Deneyde 130, 160, 190, 220 ve 250°C olmak üzere 5 farklı sıcaklık üzerinde çalışılmıştır. Süre olarak ise 60 dk seçilmiştir. Sisteme inert bir ortam sağlamak için deney öncesi 10 dakika boyunca 100 ml/dk hızla azot gazı verilmiş, deney sırasında ise sisteme 100 ml/dk hızla hava verilmiştir. Her deney için 8 mg numune kullanılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte uçucu içeriği %76.9'dan %60'a düşerken, kül içeriği ise %7.6'dan %19.9'a yükselmiştir. H/C ve O/C atomik oranlarında sıcaklığın yükselmesiyle azalma görülürken, üst ısı değerinde artma görülmüştür. Bunların yanında sıcaklığın 130°C'den 250°C'ye yükselmesiyle, kütle verimi %64.8'den %30.4'e, enerji verimi kademeli olarak %77.9'dan %40.1'e düşmüştür. Bu sonuçlar neticesinde su mercimeği numunesinin optimum sıcaklığı 220°C olarak belirlenmiştir.

Yukarıda verilen çalışmalara ek olarak Tablo 6.2 ve 6.3 'de torrefaksiyon sonucu elde edilen bazı veriler toplu halde verilmiştir.

Tablo 6.2. Torrefaksiyon işlemi ile ilgili yapılan çalışmaların özeti (Chen vd., 2015).

Biyokütle	Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	Katı Verimi	Enerji Verimi	Üst Isı Değeri (Mj/kg)	Referans
Çam	30	225	89.00	93.92	19.48	Acharjee TC. (2010)
	30	275	73.00	86.29	21.82	
	30	300	52.00	71.49	25.38	
	60	230	92.40	96.51	18.07	Pach M. vd. (2002)
	60	250	88.20	94.37	18.51	
	60	280	78.10	93.90	20.80	
Söğüt	30	230	95.10	96.05	20.20	Bridgeman TG. vd. (2008)
	30	250	89.60	92.29	20.60	
	30	290	72.00	78.84	21.90	
Ladin	25	260	89.20	94.50	21.50	Broströma vd. (2011)
	16.5	285	80.30	87.90	22.20	
	25	310	45.90	62.80	27.80	
Bambu	60	230	49.36	64.17	24.31	Chen vd. (2011)
	60	260	40.92	57.13	26.11	
	60	290	27.98	53.09	26.14	
Ağaç briketi	30	220	94.00	95.91	20.43	Felfli FF. vd. (2005)
	30	270	56.00	63.70	22.77	
	60	220	90.00	94.36	20.99	
	60	270	54.00	61.99	22.98	
Üzüm sapı	30	200	63.29	65.82	19.50	Deng vd. (2009)
	30	250	38.26	41.01	20.10	
	30	300	25.30	29.13	21.59	
Pamuk sapı	30	200	63.89	83.44	23.94	Wang G. vd. (2011)
	30	300	30.04	41.02	25.03	
Çekirdek kabuğu	60	220	77.44	73.80	18.85	Uemura Y. vd. (2011)
	60	300	71.27	78.12	21.68	
Fıstık kabuğu	60	250	72.50	81.02	16.35	Pimchuai A. vd. (2010)
	60	300	55.75	72.25	18.96	
Talaş	60	250	67.25	72.48	19.55	Pimchuai A. vd. (2010)
	60	300	42.00	55.10	23.80	
Saman peletleri	60	230	95.00	95.53	17.90	Ferro DT. vd. (2004)
	60	280	79.90	89.87	20.02	
Buğday samanı	30	200	47.56	56.02	19.84	Wang G. vd. (2011)
	30	300	31.61	40.67	21.67	
Leucaena	30	225	86.50	90.33	21.20	Wannapeera vd. (2011)
	30	250	73.00	76.24	21.20	
	30	275	54.50	61.21	22.80	
Kahve artıkları	30	240	89.41	95.60	21.78	Chen vd. (2012)
	60	240	84.01	94.30	22.87	
	30	270	74.13	92.20	25.34	
	60	270	64.12	88.33	28.06	

Tablo 6.3. Torrefaksiyon işlemi ile ilgili yapılan çalışmaların özeti (Chen vd., 2015).

Biyokütle	T (°C)	t (dk)	Sabit karbon (%wt)	Uçucu madde (%wt)	Atomik O/C	Atomik H/C	Referans
Çam	225	30	15.0	84.8	0.668	1.472	Phanphanich ve Mani (2011)
	275	30	23.3	76.4	0.521	1.355	
	300	30	58.7	40.9	0.353	1.052	
Pirinç kabuğu	250	60	22.9	63.6	0.522	1.156	Chen vd. (2012)
	300	60	42.2	34.1	0.238	0.712	
Talaş	230	20	19.6	71.8	0.622	1.358	Chen vd. (2011)
	250	30	24.3	66.3	0.565	1.275	
	290	30	36.5	50.7	0.398	1.013	
Buğday samanı	250	30	15.6	77.0	0.538	1.476	Bridgeman vd. (2008)
	270	30	26.5	65.1	0.480	1.364	
	290	30	38.0	51.8	0.367	1.191	
Bambu	220	60	22.5	75.2	0.668	1.442	Rousset vd. (2011)
	250	60	29.2	67.9	0.570	1.255	
	280	60	37.8	58.8	0.464	1.047	
Leucaena	200	30	14.0	85.3	0.588	1.648	Wannapeera vd. (2011)
	250	30	16.9	82.2	0.565	1.449	
	275	30	24.9	73.8	0.479	1.154	

7. MATERYAL VE METOD

Yapılan çalışmada biyokütle olarak bağ budama atıkları kullanılmıştır. Torrefaksiyon işlemi sonrası elde edilen ürün verimi ve katı ürünün özelliklerine işlem parametrelerinin etkisi araştırıldı. Bu parametreler çalışma sıcaklığı, parça boyutu, işlem süresi ve sürükleyici gaz konsantrasyonu olarak belirlendi. Çalışma sıcaklıkları 220, 250, 280°C, parça boyutu 2.5cm ve 8cm, işlem süreleri 0, 10, 20, 40, 60dk, sürükleyici gaz azot, hava, azot-hava karışımı olarak seçildi.

Ayrıca çalışma sonrasında elde edilen katı ürünün özelliklerinin belirlenmesi ve ham biyokütle ile karşılaştırılması için; FTIR, TGA ve üst ısı değeri tayini, kısa ve elementel analizleri yapıldı.

7.1. Örneklerin Temini ve Hazırlanması

Çalışmada kullanılan bağ budama atıkları Elazığ iline bağlı Hankendi beldesinden temin edilmiştir. Bu atıklar kullanılmadan önce oda sıcaklığında iki hafta süreyle kurutuldu. Kurutulan numune farklı boyutlar üzerindeki torrefaksiyon etkileri inceleneceğinden 2 ve 8 cm uzunluğunda parçalar (Şekil 7.1) bağ malasıyla kesilip deney için hazır hale getirildi. Kurutulan numune bir kısmı öğütüldü ve elendi. -100 mesh boyutundaki taneler proximate analizde (nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon içeriğinin belirlenmesi) kullanılmak üzere ayrıldı.



Şekil 7.1. Bağ budama atığı (Bağ çubuğu)

7.1.1. Kısa (Proximate) analiz

Uçucu madde ve kül oranlarının belirlendiği proximate analiz kül fırınında ASTM standartlarına göre yapıldı. Proximate analiz hem orijinal numuneye hemde torrefaksiyon işlemine tabi tutulmuş numunelere yapıldı. Yapılan proximate analiz sonuçları, 2 paralel çalışmanın ortalaması olarak verildi.

Nem tayini

Çalışmalarda kullanılan bağ budama artıklarının nem içeriği Mettler LJ16 nem tayin cihazında, 105°C sıcaklıkta ve 2 saat süreyle bekletilerek belirlendi.

Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, uçucu madde tayini için hazırlanan numuneden yaklaşık 1 g tartıldı. Krozenin kapağı örtülerek 900±50°C'deki kül fırına konuldu. Kroze fırında tam olarak 7 dk. bekletildikten sonra, fırından çıkarıldı ve desikatörde soğutularak tartıldı. Ağırlık kaybından uçucu madde miktarı tespit edildi. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplandı (ASTM E 897-82).

$$Uçucu\ madde\ (\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (7.1)$$

m_1 = Kroze ağırlığı, g

m_2 = Kroze+numune ağırlığı, g

m_3 = 900°C işlem sonundaki kroze+numune ağırlığı, g

m_4 = Kroze+kül ağırlığı, g

Kül miktarı tayini

Uçucu madde analizi sonrasında geriye kalan karbon içeriği yüksek atığı içeren kroze ağız açık olarak 600°C'ye ısıtılan fırında yakılarak sabit tartıma getirildi. Kroze ağırlığından yararlanılarak kalan külün miktarı tespit edildi (ASTM D 1102-84). Kül miktarı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$Kül\ (\%) = \frac{m_4 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (7.2)$$

Sabit karbon miktarı tayini

Sabit karbon miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı.

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\% \text{ Uçucu madde miktarı} + \% \text{ Nem miktarı} + \% \text{ kül}) \quad (7.3)$$

7.1.2. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) spektrumu

Ham ve torrefaksiyon işlemi uygulanmış numunelerin fonksiyonel gruplarının ve bunlarda meydana gelen değişimlerin belirlenmesi amacıyla uygulanan FTIR spektrumu, Fırat Üniversitesi, Kimya Mühendisliği bölümü laboratuvarında ATI Unicam Mattson 1000 model FTIR spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır.

7.1.3. Elementel analiz

Hammadde ve işlem görmüş numunenin özelliklerini belirlemek için elementel analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezi'nde LECO (CHNS-932) Elementel Analiz Cihazı ile yapıldı.

7.1.4. Isıl değer tayini

Ham ve torrefaksiyon işlemi uygulanmış numunelerin üst ısı değerini belirlemek için JULIUS PETERS IBERLİN adyabatik kalorimetresi kullanıldı. Analiz yapılırken kapsül, tel, ve numunelerin tartımı yapıldı. Kapalı sistem içinde ağırlıkları bilinen örneklerin yanması sonucunda açığa çıkan ısı, ısı sensörleri yardımıyla tespit edildi. Aşağıdaki eşitlik yardımıyla kalorileri hesaplandı.

$$\text{Kalori} = (2370.18 \times \Delta T - 4713 \times m_{\text{kap}} - 577.3 \times m_{\text{tel}}) / m_{\text{numune}}$$

Bu eşitlikte;

m_{kap} =kapsül ağırlığı

m_{tel} =tel ağırlığı

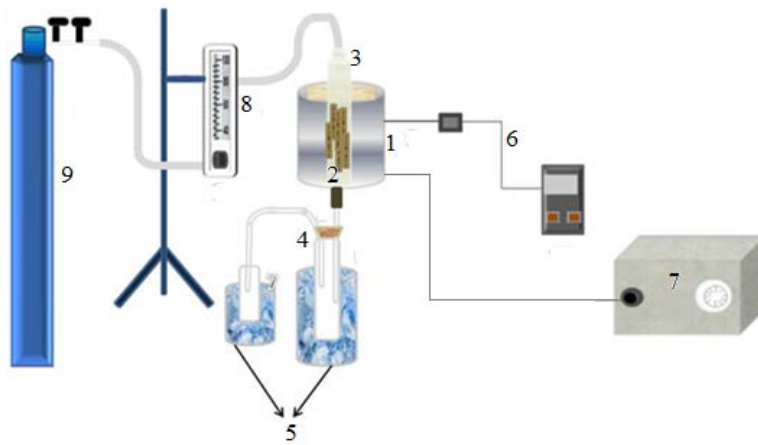
m_{numune} =numune ağırlığı

7.1.5. Termogravimetrik analiz(TGA)

Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülmektedir. Analizler Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Schimadzu TA 60-WS model analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. İnert madde olarak azot gazının kullanıldığı çalışmada, 25-900°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızında çalışılmıştır.

7.2. Deney Sistemi

Torrefaksiyon deneyleri Şekil 7.2’de verilen sistemde gerçekleştirildi. Şematik olarak gösterilen bu düzenek Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN tarafından tasarlanmıştır. Sistem 45 mm iç ve 115 mm dış çap ve 105 mm yükseklikte içinden direnç telleri geçirilmiş dikey bir refrakter kamara içine yerleştirilen 35 mm çap ve 150 mm uzunlukta pyreks cam tüp reaktör içermektedir. Reaktörün üst kısmı sisteme inert gazın girişini sağlayan pyreks cam kapakla kapatılmıştır. Reaktörün alt kısmının çapı soğutma sistemine bağlantı sağlayacak şekilde 8 mm’ye kadar daraltılmıştır. Soğutma sistemi olarak kullanılan sıvı ürün toplama kabı yoğunlaşabilen torrefaksiyon buharının toplanması için buz banyosuna yerleştirilmiştir. Sisteme yoğunlaşmayan buharın yakalanması için ikinci bir soğutucu eklenmiştir. Kamaranın ısıtılması ve sıcaklık kontrolü sırasıyla değişik voltaj transformatörü ve ısıtma kamarasının içine reaktöre degecek şekilde yerleştirilen NiCr termoçift ile yapılmaktadır.



Şekil 7.2. Torrefaksiyon deney düzeneği: 1. Refrakter kamara 2. Reaktör 3. Pyreks kapak 4. Gaz Sıvı ürün toplama kabı 5. Buz banyoları 6. Termoçift ve sıcaklık ölçüm sistemi 7. Değişik voltaj transformatörü 8. Akış ölçer 9. Azot/hava tüpü.

7.3. Bağ Budama Atıklarının Torrefaksiyonu

Torefaksiyon deneylerine başlamadan önce reaktör sistemi ve sıvı ürün toplama kabı iyice temizlenip etüvde 105°C’de 2 saat kurutuldu ve soğutulup tartıldı. Sonra yaklaşık olarak 9 g numune reaktöre konulup, kamara içine yerleştirildi ve kapağı kapatıldı. Sistem ısıtılmadan önce reaktör içindeki oksijenin uzaklaştırılması için 100 ml/dk akış hızında azot gazı (5 dk) geçirildi. Sistem daha sonra değişik voltaj transformatörü ile belirlenen çalışma sıcaklığına ısıtıldı. Fırın çalışma sıcaklığına ulaştıktan sonra 40 dk torrefaksiyon işlemi azot atmosferi altında yürütüldü. Çalışma süresi sonunda sistemin ısıtılması durduruldu ve azot atmosferi altında sistem yaklaşık 50°C sıcaklığa ulaşınca kadar soğutuldu. Soğuma işleminden sonra reaktör içerisindeki numune çıkarılarak tartıldı. Katı ürün verimi belirlendi. Katı ürün boşaltıldıktan sonra ağırlığı deney öncesi bilinen reaktör sistemi ve sıvı ürün toplama kabı deney sonunda tartılarak ağırlık farkından sıvı ürün miktarı belirlendi. Gaz ürün ise farktan belirlendi. Reaktör sistemi ve sıvı ürün toplama kabı bir sonraki deney için tetrahidrofuran ile yıkanarak, yıkama çözeltisi ağırlığı bilinen tüp içerisine alındı.

Torrefaksiyon deneyleri ürün verimi ve katı ürünün özelliklerine sıcaklığın etkisini incelemek için 220, 250 ve 280°C sıcaklıklarda, işlem süresinin etkisini incelemek için 0, 10, 20, 40 ve 60 dk sürelerde, sürükleyici gazın etkisini incelemek için azot, hava ve azot-hava karışımlarında ve örnek boyutunun etkisini incelenmek için de 25 ve 80 mm uzunluğundaki numuneler için tekrarlandı. Buradaki 0 dk sistemin istenilen parametre sıcaklığına geldiği ilk andır.

Ayrıca ham numune ve katı ürünün FTIR, TGA, elementsel, proximate analizleri ve üst ısı değerleri ölçülerek torefaksiyon işlemi sonrası oluşan değişimler araştırıldı.

7.3.1. Torrefaksiyon deneylerinden elde edilen ürün miktarlarının hesaplanması

Katı ürün ve sıvı ürün hesaplanmasının yapılabilmesi için deney sonrasında bazı değerler kaydedilmiştir. Bu değerler; boş reaktörün ağırlığı, reaksiyon öncesi ve sonrasındaki reaktörün ağırlığı, sıvı ürün ile birlikte sıvı ürün toplama kabının ağırlığı ve yine sıvı ürün ile birlikte örnek tüpünün ağırlığıdır. % Katı ürün ve % sıvı ürün miktarlarının hesaplanması aşığıdaki eşitliklerde gösterilmiştir.

$$Katı \text{ ürün } (\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (7.4)$$

$$Sıvı \text{ ürün } (\%) = \frac{m_6 - m_4 + m_7 - m_5}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (7.5)$$

m_1 =Reaktör+numune ağırlığı (deney öncesi), g

m_2 =Reaktör+numune ağırlığı (deney sonrası), g

m_3 =Boş reaktör ağırlığı, g

m_4 =Örnek tüpü ağırlığı, g

m_5 =Sıvı ürün toplama kabı ağırlığı, g

m_6 =Örnek tüpü+sıvı ürün ağırlığı, g

m_7 =Sıvı ürün toplama kabı+sıvı ürün ağırlığı, g

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1. İşlem Şartlarının Ürün Verimine Etkisi

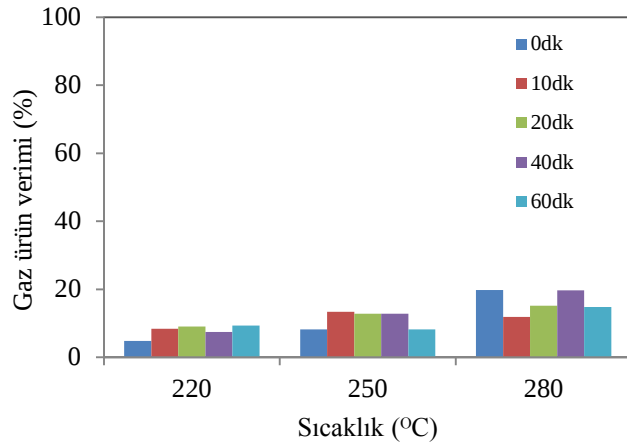
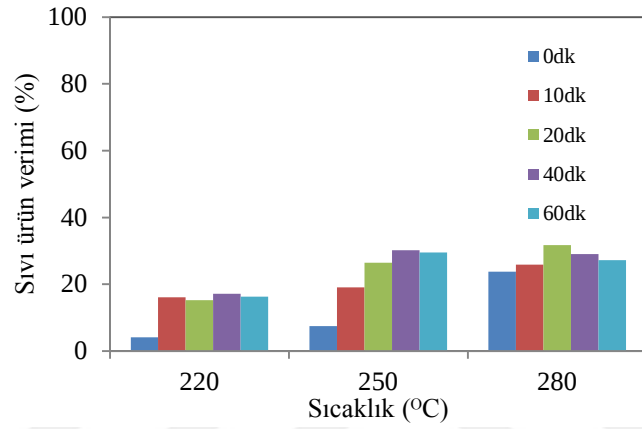
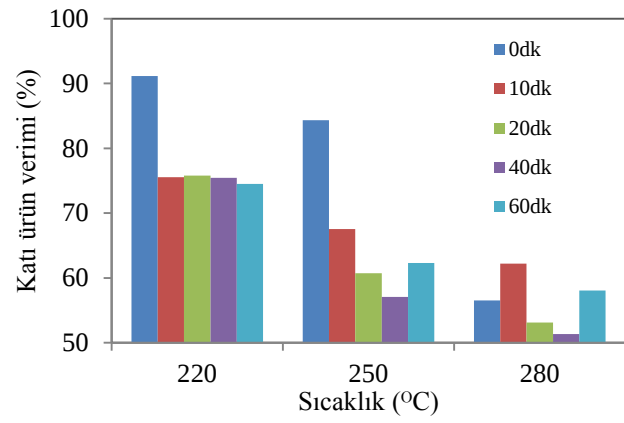
Tablo 8.1’de torrefaksiyon ürün verimine işlem sıcaklığı ve süresinin etkisi verilmektedir. Çalışma 220°C düşük, 250°C orta ve 280°C şiddetli torrefaksiyon işleminin gerçekleştirildiği üç farklı sıcaklıklarda yapıldı. Düşük ve orta torrefaksiyonun gerçekleştiği 220-250°C sıcaklık aralığında biyokütlenin içerdiği nem ve düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenler ayrılmaktadır.

Tablo 8.1. Bağ budama atığının azot atmosferinde torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünü verimlerine çalışma sıcaklığı, süresi ve numune boyutunun etkisi

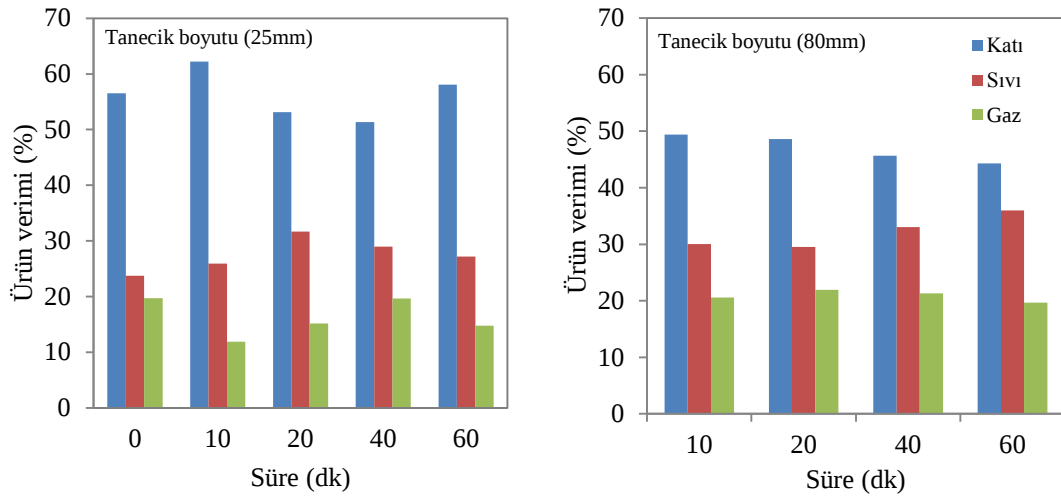
Numune boyutu (mm)	Sıcaklık(°C)	Süre(dk)	Taşıyıcı gaz	%Katı	%Sıvı	%Gaz
25	220	0	N ₂	91.15	4.06	4.78
		10		75.53	16.05	8.42
		20		75.77	15.17	9.06
		40		75.44	17.09	7.47
		60		74.48	16.23	9.29
	250	0	N ₂	84.31	7.47	8.22
		10		67.56	19.04	13.4
		20		60.7	26.46	12.84
		40		57.07	30.14	12.79
		60		62.32	29.46	8.22
	280	0	N ₂	56.53	23.72	19.74
		10		62.21	25.9	11.89
		20		53.13	31.68	15.19
		40		51.35	29.0	19.65
		60		58.07	27.18	14.75
80	280	10	N ₂	49.38	30.05	20.57
		20		48.58	29.51	21.91
		40		45.67	33.01	21.32
		60		44.32	36.0	19.68

Oluşan uçucu bileşikler bu sıcaklık aralığında parçalanan hemiselülozdan kaynaklanmaktadır. Çünkü biyokütlenin diğer bileşenleri selüloz ve lignin bozunma sıcaklığı daha yüksektir. 280°C’de gerçekleştirilen şiddetli torrefaksiyon işleminde ise hemiselülozun tamamı tükenmiş ve selülozda parçalanmaya başlamıştır. Biyokütlerde bulunan lignin bozunması 280-500°C sıcaklık aralığında ve kademeli olarak gerçekleştiğinden, lignin büyük bölümü değişikliğe uğramadan katı üründe kalmaktadır (Chen, 2015). Bundan dolayı artan sıcaklıkla katı ürün verimi düşerken sıvı ve gaz ürün verimlerinin arttığı görüldü. Şekil 8.1’de sıcaklığın ürün verimine etkisi daha açık bir şekilde görülmektedir.

Torrefaksiyon performansını belirleyen parametrelerden biri de işlem süresidir. Bunun için her sıcaklık için farklı çalışma sürelerinde azot atmosferinde torrefaksiyon işlemi gerçekleştirildi. Kısa çubuklarla yapılan işlemde (25 mm) işlem süresinin 10 dakikadan sonra ürün verimi üzerinde etkisinin az olduğu, uzun çubuklarla (80 mm) yapılan çalışmada ise işlem süresinin sıvı ve katı ürün verimi üzerinde etkisinin daha belirgin olduğu tespit edildi (Şekil 8.2).



Şekil 8.1. Bağ budama atığının azot atmosferinde torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin çalışma sıcaklığı ile değişimi (25mm)



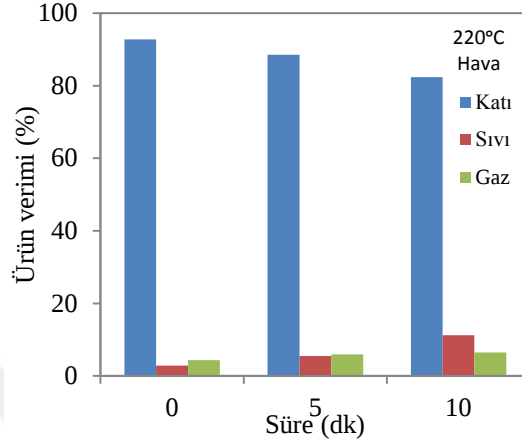
Şekil 8.2. Farklı uzunluktaki bağ budama atığının azot atmosferinde torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin çalışma süresi ile değişiminin karşılaştırılması.

Hava ve azot ortamında yapılan torrefaksiyon işlemlerinin ürün verimleri Tablo 8.2’de karşılaştırılmaktadır. Ürün verimleri farklı olmadığı için bu sebeple de işlem kolaylığı sağlaması için işleme 25 mm’lik numuneler ile devam edildi.

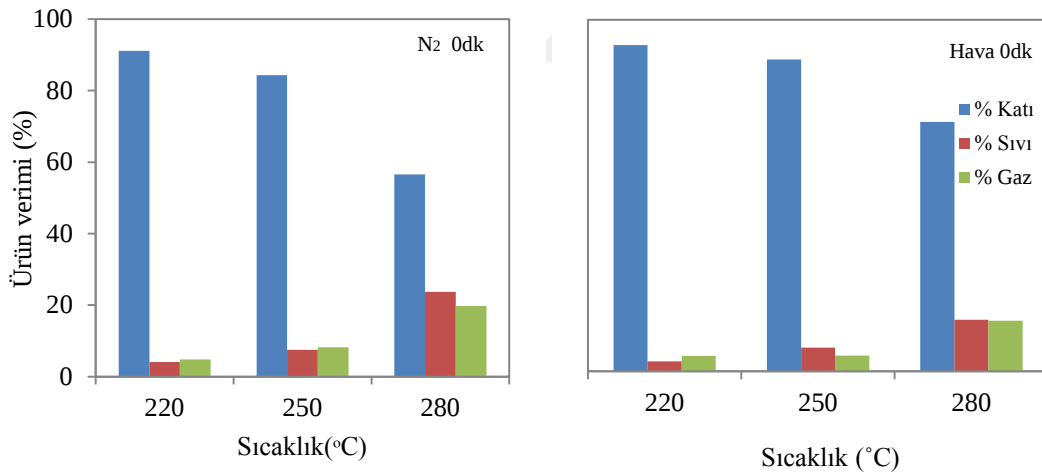
Tablo 8.2. Bağ budama atığının torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerine çalışma sıcaklığı, süresi ve taşıyıcı gaz bileşiminin etkisi.

Numune boyutu (mm)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Taşıyıcı gaza eklenen hava (%)	Taşıyıcı gaz bileşimi (%)	%Katı	%Sıvı	%Gaz
25	220	0	100	%21O ₂ - %79N ₂	92.8	2.86	4.34
		5	100	%21O ₂ - %79N ₂	88.52	5.54	5.94
		10	100	%21O ₂ - %79N ₂	82.31	11.25	6.44
		10	75	%15.75O ₂ - %84.25N ₂	86.21	8.37	5.42
		10	50	%10.50O ₂ - %89.50N ₂	88.33	10.24	1.43
		10	25	%5.25O ₂ - %94.75N ₂	83.84	10.91	5.25
		0	0	N ₂	91.15	4.06	4.78
		10	0	N ₂	75.53	16.05	8.42
	250	0	0	N ₂	84.31	7.47	8.22
		0	100	%21O ₂ - %79N ₂	88.78	6.72	4.5
		5	100	%21O ₂ - %79N ₂	76.96	15.85	7.19
	280	0	0	N ₂	56.53	23.72	19.74
		0	100	%21O ₂ - %79N ₂	70.95	14.7	14.35

Hava ortamında yapılan deneylerde artan işlem süresi ile katı ürün veriminde azalma, sıvı ve gaz ürün verimlerinde artma tespit edildi (Şekil 8.3). Sıvı ve gaz üründeki artışın yüksek sıcaklıkta daha belirgin olduğu görüldü. Şekil 8.4’de de artan işlem sıcaklığının katı ürün verimini azaltırken sıvı ve gaz ürün miktarını artırmıştır.



Şekil 8.3. Bağ budama atığının hava ortamında torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin çalışma süresi ile değişimi

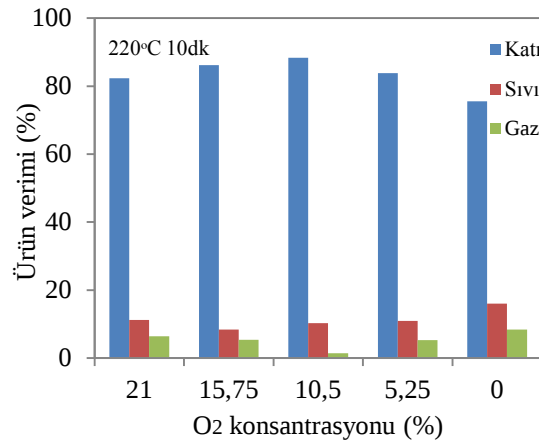


Şekil 8.4. Bağ budama atığının azot ve hava ortamlarında torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin çalışma sıcaklığı ile değişimi

Hava ortamında torrefaksiyon işlemlerinin hafif (220°C) ve orta (250°C) torrefaksiyon şartlarında en fazla 10 dakika yapılması gerektiği sonucuna ulaşıldı. Çünkü artan oksijen konsantrasyonu yüksek sıcaklıkta etkili olmaktadır. Uzun süre ve yüksek sıcaklık biyokütleyi tutuşma şartlarına yaklaştırarak oksidasyonuna neden olmaktadır (Joshi, 2015).

Hava ve azot ortamında yapılan torrefaksiyon işlemleri karşılaştırıldığında, hava ortamında katı ürün, azot ortamında ise sıvı ve gaz ürün miktarlarının yüksek olduğu bulundu (Şekil 8.4). Yakıtların yanması sonucu oluşan baca gazı içindeki O₂ konsantrasyonu %2 ila %6 arasında değişmektedir (Wang vd., 2013). Bunun için %0'dan %21'e kadar değişen dört farklı O₂ konsantrasyonunda hafif torefaksiyon şartlarında ürün verim değişimi araştırıldı (Şekil 8.5). Düşük sıcaklık ve kısa çalışma süresinde artan oksijen konsantrasyonu ile katı ürün veriminin arttığı fakat bu artışın %10.5 oksijen konsantrasyonundan sonra devam etmediği tespit edildi. Bu sonuç bağ budama atığının hafif torefaksiyon şartlarında baca gazının kullanılabileceğini göstermektedir.

Lignoselülozik maddelerin inert ortamda termal bozunması birçok reaksiyon ve ısı ve kütle transferi işlemini içerir. Oksitleyici ortamda bu bozunma sırasında biyokütleden ayrılan uçucu bileşenlerin ve hatta oluşan charın yanmasına neden olan oksidasyon mekanizması da etkili olur (Rousset vd., 2012). Ayrıca literatürde oksitleyici ortamda gerçekleştirilen torrefaksiyon işleminde diğer parametrelere ilave olarak biyokütlenin boyutunun da etkili olduğu ve gerçek kullanım şartlarındaki numunelerin kullanılması gerektiği belirtilmiştir (Rousset vd., 2012). Bu çalışmada da ön işlem gerektirmeyen (öğütme, peletleme vb.) boyuttaki numuneler kullanılmıştır.



Şekil 8.5. Bağ budama atığının 220°C'de 10dk torefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünü verimlerinin O₂ konsantrasyonu ile değişimi

8.2. Katı Ürünün Karakterizasyonu

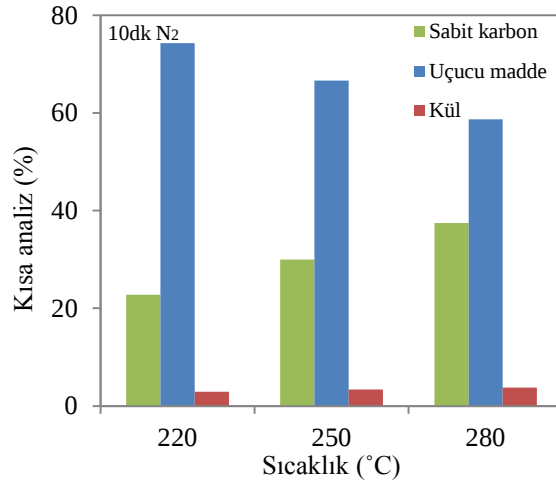
8.2.1. Katı ürünün kısa (proximate) analizi

Tablo 8.3’de bağ budama atığından farklı torrefaksiyon şartlarında elde edilen katı ürünün kısa (proximate) analiz değerleri verilmektedir. Orijinal numunenin uçucu madde oranı yüksek, sabit karbon ve kül oranının düşük olduğu tespit edildi. Ayrıca numune %9 oranında nem içermektedir. Artan işlem sıcaklığı ile uçucu madde oranı azalırken kül ve sabit karbon oranının arttığı tespit edildi. Tablo 8.3’de farklı O₂ konsantrasyonlarında gerçekleştirilen torrefaksiyon işleminde O₂ konsantrasyonunun katı ürünün bileşimini etkilemediği belirlendi.

Tablo 8.3. Bağ budama atığı ve farklı çalışma koşullarında elde edilen katı ürünlerin proximate (kısa) analiz verileri

Numune	Sıcaklık °C)	Süre (dk)	Taşıyıcı gaz	%Uçucu madde	%Kül	%Sabit karbon
Ham				80.02	2.14	17.84
Torrefiye	220	0	N ₂	79.93	1.03	19.04
		10		74.30	2.90	22.80
		60		75.70	1.45	21.85
		0	%21O ₂ - %79N ₂	79.90	2.50	17.60
		10	%21O ₂ - %79N ₂	76.25	2.60	21.15
		10	%15.75O ₂ - %84.25N ₂	77.10	2.40	20.50
		10	%10.50O ₂ - %89.50N ₂	77.15	2.40	20.45
		10	%5.25O ₂ - %94.75N ₂	75.50	2.70	21.80
	250	0	N ₂	75.85	2.97	21.18
		10		75.20	3.35	21.45
		60		74.15	3.90	21.95
		0	%21O ₂ - %79N ₂	72.35	3.25	24.40
	280	0	N ₂	57.95	3.20	38.85
		10		58.71	3.80	37.49
		20		56.80	3.95	39.25
		40		62.00	3.50	34.50
		60		62.20	5.70	32.10
		0	%21O ₂ - %79N ₂	70.10	3.50	26.40

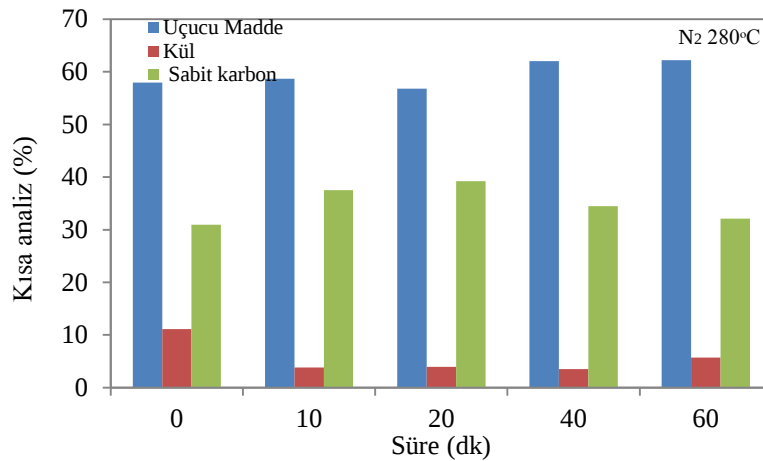
Şekil 8.6’da da 10 dakikalık işlem süresi için sıcaklığın etkisi görülmektedir.



Şekil 8.6. Bağ budama atığının azot ortamında torefaksiyonu sonucu elde edilen katı ürünün proximate analiz verilerinin işlem sıcaklığıyla değişimi

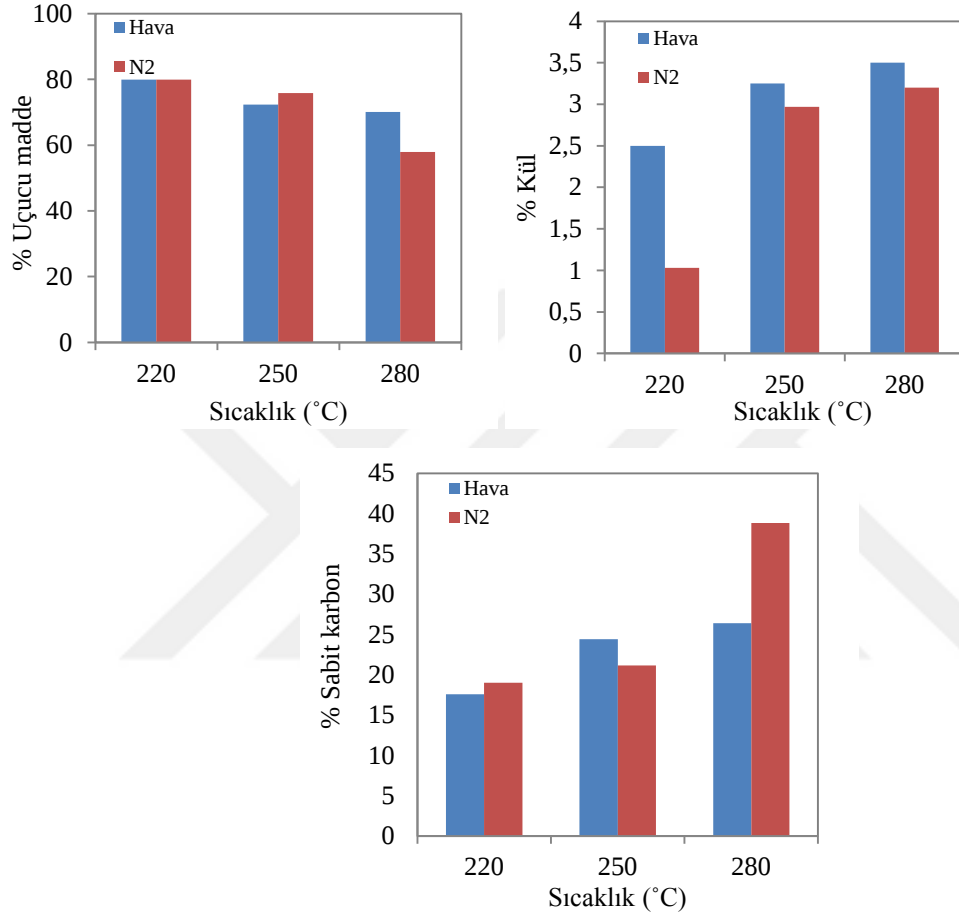
Torrefaksiyon süresinin katı ürünün bileşimine sıcaklık kadar belirgin olmadığı görüldü. Her üç sıcaklıkta da artan kalma süresi ile uçucu madde oranının azaldığı, fakat kül ve sabit karbon oranlarının işlem süresinin etkisi yüksek sıcaklıkta görüldü.

280°C’de yapılan torrefaksiyon işlemlerinde kalma süresinin katı ürün bileşimine etkisi Şekil 8.7.’da görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 20 dakikalık süreden sonra katı ürün bileşiminde değişme olmadığı tespit edildi.



Şekil 8.7. Bağ budama atığının azot ortamında 280°C’de sürelerde farklı torefaksiyonu sonucu elde edilen katı ürünün bileşiminin zamanla değişimi

Şekil 8.8’de hava ve N₂ ortamında üç farklı sıcaklıkta 0 dakika kalma süresi için kısa analiz verileri karşılaştırılmıştır. Azot atmosferinde yüksek sıcaklıkta elde edilen katı ürünün sabit karbonu daha yüksek bulundu. Bu durum daha önce de belirtildiği gibi O₂ bulunan ortamda oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 8.8. Bağ budama atığının azot ve hava ortamında ısınma süresi içinde torefaksiyonu sonucu elde edilen katı ürünün bileşiminin sıcaklıkla değişimi

Düşük sıcaklık ve sürede uçucu madde miktarındaki azalma biyokütlenin içerdiği nemin ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Bağ budama atığının %9 nem içerdiği dikkate alınırsa, 220-250°C’de gerçekleştirilen torefaksiyon işlemlerinde meydana gelen kütle kaybının biyokütleden ayrılan nemden ileri geldiği söylenebilir. 280°C’de uçucu madde miktarındaki hızlı düşüş ile kül ve sabit karbon miktarındaki artış biyokütledeki lignoselülozik yapının yüksek sıcaklıkta daha fazla parçalandığını göstermektedir.

8.2.2. Katı ürünün elementel analizi ve üst ısı değeri

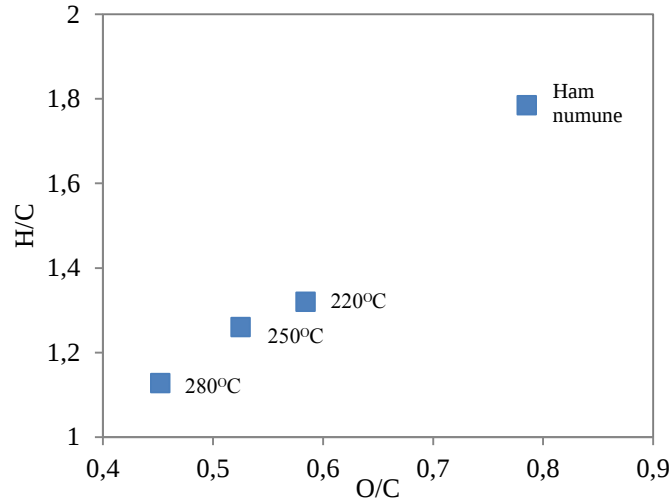
Biyokütlerde bulunan başlıca elementler karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürttür. Tablo 8.4 torrefiye biyokütlenin kimyasal bileşimindeki değişimleri göstermektedir. Artan işlem sıcaklığı ile oksijen ve hidrojen içeriği azalırken karbon içeriğinin arttığı görülmektedir. Bu durum artan sıcaklıkla biyokütlerdeki düşük molekül ağırlıklı bileşenler ile birlikte suyun buharlaşarak ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Hidrojen ve oksijen içeriğindeki azalma karbon içeriğinin artmasına neden olmaktadır (İbrahim, 2013, Gong,2016). Azot içeriği artan sıcaklıkla artarken, kükürt içeriği belirleme sınırının altında olduğundan tespit edilemedi.

Tablo 8.4. Bağ budama atığı ve farklı çalışma koşullarında elde edilen katı ürünlerin elementel analiz verileri

Biyokütle	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Taşıyıcı gaz	%C	%H	%N	%O*	%S	Atomik H/C	Atomik O/C
Ham				45.2	6.7	0.8	47.3	-	1.78	0.78
Torrefiye	220	10	N ₂	50.8	5.9	0.7	42.5	-	1.40	0.62
		60	N ₂	52.4	5.7	0.9	40.9	-	1.32	0.58
		0	%21O ₂ - %79N ₂	46.1	6.1	0.8	46.9	-	1.59	0.76
		10	%21O ₂ - %79N ₂	48.9	6.0	0.8	44.1	-	1.48	0.67
		10	%15.75O ₂ - %84.25N ₂	48.8	6.2	0.8	44.2	-	1.53	0.67
		10	%10.50O ₂ - %89.50N ₂	47.8	6.3	1.0	47.9	-	1.59	0.75
		10	%5.25O ₂ - %94.75N ₂	49.8	6.2	0.8	43.1	-	1.50	0.64
	250	60	N ₂	54.8	5.8	1.1	38.4	-	1.26	0.52
		0	%21O ₂ - %79N ₂	51.3	6.1	1.0	41.5	-	1.44	0.60
	280	0	N ₂	58.9	5.2	1.2	34.6	-	0.96	0.44
		10		53.1	5.9	1.0	40.0	-	1.30	0.56
		20		61.9	5.1	1.2	31.7	-	0.99	0.38
		40		61.3	5.9	1.2	31.5	-	1.14	0.38
		60		58.1	5.4	1.2	35.1	-	1.12	0.45
		0	%21O ₂ - %79N ₂	54.9	5.8	1.0	38.3	-	1.26	0.52

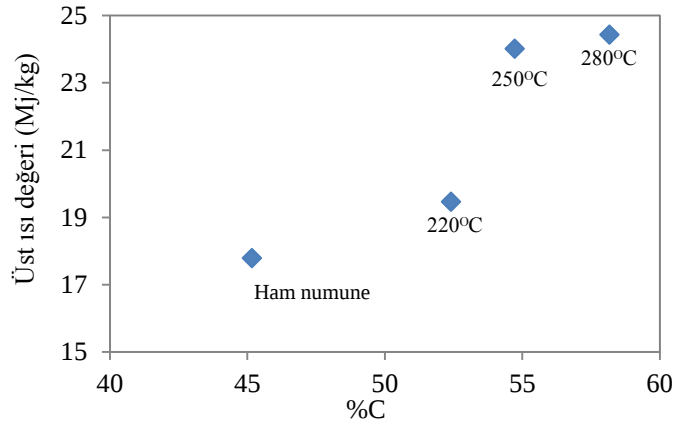
Ayrıca 280°C’de araştırılan kalma süresi ve 220°C’de araştırılan taşıyıcı gazın O₂ konsantrasyonundaki değişimin torrefiye biyokütlenin kimyasal yapısı üzerinde işlem sıcaklığı kadar etkili olmadığı görüldü.

Genel olarak ham biyokütledeki oksijen/karbon ve hidrojen/karbon oranları sırasıyla 0.4-0.8 ve 1.2-2.0 aralığındadır. Torrefaksiyona uğradıktan sonra hidrojen ve oksijen biyokütleden nem ve hafif uçucular ayrılırken karbon tutulur. Bu da biyokütlenin karbonizasyonuna neden olur. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen torrefaksiyon işlemi ile O/C ve H/C oranları sırasıyla 0.45-0.58 ve 1.13-1.32 aralığına düştüğü görüldü (Şekil 8.9). Azot atmosferinde 280°C de yapılan torefaksiyon işlemi sonucu H/C ve O/C oranlarındaki belirgin değişiklik bu sıcaklık bölgesinde selülozun büyük ölçüde parçalanmasından kaynaklanabilir (Chen, 2015). Elde edilen katı ürünün Van Krevelen diyagramında turba ve linyitin bulunduğu bölgeye yaklaştığı tespit edildi.



Şekil 8.9. Torrefiye ve ham biyokütlenin atomik H/C ve O/C oranlarının değişimi

Şekil 8.10.'da artan karbon oranıyla üst ısı değerinin arttığı görülmektedir. Biyokütlerde artan karbon ile azalan hidrojen ve oksijen içeriği üst ısı değerinin artmasına neden olmaktadır. Yakıt içerisindeki karbon yanma esnasında açığı çıkan ısının ana kaynağıdır. Hidrojen de yanma ısısının ana kaynaklarından biridir. Fakat yakıtta bulunan fazla hidrojen karbon oranını düşürmektedir. Biyokütlerde bulunan oksijen ise yakıtın yanmasına yardımcı olur, fakat biyokütlenin ısıl değerini düşürür (Chen, 2015).



Şekil 8.10. Ham ve farklı sıcaklıkla torrefiye edilmiş biyokütlenin üst ısı değerlerinin karbon oranıyla değişimi

Tablo 8.5’de üst ısı değeri ve enerji veriminin torrefaksiyon sıcaklığı ile değişimini verilmektedir. Artan sıcaklıkla üst ısı değerinin arttığı ve enerji veriminin düştüğü tespit edildi.

Tablo 8.5. Bağ budama atığının üst ısı değeri ve enerji verimine çalışma sıcaklığının etkisi

Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Taşıyıcı gaz	% Katı verimi	Üst ısı (MJ/kg)	Üst ısı artma faktörü	% Enerji Verimi
Ham					17.79		
Torrefiye	220	60	N ₂	74.48	19.47	1.094	81.48
	250			62.32	24.01	1.349	84.06
	280			58.07	24.43	1.373	79.73

Torrefaksiyon sıcaklığı yükseldiğinde biyokütlenin karbon miktarı artarken, oksijen miktarı azalır (Chen, 2011). Bu da torrefaksiyon sıcaklığı arttıkça üst ısı değerinin artmasına neden olur. 280°C’de yapılan torrefaksiyonda karbon oranı %29 arttığında üst ısı değerinin %37 arttığı tespit edildi. Enerji veriminin ise artan sıcaklıkla azaldığı belirlendi. Katı verimi ve ısı değere bağlı olan enerji verimi, torrefaksiyon esnasında kaybedilen enerji miktarının bir göstergesidir (Chew ve Doshi, 2011). Enerji verimi Eşitlik 8.2’ye göre hesaplandı.

$$\text{Üst ısı artma faktörü} = \text{ÜID}_{\text{tor}} / \text{ÜID}_{\text{ham}} \quad (8.1)$$

$$\% \text{ Enerji verimi} = \% \text{ Katı ürün verimi} \times \text{Üst ısı artma faktörü} \quad (8.2)$$

Burada ÜID_{tor} ve ÜID_{ham} sırasıyla torrefiye ve ham biyokütlenin üst ısı değerlerini göstermektedir.

Kömürün üst ısı değeri genellikle 25-35 MJ/kg aralığındadır. Literatürde torrefaksiyon işleminin sıcaklığı arttıkça biyokütlenin ısıl değerinin kömüre yaklaştığı belirtilmiştir (Chen, 2015) . Bu durumda 280°C’de torrefiye edilen biyokütlenin enerjisinin %79.73’ünün korunduğu ve üst ısı değeri kömüre yaklaştığı için bağ budama atığının torrefaksiyonunun bu sıcaklıkta yapılmasının uygun olacağı söylenebilir.

Torrefaksiyon işleminin önemli parametrelerinden olan kalma süresinin üst ısı değeri ve enerji dönüşümüne etkisi Tablo 8.6’da verilmektedir. Şiddetli torrefaksiyon şartlarında gerçekleştirilen deneylerde kalma süresinin katı ürün verimi, üst ısı değeri ve bunlara bağlı olarak enerji verimi üzerinde etkisi olmadığı belirlendi. Üst ısı değeri 21 ila 24 MJ/kg, enerji veriminin ise %69 ila 79 arasında değiştiği tespit edildi. Biyokütlenin üst ısı değeri büyük oranda lignin içeriğine bağlıdır. Selüloz ve bozunması sonucu biyo kütle içinde artan lignin ile orantılı olarak ısıl değer artmaktadır (Rouset, 2012). Bu durumda 280°C’de elde edilen sonuçlara göre artan kalma süresinin bozunma ve lignin oranı etkilemediği ve buna bağlı olarak üst ısı değeri ve enerji veriminde anlamlı bir değişim olmadığı söylenebilir.

Tablo 8.7’de taşıyıcı gazın hava olduğu ortamda işlem sıcaklığının üst ısı değerine etkisi verilmektedir. 280°C’de artan sürede biyokütlenin oksidasyonu söz konusu olduğundan deneyler her üç sıcaklık için 0 dakika işlem süresinde gerçekleştirildi. Hava ortamında gerçekleştirilen torrefaksiyon işleminde artan sıcaklıktan etkilenmediği fakat yüksek sıcaklıkta parçalanmanın yanında oksidasyon reaksiyonuna da uğradığı tespit edildi.

Tablo 8.6. Bağ budama atığının üst ısı değeri ve enerji verimine kalma süresinin etkisi

Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Taşıyıcı gaz	% Katı verimi	Üst Isı (MJ/kg)	Üst ısı artma faktörü	% Enerji Verimi
Ham					17.79		
Torrefiye	280	0	N ₂	56.53	23.66	1.329	75.12
		10		62.21	21.61	1.214	75.52
		20		53.13	23.05	1.295	68.8
		40		51.35	24.28	1.364	70.04
		60		58.07	24.43	1.373	79.73

Çünkü katı ürün verimindeki azalmaya rağmen üst ısı değeri düşmüştür. Tablo 8.5’te açıkça görüldüğü gibi azot atmosferinde gerçekleştirilen torrefaksiyonda katı ürün

verimi azalırken üst ısı değerinin artmaktadır. Isıl değerle kütle kaybı doğru orantılıdır. Katı ürün verimindeki düşüş ısıl değer artmasına neden olmaktadır. Yüksek O₂ konsantrasyonlu bir taşıyıcının torrefaksiyon performansını düşürdüğü daha önce yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir (Chen, 2014).

Oksijen konsantrasyonunun üst ısı değeri ve enerji verimine etkisi Tablo 8.8’de verilmektedir. Artan oksijen konsantrasyonunun üst ısı değeri ve enerji verimini etkilemediği tespit edildi. Bu durum torrefaksiyon işlemi düşük sıcaklıkta gerçekleştirildiğinden biyokütleden sadece bir miktar nemin uzaklaştığı fakat bozunma reaksiyonlarının olmamasından kaynaklanabilir. Fakat aynı şartlarda azot atmosferinde yapılan torrefaksiyonda katı ürün verimi, üst ısı değeri ve bunların sonucu olarak enerji veriminde oksijen bulunduran ortamlara oranla daha fazla değişim tespit edildi. Burada taşıyıcı gaz içinde bulunan düşük konsantrasyonda oksijenin torrefaksiyon performansını etkilemezken, oksijen konsantrasyonu havadaki değere ulaştığında torrefaksiyon performansını düşürdüğü tespit edildi.

Tablo 8.7. Bağ budama atığının hava ortamında üst ısı değeri ve enerji verimine çalışma sıcaklığının etkisi

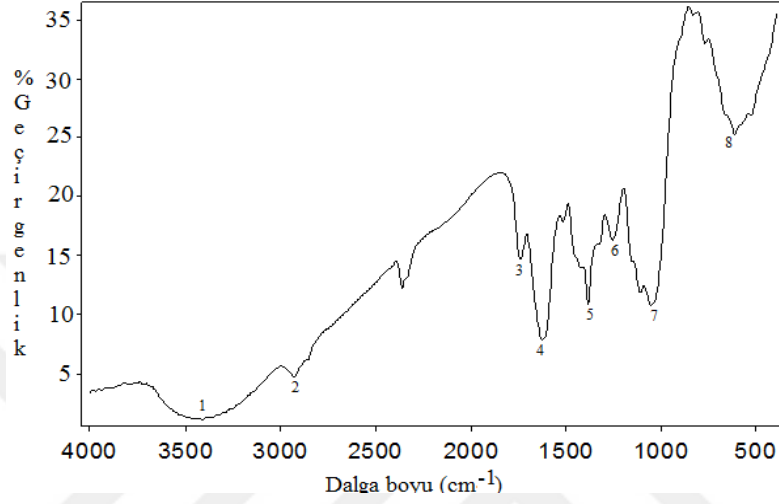
Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Taşıyıcı gaz	% Katı verimi	Üst Isı (MJ/kg)	Üst ısı artma faktörü	% Enerji Verimi
Ham					17.79		
Torrefiye	220	0	%21O ₂ - %79N ₂	89.8	19.77	1.111	99.76
	250			88.7	19.76	1.110	98.45
	280			70.9	18.18	1.021	72.38

Tablo 8.8. Bağ budama atığının üst ısı değeri ve enerji verimine sürükleyici gaz içindeki O₂ konsantrasyonunun etkisi

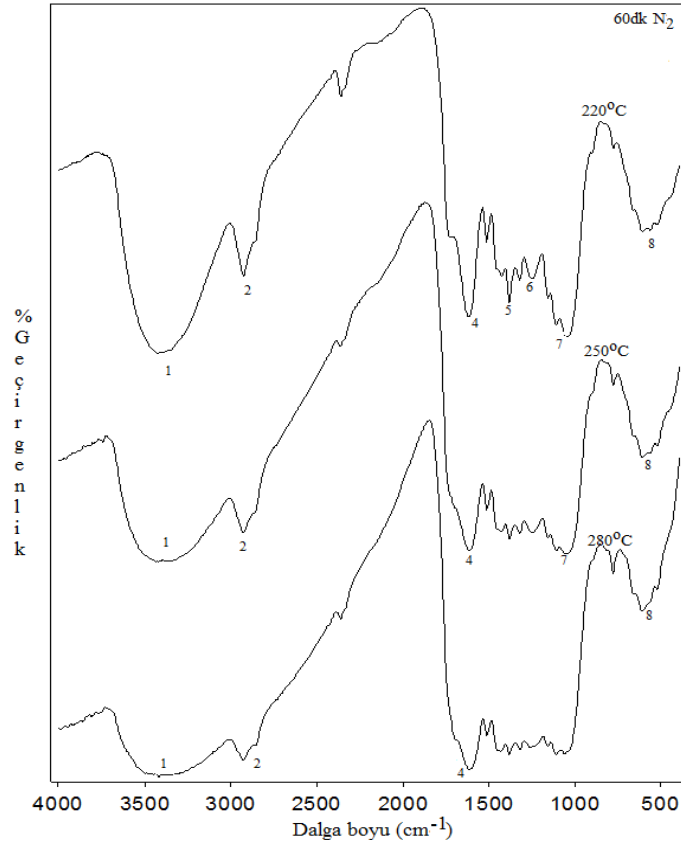
Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Taşıyıcı gaz	% Katı verimi	Üst Isı (MJ/kg)	Üst ısı artma faktörü	% Enerji Verimi
Ham					17.79		
Torrefiye	220	10	N ₂	75.53	18.99	1.067	80.59
			%5.25O ₂ - %94.75N ₂	83.84	18.39	1.033	86.60
			%10.50O ₂ - %89.50N ₂	88.33	18.12	1.018	89.91
			%15.75O ₂ - %84.25N ₂	86.21	18.17	1.021	88.02
			%21O ₂ - %79N ₂	82.31	18.32	1.029	84.69

8.2.3. Katı ürünün FTIR analizi

Şekil 8.11 ve 8.12’de sırasıyla ham ve azot atmosferinde farklı sıcaklıklarda torrefiye edilmiş numunenin FTIR spektrumu ve bu spekturumların değerlendirilmesi Tablo 8.9’da verilmektedir. FTIR spekturumları ve Tablo 8.9 birlikte ele alındığında artan işlem sıcaklığının biyokütlenin fonksiyonel gruplarını etkilediği görüldü.



Şekil 8.11. Bağ budama atığının FTIR spektrumu



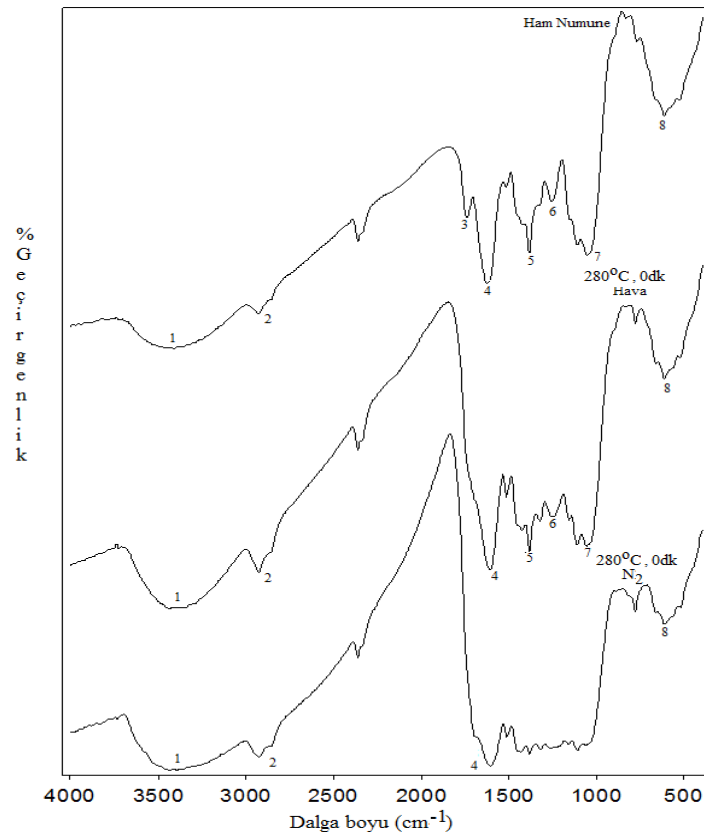
Şekil 8.12. Azot atmosferinde farklı sıcaklıklarda torrefiye edilmiş biyokütlenin FTIR spektrumu

Örneğin orijinal numunede 1735 cm^{-1} dalga boyunda görülen C=O geriliminin torrefiye biyokütlelerde olmadığı tespit edildi. Hemiselüloz ve selülozun yapısındaki oksijen içeren fonsiyonel grupların oluşturduğu asitler, alkenler, esterler, aromatikler, ketonlar ve alkollerden kaynaklandığı ve hafif torefaksiyon şartlarında parçalanarak biyokütleyi terk ettiği söylenebilir. Çünkü üç işlem sıcaklığında da elde edilen torefiye kütlelerin yapısında görülmemektedir. Ayrıca 1389 cm^{-1} dalga boyundaki selülozun içerdiği fonsiyonel guruplara ait C-H bükülmesinin 250°C 'den sonra görülmemesi selolozun bu sıcaklıktan sonra hızlı parçalandığını göstermektedir. 1259 cm^{-1} dalga boyunda görülen ligninde bulunan fonsiyonel guruplara ait O-C-O gerilmesinin 220°C 'den sonra görülmediği tespit edildi. Bu durumda lignin bozunmaya düşük sıcaklıklardan itibaren başladığı söylenebilir (Yang, 2007, Zang, 2015, Lui ve Han, 2015, Zhao,2017).

Tablo 8.9. Ham ve azot atmosferinde farklı sıcaklıklarda 60 dakika torrefiye edilmiş numunenin FTIR spektrumlarının değerlendirilmesi (Yang, 2007, Zang, 2015, Lui ve Han, 2015, Zhao,2017).

Band numarası	Numune				Değerlendirme
	Bağ budama atığı	220°C 'de torrefiye edilmiş	250°C 'de torrefiye edilmiş	280°C 'de torrefiye edilmiş	
1	3600-3000	3600-3000	3600-3000	3600-3000	Asit ve metanolden kaynaklanan hidroksil fonsiyonel grupları –OH gerilme titreşimi veya adsorplanmış su (selüloz, hemiselüloz ve lignin)
2	2925	2891	2891	2891	Alkil,aromatik alifatik, C-H _n gerilmesi (selüloz, hemiselüloz ve lignin)
3	1735	-	-	-	Keton, karbonil, ester ve etanolden kaynaklanan C=O gerilmesi (hemiselüloz, selüloz)
4	1630	1639	1635	1630	C=C genleşmesi (lignin)
5	1389	1369	-	-	C-H bükülmesi (selüloz)
6	1260	1260	-	-	O-C-O gerilmesi (lignin)
7	1055	1065	1065	-	C–O gerilmesi ve C–O Deformation (selüloz)
8	592	587	587	587	C-C gerilmesi

Şekil 8.13 taşıyıcı gazın hava ve azot olduğu ortamlarda elde edilen torrefiye biyokütlenin FTIR spektrumlarının ham biyo kütleyle karşılaştırılması ve Tablo 8.10’da değerlendirilmesi verilmektedir. Hava ortamında elde edilen torefiye biyokütlenin spektrumunun orijinal numuneye benzer olduğu fakat azot atmosferinde torefiye edidilen biyo kütlenin yapısının değiştiği tespit edildi. 1735 cm^{-1} dalga boyunda görülen C=O gerilimi hariç hava ortamında torefiye edilen biyokütle nin FTIR spektrumu orijinal biyokütleyle benzer olduğu görüldü. Bu durum oksidatif ortamda gerçekleştirilen torefaksiyon işleminin performansının düşük olduğunu göstermektedir (Chen, 2014).



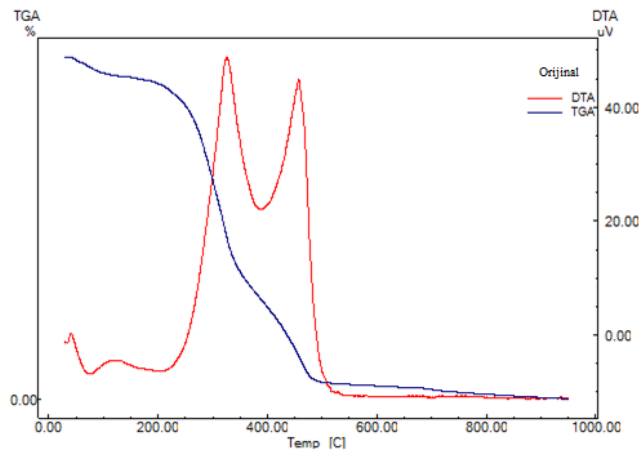
Şekil 8.13. Hava ve azot atmosferinde torrefiye edilmiş numunenin FTIR spektrumları

Tablo 8.10. Hava ve azot atmosferinde 280°C’de 0 dakika torrefiye edilmiş numunenin FTIR spektrumlarının değerlendirilmesi

Band numarası	Numune			Değerlendirme
	Bağ budama atığı	Hava	N ₂	
1	3600-3000	3600-3000	3600-3000	Asit ve metanolden kaynaklanan hidroksil fonksiyonel grupları –OH gerilme titreşimi veya adsorplanmış su (selüloz, hemiselüloz ve lignin)
2	2925	2943	2891	Alkil,aromatik alifatik, C-H _n gerilmesi (selüloz, hemiselüloz ve lignin)
3	1735	-	-	Keton, karbonil, ester ve etanolden kaynaklanan C=O gerilmesi (hemiselüloz, selüloz)
4	1630	1630	1630	C=C genişmesi (lignin)
5	1389	1400	-	C-H bükülmesi (selüloz)
6	1260	1240	-	O-C-O gerilmesi (lignin)
7	1055	1043	-	C–O gerilmesi ve C–O deformasyonu (selüloz)
8	592	608	587	C-C gerilmesi

8.2.4. Katı ürünün TGA analizi

Torrefaksiyon işleminin biyokütle üzerindeki etkisini belirlemek için ham ve işlenmiş numunenin TGA ve DTA analizleri yapıldı. Şekil 8.14 ve 8.15’de sırasıyla ham ve farklı sıcaklıklarda torrefiye edilmiş biyokütlelerin TGA ve DTA analizleri verilmektedir.



Şekil 8.14. Bağ budama atığının TGA ve DTA analizi

38 ve 105°C sıcaklık aralığında biyokütlenin kuruması ve bazı hafif uçucu bileşenlerin ayrılmasından dolayı ağırlık azalması söz konusudur. 240-477°C sıcaklık aralığında hızlı bozunma olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık aralığındaki bozunma iki kademedede gerçekleşmiştir. 240-333°C aralığı ve birinci kademedede yüksek ağırlık kaybı tespit edildi. Bu ağırlık kaybının hemiselüloz, selüloz ve bir miktar da lignin parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Chen, 2012, Mohtar, 2017). Uzaklaşan nem ile birlikte bu bölgedeki ağırlık kaybı %68.6 olarak tespit edildi.

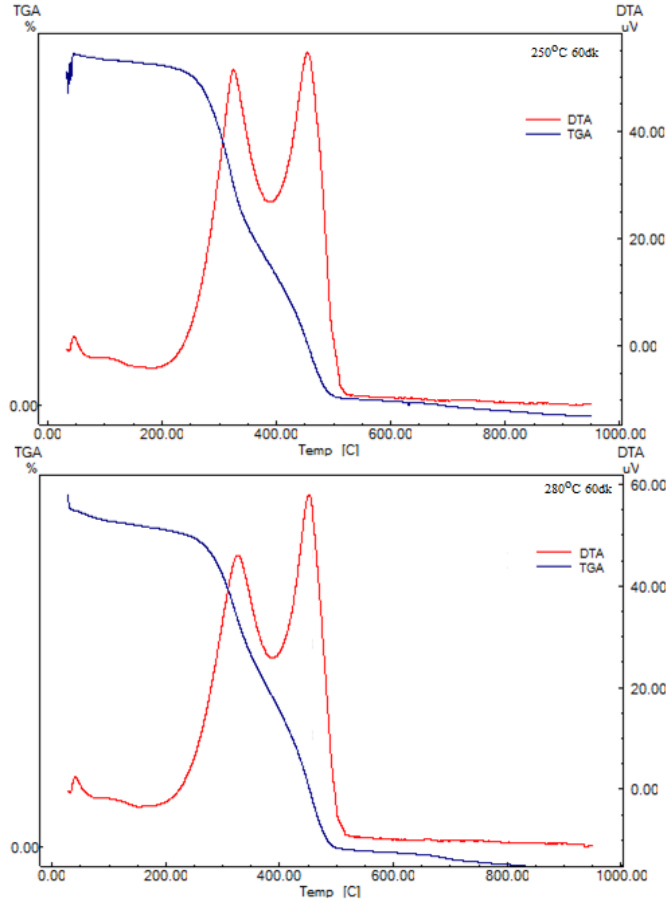
333-477°C sıcaklık aralığındaki ikinci bölgede ise ağırlık kaybının %25.58 olarak belirlendi. Bu bölgedeki ağırlık kaybının selüloz ve büyük oranda ligninden kaynaklanmaktadır.

Hemiselüloz dallanmış, gevşek ve amorf yapıda olduğundan düşük sıcaklıklarda mikromoleküler yapıdaki uçucu bileşenlere parçalanır ve ana yapıdan ayrılır. Bu yüzden hızlı ağırlık kaybını gerçekleştirdiği birinci bölgede hemiselülozun büyük bir bölümünün biyokütleden ayrıldığı söylenebilir. Uzun ve düz bir glikoz polimer zincirinden oluşan selülozon yapısı düzenli ve karardır. Her ne kadar 250°C’de bozunmaya başlasa da maksimum ağırlık kaybı 300°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Lignin parçalanması 215°C’de başlar fakat tamamen aromatik halkalardan oluştuğundan kimyasal bağların aktifliği geniş bir alana yayılır. Bu da geniş bir sıcaklık aralığında parçalanmasına neden olur (~500°C’ye kadar) (Zhao, 2017).

Şekil 8.15’de 250 ve 280°C’de, N₂ atmosferinde 60 dk torrefiye edilmiş bağ budama atığının TGA ve DTA eğrileri verilmektedir. Orijinal biyoküttelede 38-105°C ‘de görülen azalma torrefiye biyokütlelerde görülmemektedir. Bu durum torrefiye biyokütlenin hidrofobik özellik kazandığını doğrulamaktadır (Chen, 2012). 250°C’de torrefiye edilen biyokütlenin hızlı ağırlık kaybının 250-490°C arasında olduğu belirlendi. Ham biyo küttelede olduğu gibi torrefiye biyokütlenin de hızlı bozunması iki kademedede gerçekleşmektedir. 250-333°C arasındaki birinci kademedede %56.05 oranında ağırlık kaybı tespit edildi.

Orijinal numuneyle karşılaştırıldığında aynı bölgedeki ağırlık kaybından düşük olduğu belirlendi. Bu fark torrefaksiyon esnasında uzaklaşan nem ve parçalanma sonucu biyokütleyi terk eden uçucu bileşiklerden kaynaklanmaktadır. 333-490°C arasındaki ikinci bölgede ise ağırlık kaybı %47.26 olarak belirlendi. Orijinal numunenin ikinci bölgedeki ağırlık kaybından %85 oranında fazla olduğu tespit edildi. Bu artışa torrefaksiyon

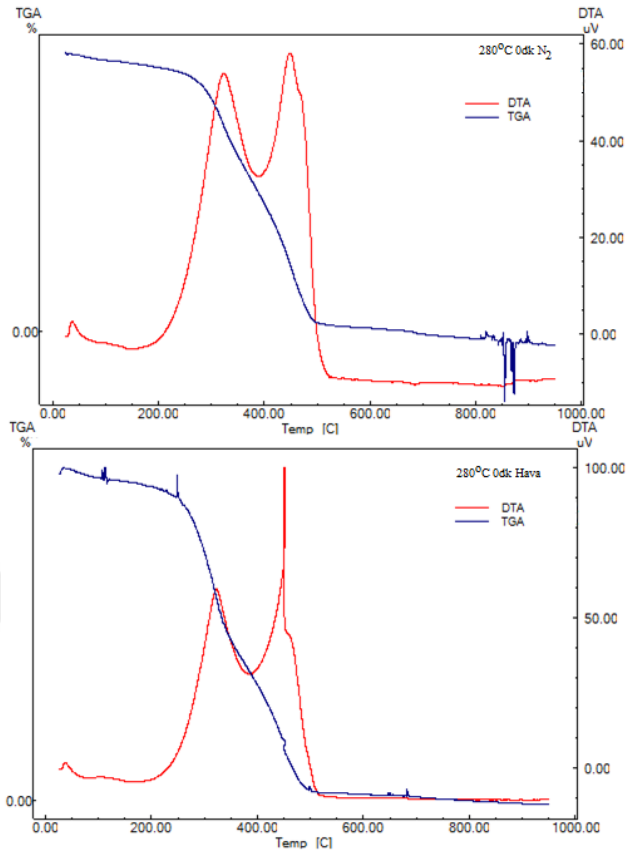
sonucunda hemiselüloz ve selülozun bozunması ile yüksek sıcaklıkta ve kademeli olarak bozulan lignin oranının artmasının neden olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 8.15. Azot atmosferinde farklı sıcaklıklarda torrefiye edilmiş biyokütlenin TGA ve DTA analizi

Şiddetli torrefaksiyon (280°C) ile elde edilen katı ürünün TGA eğrisi incelendiğinde hızlı ağırlık kaybının 260-481°C arasında olduğu tespit edildi. 260-336°C sıcaklık aralığındaki birinci bölgede ağırlık kaybı %48 olarak belirlendi. Ham numuneyle karşılaştırıldığında bu fark yüksek sıcaklıkta yapılan torrefaksiyon ile biyokütlenin yapısındaki uçucu bileşenlerin ayrılmasından kaynaklanmaktadır. 336-481°C sıcaklık aralığında ağırlık kaybı ise %48.7 olarak belirlendi. Bu durumda torrefaksiyon sıcaklığının lignoselülozik yapı üzerinde etkili olduğu ve artan torrefaksiyon sıcaklığı ile lignin içeriği yüksek bir katı ürün elde edilebileceği söylenebilir.

Şekil 8.16’da inert ve oksidatif ortamda biyokütlenin torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı ürünlerin TGA-DTA eğrileri karşılaştırılmaktadır. Her iki ortamda da elde edilen torrefiye biyokütlenin nem içermediği tespit edildi. İnert ve oksidatif ortamda elde edilen torrefiye biyokütlelerin hızlı ağırlık kaybı sırasıyla 289-500°C ve 281-486°C sıcaklık aralığında gerçekleştiği belirlendi. İnert ortamda torrefiye edilen biyokütle için hızlı ağırlık kaybının gerçekleştiği birinci bölgenin 289-323°C ve ikinci bölgenin 323-500°C sıcaklık aralığında olduğu tespit edildi. Oksidatif ortamda ise birinci bölgenin 281-353°C ve ikinci bölgenin 353-486°C sıcaklık aralığında olduğu görüldü. Birinci bölgede, inert ortamda elde edilen torrefiye biyokütlenin ağırlık kaybı %50 iken oksidatif ortamda üretilen torrefiye biyokütlenin ağırlık kaybı %58 olarak belirlendi. Bu durum oksidatif ortamda yapılan torrefaksiyonun veriminin inert ortamdan düşük olduğunu göstermektedir. İkinci bölgedeki ağırlık kayıpları ise inert ortamda elde edilen torrefiye biyokütlenin ağırlık kaybı %47 iken oksidatif ortamda üretilen torrefiye biyokütlenin ağırlık kaybı %41 olarak belirlendi. TGA verileri dikkate alınarak, inert ortamda elde edilen katı ürünün hemiselüloz ve selüloz oranları düşük, lignin içeriğinin yüksek olduğu söylenebilir.



Şekil 8.16. Azot ve hava atmosferinde 280°C’de torrefiye edilmiş biyokütlenin TGA ve DTA analizlerinin karşılaştırılması

9. SONUÇLAR

Bağ budama işlemi sonrası elde edilen atık biyokütlenin torrefaksiyon işlemi ile kullanılabilir bir katı yakıtı dönüştürülmesi amaçlandığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

Ürün verimine işlem şartlarının etkisi ile ilgili sonuçlar;

- ✓ Artan torrefaksiyon sıcaklığıyla katı ürün verimi düşerken sıvı ve gaz ürün verimlerinin arttığı tespit edildi.
- ✓ İşlem süresinin büyük boyutlu numune ile yapılan çalışmada sıvı ve katı ürün verimi üzerinde etkisinin daha belirgin olduğu görüldü.
- ✓ Hava ortamında yapılan deneylerde artan işlem süresi ile katı ürün veriminde azalma, sıvı ve gaz ürün verimlerinde artma tespit edildi. Sıvı ve gaz üründeki artışın yüksek sıcaklıkta daha belirgin olduğu görüldü.
- ✓ Hava ve azot ortamında yapılan torrefaksiyon işlemleri karşılaştırıldığında, hava ortamında katı ürün, azot ortamında ise sıvı ve gaz ürün miktarlarının yüksek olduğu bulundu. Düşük sıcaklık ve kısa çalışma süresinde artan oksijen konsantrasyonu ile katı ürün veriminin arttığı fakat bu artışın %10.5 oksijen konsantrasyonundan sonra devam etmediği ve bağ budama atığının hafif torrefaksiyon şartlarında taşıyıcı ortam olarak baca gazının kullanılabileceği sonucuna varıldı.

Katı ürünün karakterizasyonu ile ilgili sonuçlar;

- ✓ Artan işlem sıcaklığı ile torrefaksiyon biyokütlenin uçucu madde oranı azalırken kül ve sabit karbon oranının arttığı belirlendi.
- ✓ Torrefaksiyon süresinin katı ürünün bileşimi üzerinde yüksek sıcaklıkta etkili olduğu görüldü.
- ✓ Hafif torrefaksiyon şartlarında yapılan deneylerde O₂ konsantrasyonunun katı ürünün bileşimini etkilemediği belirlendi. Yüksek sıcaklıklarda ise O₂ bulunan ortamda oksidasyon reaksiyonlarının etkili olduğu ve sabit karbon oranını düşürdüğü tespit edildi.
- ✓ Azot atmosferinde artan işlem sıcaklığı ile katı ürünün oksijen ve hidrojen içeriği azalırken karbon ve azot içeriğinin arttığı belirlendi. İşlem süresinin katı ürünün kimyasal yapısı üzerinde etkili olmadığı tespit edildi.

- ✓ Hafif torrefaksiyon şartlarında taşıyıcı gazın O₂ konsantrasyonundaki değişimin torrefiye biyokütlenin kimyasal yapısı üzerinde işlem sıcaklığı kadar etkili olmadığı görüldü.
- ✓ Azot atmosferinde 280°C de yapılan torefaksiyon işlemi sonucu elde edilen katı ürünün H/C ve O/C oranlarının yerleştirildiği Van Krevelen diyagramında turba ve lignin bulunduğu bölgeye yaklaştığı tespit edildi.
- ✓ Azot atmosferinde artan sıcaklığın sonucu olarak artan karbon oranıyla üst ısı değerinin arttığı fakat katı verimi ve ısı değere bağlı olan enerji veriminin ise artan sıcaklıkla azaldığı belirlendi.
- ✓ 280°C’de torrefiye edilen biyokütlenin enerjisinin %79.73’ünün korunduğu ve üst ısı değeri kömüre yaklaştığı için bağ budama atığının torrefaksiyonunun bu sıcaklıkta yapılmasının uygun olacağı sonucuna varıldı.
- ✓ Üç sıcaklık için 0 dakika işlem süresinde ve hava ortamında gerçekleştirilen torrefaksiyon işlemlerde artan işlem sıcaklığının üst ısı değerini etkilemediği görüldü.
- ✓ Taşıyıcı gaz içinde bulunan düşük konsantrasyonda oksijenin torrefaksiyon performansını etkilemezken, oksijen konsantrasyonu havadaki değere ulaştığında torefaksiyon performansını düşürdüğü tespit edildi.
- ✓ Azot atmosferinde elde edilen katı ürünün FTIR spekturumlarından artan işlem sıcaklığının biyokütlenin fonksiyonel gruplarını etkilediği görüldü.
- ✓ Hava ortamında elde edilen torefiye biyokütlenin FTIR spektrumunun orijinal numuneye benzer olduğu fakat azot atmosferinde torefiye edidilen biyo kütlenin yapısının değiştiği görüldü ve oksidatif ortamda gerçekleştirilen torefaksiyon işleminin performansının düşük olduğu sonucuna varıldı.
- ✓ Ham biyokütle ve azot atmosferinde 250 ve 280°C sıcaklıkta elde edilen torefiye biyokütlelerin TGA ve DTA eğrileri karşılaştırıldığında, torefaksiyon sıcaklığının lignoselülozik yapı üzerinde etkili olduğu ve artan torrefaksiyon sıcaklığı ile lignin içeriği yüksek bir katı ürün elde edilebileceği sonucuna varıldı.
- ✓ İnert ve oksidatif ortamda biyokütlenin torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı ürünlerin TGA-DTA eğrileri karşılaştırıldığında, oksidatif ortamda yapılan torrefaksiyonun veriminin inert ortamdan düşük olduğu belirlendi. TGA verileri dikkate alınarak, inert ortamda elde edilen katı ürünün hemiselüloz ve selüloz oranları düşük, lignin içeriğinin yüksek olduğu sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

- Almeida, G., Brito, J.O., Perre, B.,** 2010. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: the potential of mass loss as a synthetic indicator. *Bioresour Technol*; **101**, 9778–84.
- Andersson, M., Tillman, A.M.,** 1989. Acetylation of jute: effects on strength, rot resistance and hydrophobicity. *J Appl Polym Sci*; **37**, 3437–47.
- Arshadi, M. and Sellstedt, A.,** 2008. Introduction to Chemicals From Biomass. In Clark, J. and Deswarte, F. (Eds.), *Production of energy from biomass*, John Wiley & Sons, Ltd., the UK.
- Artok, L. and Schobert, H.H.,** 2000. Reaction of Carboxylic Acids Under Coal Liquefaction Conditions: 1. Under nitrogen atmosphere, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **54** (1-2): 215-233.
- Bach, Q., and Chen, W.,** 2016. Predictions of biochar yield and elemental composition during torrefaction of forest residues; **215**, 239-246.
- Bach, Q., Lin, S., Sheen, H., Chang, J.,** 2016. Wet torrefaction of microalga *Chlorella vulgaris* ESP-31 with microwave assisted heating.
- Bahng, M. K., Mukarakate, C., Robichaud, J.D., Nimlos, R.M.,** 2009. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review, *Anal. Chim. Acta*; **651**, 117–138.
- Basu, P.,** 2013. Biomass, Gasification, Pyrolysis and Torrefaction Practical Design and Theory, Elsevier, San Diego.
- Benli, H.,** 2013. Potential of renewable energy in electrical energy production and sustainable energy development of Turkey: Performance and policies, *Renewable Energy*, **50**, 33-46.
- Bergman, P.C.A., Boersma, A.R., Zwart, R.W.R., Kiel, J.H.A.,** 2005. Torrefaction for Biomass Co-Firing in Existing Coal-Fired Power Stations. The Netherlands: ECN.
- Bergman, P.C.A., Kiel, J.H.A.,** 2005. Torrefaction for biomass upgrading. In: Proceedings of the 14 th European biomass conference&exhibition.
- Biyokütle Enerjisi Santralleri Yatırımcıları Derneği (BESYAD),** 2009. Biyokütle enerjisi. Retrieved on 23rd February 2014 from <http://web.ogm.gov.tr/diger/iklim/Dokumanlar/Biyoenjerji%20%C3%87al%C4%B1%C5%9Ftay%C4%B1/CalistaySunumlari/Selahattin%20Baysal-BESYAD.pdf>.
- Bocci, E., Sisinni, M., Moneti, M., Vecchione, L., Di Carlo, A. and Villarini, M.,** 2014. State of art of small scale biomass gasification power systems: a review of the different typologies, *Energy Procedia*, **45**, 247–256.

- Bridgeman, T.G., Jones, J.M., Shield, I., Williams, P.T.,** 2008. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel*; **87**, 844–56.
- Bridgeman, T.G., Jones, J.M., Williams, A., Waldron, D.J.,** 2010. An investigation of the grindability of two torrefied energy crops. *Fuel*; **89**, 3911-3918.
- Broströma, M., Nordina, A., Pommera, L., Brancab, C., Blasi, C.D.,** 2012. Influence of torrefaction on the devolatilization and oxidation kinetics of wood. *J Anal Appl Pyrolysis*; **96**, 100-9.
- Castro-Montaya, A. J. and Jimenez-Gutierrez, A.,** 2013. Integrated Biorefineries Design, Analysis, and Optimization. In Stuart, P.R. and El-Halwagi, M.M. (Eds.), *Lignocellulosic biomass: A raw material for the future*, 461-468.
- Chen, D., Zheng, Z., Fu, K., Zeng, Z., Wang, J., Lu, M.,** 2015. Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products; **159**, 27-32.
- Chen, Y., Yang, H., Yang, Q., Hao, E., Zhu, B. and Chen, H.,** 2014. Torrefaction of agriculture straws and its application on biomass pyrolysis poly-generation, *Bioresource Technology*, **156**, 70-77.
- Chen, W.H., Kuo, P.C.,** 2011. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy*, **36**, 803–11.
- Chen, W.H., Du, S.W., Tsai, C.H., Wang, Z.Y.,** 2012. Torrefied biomasses in a drop tube furnace to evaluate their utility in blast furnaces. *Bioresour Technol*, **111**, 433–438.
- Chen, W.H., Peng, J.H., Bi, X.T.,** 2015. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; **44**, 847-866.
- Chen, W.H., Lu, K. M., Tsai, C.M.,** 2012. An experimental analysis on property and structure variations of agricultural wastes undergoing torrefaction; **100**, 318-325.
- Chen, W.H. and Kuo, P.,** 2010. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry; **35**, 2580-2586.
- Chen, W.H., Liu, S., Juang, T., Tsai, C.M., Zhuang, Y.,** 2015. Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction; **160**, 829-835.
- Chen, W.H., Lu, K.M., Liu, S.H., Tsai, C.M., Lee, W. J., Lin, T.C.,** 2013. Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities; **146**, 152-160.
- Chen, Q., Zhou, J.S., Liu, B.J., Mei, Q.F., Luo, Z.Y.,** 2011. Influence of torrefaction pretreatment on biomass gasification technology. *Chin Sci Bull*; **14**, 1449-56.

- Chen, W.H., Tu, Y.J., Sheng, H.K.,** 2011. Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid with microwave-assisted heating. *Appl Energy*; **88**, 2726–34.
- Chew, J.J. and Doshi, V.,** 2011. Recent advances in biomass pretreatment–torrefaction fundamentals and technology. *Renew Sustain Energy Rev*; **15**, 4212–22.
- Demirbaş, A.,** 2008. Importance of biomass energy sources for Turkey. *Energy Policy*, **36**, 834–842.
- Deng, J., Wang, G.J., Kuang, J.H., Zhang, Y.L., Luo, Y.H.,** 2009. Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction. *J Anal Appl Pyrolysis*; **86**, 331-7.
- Doğu Karadeniz Kalkınma Ajansı (DOKA),** 2013. Fındık Kabuğu, Cürufu, *DOKA Bülten*, **16**, 72. Retrieved on 24th February 2014 from <http://www.doka.org.tr/files/yayin/bulten16/HTML/index.html#/72/zoomed>.
- Duncan, A., Pollard, A. and Fellouah, H.,** 2013. Torrefied, spherical biomass pellets through the use of experimental design, *Applied Energy*, **101**, 237–243.
- Emami-Taba, L., Irfan, M.F., Daud, W.M.A.W. and Chakrabarti, H.,** 2013. Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass – A review, *Biomass and Bioenergy*, **57**, 249-263.
- Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu (EPDK),** 2012. Elektrik piyasası sektör raporu 2011. Retrieved on 23rd February 2014 from http://www.epdk.gov.tr/documents/elektrik/rapor_yayin/ElektrikPiyasasiRaporu2011.pdf.
- Fagernas, L., Brammer, J., Wilen, C., Lauer, M., Verhoeff, F.,** 2010. Drying of biomass for second generation synfuel production. *Biomass Bioenergy*, **34**, 1267–77.
- Felfri, F.F., Luengo, C.A., Suarez, J.A., Beaton, P.A.,** 2005. Wood briquette torrefaction. *Energy Sustain Dev*, **9**, 19–22.
- French, A.D.,** 2012. Combining computational chemistry and crystallography for a better understanding of the structure of cellulose. In Horton, D. (Ed.) *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, **67**, 1-277.
- Gong, C., Huang, J., Feng, C., Wanga, G., Tabil, L., Wang, D.,** 2016. Effects and mechanism of ball milling on torrefaction of pine sawdust; **214**, 242-247.
- Higman, C. and van der Burgt, M.,** 2008. Gasification, 2nd Edition, Elsevier, Oxford.
- Hon, D.N.S.,** 1996. Chemical Modification of Lignocellulosic Materials, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Hsu, H., Chen, W., Lu, K., Lee, W., Lin, C.,** 2011. Thermal pretreatment of wood (Lauan) block by torrefaction and its influence on the properties of the biomass; **36**, 3012-3021.
- Huang, Y.F., Chen, W.R., Chiueh, P.T., Kuan, W.H., Lo, S.L.,** 2012. Microwave torrefaction of rice straw and pennisetum. *Bioresour Technol*, **123**, 1–7.

- Huber, G.W., Iborra, S. and Corma, A.,** 2006. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, *Chemical Reviews*, **106**, 4044–4098.
- Kamide, K.,** 2005. Cellulose and Cellulose Derivatives Molecular Characterization and its Applications, Elsevier, Amsterdam.
- Karkania, V., Fanara, E. and Zabaniotou, A.,** 2012. Review of sustainable biomass pellets production - A study for agricultural residues pellets' market in Greece, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 1426– 1436.
- Klass, D.L.,** 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, California.
- Koç, E. and Şenel, M.C.,** 2013. Dünyada ve Türkiye’de genel enerji durumu –genel değerlendirme, *Mühendis ve Makina*, **54**, 32-44.
- Kotcioğlu, I.,** 2011. Clean and sustainable energy policies in Turkey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 5111–5119.
- Krässig, H.A.,** 1993. Cellulose Structure, Accessibility and Reactivity, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam
- Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, D.H., Avcı, E.D.,** 2005. Türkiye’de Geleneksel ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Potansiyeli ve Çevresel Etkilerinin Karşılaştırılması. III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Bildiriler
- Lestander, T.A.,** 2013. Biomass as Energy Source Resources, Systems and Applications. In Dahlquist, E. (Ed.), *Chemical composition of biomass*, 35-56.
- Liu, Z., Quek, A. and Balasubramanian, R.,** 2014. Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars, *Applied Energy*, **113**, 1315-1322.
- Liu, Z. and Han, G.,** 2015. Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis, *Fuel*; **158**, 159–165.
- Luk, H.T., Lam, T.Y.G., Oyedun, A.O., Gebreegziabher, T and Hui, C.W.,** 2013. Drying of biomass for power generation: A case study on power generation from empty fruit bunch, *Energy*, **63**, 205-215.
- McKendry, P.,** 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology*, **83**, 37–46.
- McKendry, P.,** 2002. Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies, *Bioresource Technology*, **83**, 47–54.
- Mohtar, S.S., Zulaikha, T.N., Busu, T.M., Shaari, N., Mat, H.,** 2017. An ionic liquid treatment and fractionation of cellulose, hemicellulose and lignin from oil palm empty fruit bunch Carbohydrate Polymers; **166**, 291–299.

- Nhuchhen, D. and Basu P.**, 2015. Experimental Investigation of Mildly Pressurized Torrefaction in Air and Nitrogen; **28**, 3110–3121.
- Nzihou, A., Stanmore, B. and Sharrock, P.**, 2013. A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal, *Energy*, **58**, 305-317.
- Özer, Z., Özsoy, D. H., Avcı, E. D.** 2005. Türkiye’de Geleneksel ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Potansiyeli ve Çevresel Etkilerinin Karşılaştırılması. III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Bildiriler
- Pang, S., Mujumdar, A.S.**, 2010. Drying of woody biomass for bioenergy:drying technologies and optimization for an integrated bioenergy plant. *Dry Technol*, **28**, 690–701.
- Park, S.W., Jang, C.H., Baek, K.R., Yang, J.K.**, 2012. Torrefaction and low-temperature carbonization of woody biomass: evaluation of fuel characteristics of the products. *Energy*; **45**, 676–85.
- Peng, J.H., Bi, X.T., Sokhansanj, S., Lim, C.J.**, 2013. Torrefaction and densification of different species of soft wood residues. *Fuel*; **111**, 411–21.
- Phanphanich, M., Mani, S.**, 2011. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. *Bioresour Technol*; **102**, 1246–53.
- Pimchuai, A., Dutta, A., Basu, P.**, 2010. Torrefaction of Agriculture Residue To Enhance Combustible Properties; **24**, 4638–4645.
- Pinto, P.C.R., da Silva, E.A.B. and Rodrigues, A.E.**, 2012. Biomass Conversion The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science. In Baskar, C., Baskar, S. and Dhillon, R.S. (Eds.), *Lignin as source of fine chemicals: vanillin and syringaldehyde*, 381-412.
- Prins, M.J., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G.**, 2006. More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy*, **31**, 3458–70.
- Prins, M.J., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G.**, 2006. Torrefaction of wood. Part2. Analysis of products. *J Anal Appl Pyrolysis*, **77**, 35–40.
- Prins, M.J.**, 2005. Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction. Technische Universiteit Eindhoven;The Netherlands.
- Richard, T.L., Brownell, D., Ruamsook, K., Liu, J. and Thomchick, E.**, 2012. Handbook of Bioenergy Crop Plants. In Kole, C., Joshi, C.P. and Shonnard, D.R. (Eds.), *Biomass harvest and logistics*, 119-132. CRC Press, Florida
- Rousset, P., Aguiar, C., Volle, G., Anacleto, J., Souza, M.D.**, 2013. Torrefaction of babass:a potential utilization path way. *Bioresources*; **8**, 358–70.
- Rousset, P., Aguiar, C., Labbe, N., Commandre, J.M.**, 2011. Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction. *Bioresour Technol*, **102**, 8225–31.

- Rousset, P., Macedo, L., Commandre, J.M.,** 2012. A Moreir Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; **96**, 86–91.
- Roos, C.J.,** 2008. Biomass drying and dewatering for clean heat & power. Retrieved on 23rd February 2014 from. <http://www.northwestchptap.org/NwChpDocs/BiomassDryingAndDewateringForCleanHeatAndPower.pdf>
- Sadaka, S. and Negi, S.,** 2009. Improvements of biomass physical and thermochemical characteristics via torrefaction process. Environ Prog Sustain Energy, **28**, 427–34.
- Saleh, S., Hansen, B., Jensen, P., Johansen, K.,** 2015. Efficient Fuel Pretreatment: Simultaneous Torrefaction and Grinding of Biomass; **27**, 7531–7540.
- Sengupta, D. and Pike, R.W.,** 2013. Chemicals from Biomass Integrating Bioprocesses into Chemical Production Complexes for Sustainable Development, CRC Press Taylor, Florida.
- Strezow, V., Evans, T.J. and Nelson, P.F.,** 2006. Biomass and Bioenergy: New Research. In Brenes, M.D. (Ed.), *Carbonization of biomass fuels*, 91-123. Nova Science Publishers Inc., New York.
- Toklu, E.,** 2013. Overview of potential and utilization of renewable energy sources in Turkey, *Renewable Energy*, **50**, 456-463.
- Türkiye Elektrik Üretim İletim İstatistikleri (TEİAŞ),** 2012. Electricity generation and shares by energy resources. Retrieved on 23rd March 2014 from.
- Türkyilmaz, O.,** 2013. Turkey Energy Outlook April 2013, E-World ICCI 2013 Istanbul. Retrieved on 23rd March 2014 from http://www.icci.com.tr/2013/sunumlar/OT10_OT10_Oguz_Turkyilmaz.pdf.
- Tyler, R.J.,** 1980. Flash pyrolysis coals: Devolatilization of bituminous coals in a small fluidized bed reactor. Fuel; **59**, 218-226.
- Udomsirichakorn, J. and Salam, P.A.,** 2014. Review of hydrogen-enriched gas production from steam gasification of biomass: The prospect of CaObased chemical looping gasification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **30**, 565–579.
- URL-1,** <http://www.bilgiustam.com/yenilenebilir-enerji-ve-kaynaklari-nelerdir/> 20.05.2017
- URL-2,** <http://habitatdernegi.org/tr/dl/yayin/TemizEnerjiYayinlari/BiyoKutle.pdf> 10.11.2017
- URL-3,** <http://www.apelasyon.com/Yazi/402-enerji-ve-surdurulebilirlik> 22.05.2017
- Wang, C., Peng, J., Li, H., Bi, X.T., Legros, R., Lim, C.J. and Sokhansanj, S.,** 2013. Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets, *Bioresource Technology*, **127**, 318–325.

- Wannapeera, J., Fungtammasan, B.,** 2011. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. *J Anal Appl Pyrolysis*, **92**, 99–105.
- Whetten, R. and Sederoff, R.,** 1995. Lignin Biosynthesis, *The Plant Cell*, **7**, 1001-1013.
- White, L.P. and Plaskett, L.G.,** 1981. Biomass as Fuel, Academic Press Inc., London.
- Yan, W., Acharjee, T.C., Coronella, C.J., Vasquez, V.R.,** 2009. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environ Prog Sustain Energy*, **28**, 435–40.
- Yang, H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng, C.,** 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis Fuel; **86**, 1781–1788.
- Zhang, S., Chen, T., Li, W., Dong, Q., Xiong, Y.,** 2016. Physicochemical properties and combustion behavior of duckweed during wet torrefaction; **218**, 1157-1162.
- Zhang, P., Dongb, S.J., Maa, H.H., Zhangc, B.X., Wanga, Y.F., Hua, X.M.,** 2015. Fractionation of corn stover into cellulose, hemicellulose and lignin using a series of ionic liquids *Industrial Crops and Products*; **76**, 688–696.
- Zhao, C., Jiang, E., Chen, A.,** 2017. Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin *Journal of the Energy Institute*; **90**, 902-913.
- Zheng, A., Zhao, Z., Huang, Z., Zhao, K., Wei, G., Wang, X., He, F., Li, H.,** 2014. Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Pretreated by Torrefaction with Varying Severity; **28**, 5804–5811.

ÖZGEÇMİŞ

04.09.1992 de doğan Gizem AKKUŞ, ilk öğrenimini Harput Koleji ve Koç İlk Öğretim okulunda, lise öğrenimini Elazığ Hıdır Sever Lisesinde, lisans öğrenimini de Elazığ Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde 2010-2014 yılları arasında tamamlamıştır. Mezun olduktan sonra Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim dalı Kimyasal Teknolojiler Programında yüksek lisans öğrenimine 2015 yılında başlamıştır.

