

Fındık Kabuğunun Torrefaksiyon ve Yanma davranışının İncelenmesi

Bedriye AYDEMİR¹, Melek YILGIN^{2*}

Öz

Torrefaksiyon, günümüzün güç sistemlerine dahil edilebilecek kömür benzeri katılar elde etmek için umut verici bir tekniktir. Bu çalışmada, fındık kabuğunun tel örgü sepetli dikey bir fırın ve gerekli ekipmanlar kullanılarak torrefaksiyonu ve yanma davranışı incelenmiştir. Torrefaksiyon deneyleri, sepet içinde azot akışı altında ve sırasıyla hafif, orta ve şiddetli koşullara karşılık gelen 200, 240 ve 280 °C sıcaklıklarda poli-parçacık yatağı olarak yapılmıştır. Bununla birlikte, yanma deneyleri, 550, 650 ve 750 °C sıcaklıklarda doğal konveksiyon hava akımı altında yanan tek bir ham veya torrefiye peletin kütlesi kaydedilerek gerçekleştirilmiştir. Katı ürün veriminin torrefaksiyon sıcaklığı ile azaldığı, katı ürünün sabit karbon ve üst ısı değerinin (ÜİD) arttığı görüldü. Torrefiye kabukların uçucu tutuşma süreleri nem içeriklerinden etkilenmiştir. Bu etki, peletlerin daha hızlı ısıtılması nedeniyle artan sıcaklıklarla azaldı. Torrefiye peletlerin karbon yanma hızları genellikle ham peletlerinkinden daha düşüktü ve yanma sıcaklığının yanı sıra torrefaksiyon şiddeti ile azaldı.

Anahtar Kelimeler: Fındık kabuğu, Torrefaksiyon, Yakma, Sabit yatak

Investigation of Torrefaction and Combustion Behavior of Hazelnut Shell

Abstract

Torrefaction is a promising technique to obtain coal-like solids which can be incorporated into today's power systems. In this study, torrefaction of hazelnut shell and their combustion behaviour were investigated using a vertical furnace with a wire mesh basket and necessary equipments. Torrefaction experiments were made as a poly-particles bed in the basket under nitrogen flow and at 200, 240 and 280 °C temperatures corresponding to light, mild and severe conditions, respectively. It was observed that the solid product yield decreased with the torrefaction temperature and the fixed carbon and HHV of the solid product increased. Combustion experiments, however, were carried out by recording mass of single raw or torrefied burning pellet under natural convection airflow at 550, 650 and 750 °C temperatures. Volatiles ignition times of torrefied shells were affected by their moisture contents. This effect lessened with increasing temperatures due to faster heating of pellets. Torrefied pellets of carbon combustion rates were generally lower than those of raw pellets and decreased with combustion temperature as well as torrefaction severity.

Keywords: Hazelnut Shell, Torrefaction, Combustion, Fixed bed

¹Firat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye, bedriyehosbh@gmail.com

²Firat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye, myilgin@firat.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-5592-2585>

²<https://orcid.org/0000-0002-4177-8025>

1. Giriş

Dünya şu anda fosil yakıtlara bağımlılığı azaltmak ve sürdürülebilir bir yenilenebilir enerji sağlamak için zorluklarla karşı karşıyadır. Fosil yakıtların elektrik üretiminde kullanımı nedeniyle ortaya çıkan çevresel sorunlar ve rezervlerindeki azalma güneş, rüzgâr ve biyokütle gibi alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını arttırmıştır (Agbor ve ark., 2014; Rokni ve ark., 2018). Çeşitli yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle, karbonu nötr olarak kabul edildiğinden giderek daha fazla kullanılmaktadır (Arias ve ark., 2008). Herhangi bir hidrokarbon genellikle azot, oksijen, hidrojen ve karbon bir araya gelerek oluşur. Oluşan bu hidrokarbon biyokütle olarak tanımlanmaktadır. Biyokütlerde kükürt daha az oranda bulunur. Bazı biyokütle türleri içerisinde inorganik madde miktarı yumuşak odunda %1'den otuz ve tarımsal atıklarda %15'e kadar değişmektedir. Biyokütle kaynakları arasında atık kâğıtlar, küspe, odun artıkları, tarım ve sanayi kalıntıları, odunsu ve otsu türler, belediye katı atıkları, talaş, çim, gıda işleme artıkları, hayvan atıkları, su bitkileri ve algler gibi çeşitli doğal ve türevli malzemeler sayılabilir (Yaman, 2004).

Biyokütle, gazlaştırma, piroliz, anaerobik parçalama, fermantasyon ve transesterifikasyon gibi çeşitli yöntemlerle gaz veya sıvı yakıtlara dönüştürülebilir. Aynı zamanda doğrudan ısı ve güç üretimi için katı bir yakıt olarak da kullanılabilir. Bununla birlikte, biyokütle yüksek nem içeriği, düşük kalori değeri, higroskopik yapısı ve düşük yağın yoğunluğunun yanı sıra toplama, öğütme, depolama ve nakliye konularında zorluklara neden olur. Bu nedenlerle, biyokütle genellikle santrallerde tek başına kullanılmak yerine kömür ile birlikte kullanılır (Sami ve ark., 2001). Biyokütlenin dezavantajlarını gidermek için geçmişte birtakım ön işlemler uygulanmıştır. Bu yöntemler içerisinde katı yakıt üretiminde torrefaksiyon ve peletleme en fazla dikkat çeken yöntemlerdir. Torrefaksiyon ve peletleme işlemleri biyokütlenin endüstriyel uygulamalarda kullanımı için sayısız avantajlar sağlamaktadır (Chen ve ark., 2015a).

Torrefaksiyon işlemi, biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli pozitif değişimleri sağlayan bir ön işlemdir. Bu işlem inert ortamda ve düşük ısıtma hızında 200 °C- 300 °C gibi dar bir sıcaklık alanında yürütülen ve başlıca katı ürün elde etmek için uygulanan bir ön işlemdir (Uslu ve ark., 2008; Chen ve Kuo, 2010; Basu ve ark., 2014). Torrefaksiyon işlemi sırasında biyokütlerdeki hemiselülozun büyük bir kısmı selülozun ise belirli bir kısmı parçalanır (Rousset ve ark., 2012). Torrefaksiyon işlemi süresince biyokütlerde dehidratasyon, deoksijenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonları meydana gelmektedir. Biyokütlenin lignoselülozik yapısındaki bu parçalanma onun öğütülebilirliği, reaktivitesi ve daha üniform bir yapı kazanmasını sağlar (Chen ve ark., 2012). Aynı zamanda O/C ve H/C oranının azalması nedeni ile enerji yoğunluğu artmakta ve bu işlem ile biyokütle daha az hidrofolik hale gelmektedir (Dudyński ve ark., 2015). Ayrıca

torrefaksiyon işlemi ile biyokütlerde daha az uçucu madde kaldığından dolayı yanma sırasında daha az duman salınabilir ve nem içeriği azaldığından dolayı daha kolay tutuşabilir (Ren ve ark., 2017). Biyokütlerin torrefaksiyonu ile elde edilen torrefiye biyokütle yanma işlemlerinin yanı sıra diğer ısıl işlemlerde de uygulanabilir. Torrefiye yakıtların birincil veya ikincil yakıt olarak (birlikte yanma sırasında) uygulanması literatürde şiddetle tavsiye edilmektedir (Kopczynski ve ark., 2017). Örneğin, Mun ve ark., (2016), torrefiye biyokütlerin yanmasını analizledikleri çalışmada kazan verimliliği üzerinde faydalı etkileri olduğunu birlikte yakma sırasında ham biyokütle kullanıldığında yakma verimliliğinin azaldığını belirtmişlerdir.

Peletleme işlemi fiziksel bir işlemidir. Bu ön işlemde biyokütle atıkları mekaniksel bir kuvvet uygulanarak sıkıştırılır ve üniform hacimli katı peletler üretilir (Chen ve ark., 2015a). Odun, pelet halinde yanma ve gazlaştırmayı içeren pek çok evsel ve endüstriyel uygulamalar için yüksek kalitede uygun bir besleme olarak göz önüne alınmaktadır. Odunun yoğunlaştırılmasının (pelet formda) amacı hacimsel enerji yoğunluğunu artırmak, kolay depolanma ve taşıma kolaylığı sağlamak, nem içeriğini azaltmak ve taşıma maliyetini düşürmektir (Li ve ark., 2012; Kumar ve ark., 2017).

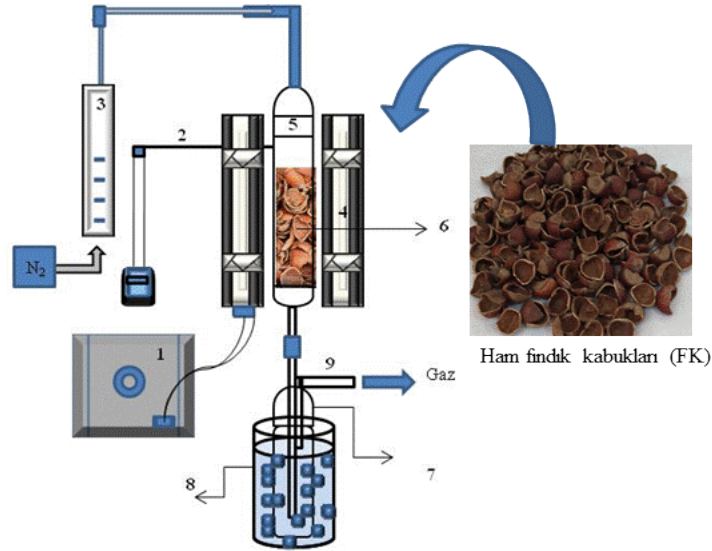
Fındık, Türkiye’de ticari durumu göz önüne alındığında önemli bir tarım bitkisidir. Türkiye dünyadaki toplam fındık üretiminin %75’lik kısmını oluşturan lider bir ülke durumundadır. 2019 verilerine göre yıllık fındık üretimi 776046 ton’dur (URL-1). Fındık kabuğu yüksek kalorifik değeri nedeni ile potansiyel bir enerji kaynağıdır. Fındık kabuğu genellikle üretim alanlarına yakın küçük yakma sistemlerinde ve evsel olarak ısınma amacı ile kullanılmaktadır. Fındık kabuğunun tek başına gazlaştırılması, yanması ve pirolizi ile ilgili çalışmaların (Haykiri-Acma and Yaman, 2007; Haykiri-Acma, 2006; Haykiri-Acma ve ark., 2013) yanı sıra fındık kabuğunun linyit ile birlikte pirolizi (Haykiri-Acma ve Yaman, 2008) ve farklı Türk linyitleri ile fındık kabuğunun birlikte yakılmasının incelendiği (Kulah, 2010; Yilgin ve ark., 2021a) çalışmalar mevcuttur. Fındık kabuğunun torrefaksiyonu ile ilgili çalışmalarda bulunmaktadır (Bilgic ve ark., 2016; Haykiri-Acma ve ark., 2017). Torrefiye biyokütlerin yanma davranışının tutuşma süresi, uçucu madde yanma süresi, karbon yanma süresi ve uçucu ve karbon yanma hızları yönünden sabit yatak yakma sisteminde ele alındığı çalışmalar sınırlıdır (Yılgin ve ark., 2019; Yilgin ve ark., 2021b). Bu nedenle bu çalışmada, fındık kabuğunun farklı sıcaklıklarda (hafif, orta ve şiddetli) torrefaksiyonu sonucu elde edilen torrefiye biyokütlerin yanma davranışı üzerine torrefaksiyon şiddetinin ve fırın başlangıç sıcaklığının etkisi incelendi. Türkiye enerjisinin linyite dayalı olması, Türk linyitlerinin genel olarak çevre üzerinde olumsuz etkileri ve Türkiye’deki biyokütle potansiyeli göz önüne alındığında biyokütle torrefaksiyon ön işleminin uygulanması ile elde edilen torrefiye katı ürünlerin yanma davranışlarının tek başına veya linyit ile birlikte incelenmesi gerektiği açıktır.

2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışma iki kısımda yürütüldü. Birinci kısımda çalışmada kullanılan fındık kabukları farklı sıcaklıkta 40 dk torrefaksiyon işlemine tabi tutuldu. İkinci kısımda ise ham ve torrefiye katı ürünler pelet haline getirildi ve farklı fırın başlangıç sıcaklığında sabit yatak yakma sisteminde yakılarak yanma davranışları incelendi.

2.1. Torrefaksiyon Deneyleri ve Pelet Hazırlama

Çalışmada kullanılan fındık kabukları (FK) Elazığ ilinde yerel bir firmadan temin edildi. Kuru olarak temin edilen fındık kabukları (Şekil 1) kullanılmadan önce bir hafta boyunca laboratuvar ortamında bekletildi.



Şekil 1. Torrefaksiyon Deney Düzeneği: 1, Transformatör; 2, termoçift; 3, rotometre; 4, fırın; 5, pyrex cam reaktör; 6, fındık kabukları; 7, sıvı ürün toplama kabı; 8, buz banyosu; 9, gaz çıkış borusu.

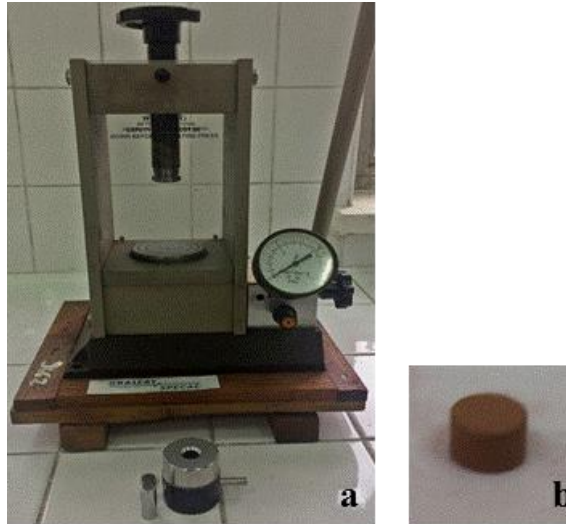
Torrefaksiyon işleminin uygulanma yöntemi daha önce yapılmış çalışmalara benzer olarak yürütüldü (Yılgin ve ark., 2019; Yılgin ve ark., 2021b). Torrefaksiyon deneyleri 60 mm iç çaplı, 155 mm dış çaplı ve 120 mm yüksekliğinde, içinden direnç telleri geçirilmiş refrakter malzeme bulunan silindirik kesitli dikey bir kamarada yürütüldü. Fırının üst kısmında 40 mm iç çaplı bir refrakter kapak bulunmaktadır. Fırın içerisine 35 mm çaplı 150 mm uzunluğunda pyrex bir reaktör yerleştirildi. Fırın değişik voltaj transformatörü ile ısıtıldı. Çalışma sıcaklığı fırının refrakter duvarı içerisinde açılmış olan küçük bir delikten geçirilen ve pyrex reaktör ile temas halinde bir termoçift (NiCr) ile takip edildi. Deney setine torrefaksiyon sırasında oluşan sıvı ürünün toplanması için buz

banyosuna yerleştirilmiş sıvı ürün toplama kabı eklendi. İnert ortam N₂ gazı ile sağlandı. Torrefaksiyon işleminin yapıldığı deney sistemi Şekil 1’de görülmektedir.

Torrefaksiyon işlemi düşük (200°C), orta (240 °C) ve şiddetli (280 °C) olmak üzere üç farklı sıcaklıkta yürütüldü. Torrefaksiyon işleminden elde edilen torrefiye fındık kabukları (TFK) 200, 240 ve 280 °C çalışma sıcaklıklarına göre sırasıyla TFK20, TFK24 ve TFK28 olarak ham fındık kabuğu ise FK olarak adlandırıldı.

Ham ve torrefiye fındık kabukları havanda dövülerek küçük parçalar haline getirildikten sonra Restch marka otomatik havanda öğütüldü. Örnekler daha sonra <100 mesh tane boyutunu elde etmek için Restch marka titreşimli elek sisteminde elendi. Örneklerin bu tane boyutu kısa analiz (proximate), elementsel analiz ve peletleme işleminde kullanıldı. Örneklerin kısa analizi (uçucu madde ve kül içerikleri) ASTM standartlarına göre tayin edildi. Ham kabuğun nem içeriği Mettler LJ16 nem tayin cihazı ile örneklerin elementsel analizleri LECO (CHNS-932) Elementel Analiz Cihazı ile üst ısı değerleri JULIUS Peters Berlin 11350 adyabatik kalorimetre cihazında belirlendi.

Örnekler Şekil 2’de görülen hidrolik preste pelet haline getirildi. Yaklaşık 1 g örnek pelet hazırlama kalıbının içerisine boşaltıldı ve hidrolik preste (Şekil 2a) 30 saniye süresince 5 ton basınç uygulanarak yaklaşık 13 mm çap ve 8-9 mm yükseklikte silindirik peletler (Şekil 2b) elde edildi. Hazırlanan peletler yakma deneylerinde kullanılmaya kadar plastik poşetlerde muhafaza edildi.



Şekil 2. Hidrolik pres(a) ve ham fındık kabuğu peleti(b)

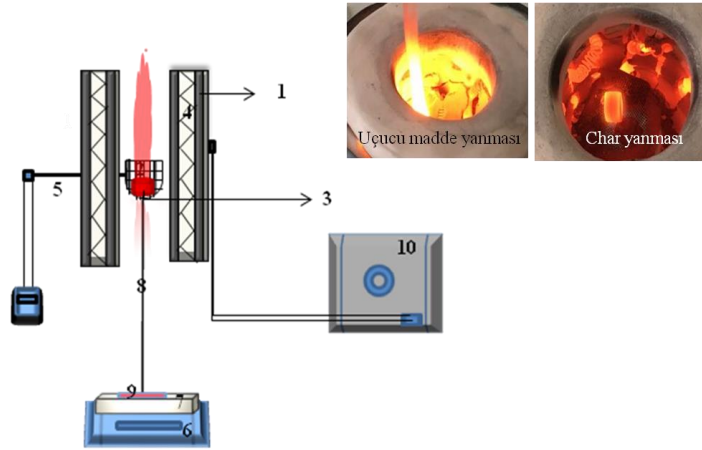
2.2. Yakma Sistemi ve ham ile torrefiye fındık kabuklarının yakılması

Pelet örneklerinin yanma davranışı 42 mm iç çaplı, 105 mm dış çaplı 120 mm uzunluğunda dikey fırın içerisinde gerçekleştirildi. Bu amaçla fırın içerisine 30 mm çapında paslanmaz çelikten

yapılmış elek sepet 250 mm uzunluğundaki çelik çubuğun ucuna takılmış olarak bir destek üzerine sabitlendi. Sepet ve destek yanma sırasındaki ağırlık değişimlerinin kaydedilmesi amacı ile terazi üzerine yerleştirildi. Çalışma sıcaklığı fırın içerisinde geçirilen ve elek sepet ile temas etmeyecek şekilde elek sepete yakın bir şekilde yerleştirilen termoçift (NiCr) ile takip edildi. Sabit yatak yakma sistemi Şekil 3’de görülmektedir.

Yakma deneylerinde ön ısıtılmış sabit yatak içindeki sepet içerisine ağırlığı bilinen pelet düşüldüğü anda kronometre çalıştırıldı. Sisteme yerleştirilmiş ayna yardımı ile alev görülme ve alev sönme zamanları tespit edildi. Uçucu madde ayrılma periyodunda ve karbon yanma periyodunda her 5 s’de bir peletin kütlesindeki değişim kamerayla kaydedildi.

Uçucu madde ve karbon yanma sırasındaki görüntü fotoğrafları da Şekil 3’e yerleştirilmiştir. Pelettteki akkorluk gözden kaybolduktan sonra elek sepet üzerindeki kül tartılarak atık madde miktarı belirlendi. FK ve TFK örneklerinin yanma davranışları fırın başlangıç sıcaklığının 550°C, 650 °C ve 750 °C olduğu sıcaklıklarda yürütüldü.



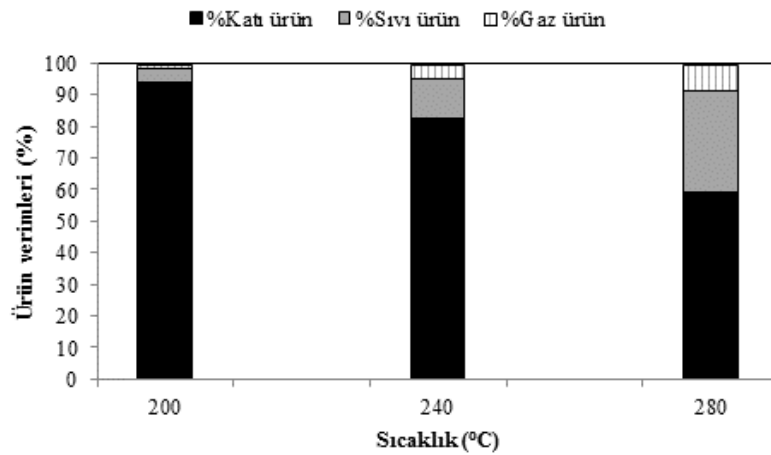
Şekil 3. Yakma sisteminin Deney Düzenegi: 1, Refrakter tuğla; 2, sepet; 3, pelet; 4, Direnç teli; 5, termoçift; 6, Terazi; 7, destek; 8, sepet çubuğu; 9, ayna; 10, transformator

3. Bulgular ve Tartışma

Fındık kabuğunun düşük (200 °C), orta (240 °C) ve şiddetli (280 °C) torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri üzerine sıcaklığın etkisi Şekil 4’de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi katı ürün verimi torrefaksiyon şiddetine bağlı olarak azalmıştır. Bu durum farklı torrefaksiyon sıcaklıklarında lignoselülozik yapıdaki hemiselüloz, selüloz ve ligninin parçalanma sıcaklık aralığı ile açıklanabilir. Odunun yapısını oluşturan hemiselülozun 225-325 °C, selülozun 305-375 °C ve ligninin ise 250-500 °C sıcaklık aralığında parçalandığı belirtilmiştir (Prins ve ark., 2006). Ligninin parçalanma sıcaklık aralığının hemiselüloz ve selüloza göre daha

geniş olduğu görülmektedir. Bu nedenle torrefaksiyon süresince kütle kaybı hemiselülozun uçucu bileşen kısmına bağlıdır. Literatürde fındık kabuğunun ekstraktif, holoselüloz, lignin ve α -selüloz oranları kuru temel üzerinden sırasıyla %6,2; %38,6; %51,5 ve %22,9 olarak belirtilmiş ve yaklaşık 600 K sıcaklık bölgesine kadar uçucu bileşen çıkışının hızlı olduğu daha sonra uçucu bileşen çıkışının yavaşladığı vurgulanmıştır (Haykiri- Acma ve Yaman, 2007). Fındık kabuğunun lignin içeriğinin %50'nin üzerinde olması lignince zengin bir biyokütle olduğunu ve şiddetli torrefaksiyon işlemi (280 °C) katı ürün veriminin yaklaşık %55-%60 arasında olması torrefaksiyon üründe büyük oranda lignin kaldığını gösterebilir.

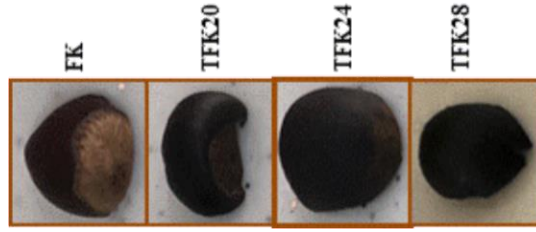
Sıvı ürün veriminin ise torrefaksiyon şiddeti ile arttığı ve şiddetli torrefaksiyon işlemi %32,21'e ulaştığı Şekil 4'de görülmektedir. İşlem sıcaklığındaki artış ile sıvı ürün veriminin arttığı literatürde vurgulanmıştır. Sıvı ürün biyokütlenin hemiselülozundan kaynaklanmaktadır ve su, organikler ve yağlardan oluşmaktadır. Söğüt ve karaçam odunlarının torrefaksiyonundan elde edilen sıvı ürün bileşiminde asetik asit, su, metanol, formik asit, laktik asit, furfural, hidroksil aseton ve eser miktarda fenol olduğu belirtilmiştir (Prins ve ark., 2006). Bambunun 250- 350 °C'de 60 dk torrefaksiyon sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki su içeriğinin %56-%45 olduğu sıvı üründeki su miktarının işlem sıcaklığındaki artış ile azaldığı ve su içeren sıvı ürünün üst ısı değerinin 8,9 MJ/kg ve 12,7 MJ/kg olduğu belirtilmiştir. Sıvı ürünün üst ısı değerleri tipik piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünün üst ısı değerinin (17MJ/kg) çok altındadır. Suyun giderilmesi ile yoğunlaştırılabilen sıvı ürünün üst ısı değerinin 22,4 MJ/kg'dan 24,8 MJ/kg ulaştığı belirlenmiştir (Chen ve ark., 2015b). Bu durum sıvı üründen suyun giderilmesinin önemli bir işlem olduğunu göstermektedir. Farktan belirlenen gaz ürün veriminin de sıvı ürün gibi işlem sıcaklığındaki artış ile arttığı Şekil 4'de görülmektedir.



Şekil 4. Fındık kabuğunun farklı sıcaklıklarda torrefaksiyonu sonucu elde edilen ürün verimlerinin değişimi

FK'nın torrefaksiyon şiddeti ile renk değişimi Şekil 5'de görülmektedir. Şiddetli torrefaksiyonda renk değişimi ve parçacık boyutundaki küçülme belirgindir. Torrefaksiyon

şiddetinin biyokütlenin renk değişimi üzerindeki etkisi literatürde belirtilmiştir (Yılgin ve ark., 2019; Yilgin ve ark., 2021b).



Şekil 5. Fındık kabuğu ve torrefiye fındık kabuklarındaki renk değişimi

Fındık kabuğu ve torrefiye fındık kabuklarının kısa analiz sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Torrefiye katıların uçucu madde içeriği genel olarak işlem şiddeti ile beklenildiği gibi azalmıştır. Ancak hafif torrefaksiyon işleminde 40 dk. işlem sonrasında yapıdan nemin tamamen uzaklaşmadığı görülmektedir. Torrefiye katıların uçucu madde miktarındaki azalmada işlem sıcaklığının etkili olduğunu göstermektedir. Literatürde de benzer sonuçlar mevcuttur (Yılgin ve ark., 2019; Yu ve ark., 2019). Torrefiye ürünlerde nem ve hafif uçucu maddenin salınmasıyla sabit karbon içeriği artmıştır. Torrefiye biyokütlenin uçucu madde ve sabit karbon içeriğindeki değişimin sırasıyla %40-85 ve %13-45 olduğu belirtilmiştir (Chen ve ark., 2015a). Fındık kabuğunun torrefaksiyon işleminde sabit karbon oranındaki artış odunun torrefaksiyondan düşüktür.

Ham ve torrefiye katıların H/C ve O/C oranları Tablo 1’de verilmiştir. FK’nın H/C (1,53) oranı orta ve şiddetli torrefaksiyonda belirgin olarak azalmış ve FK’dan daha düşük değere ulaşmıştır. Bu durum torrefaksiyon sırasında dekarboksilasyon, dehidrojenasyon ve deoksijenasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. TFK24 ve TFK28 ürünündeki karbon içeriğindeki belirgin artış ve H/C oranındaki belirgin azalma torrefaksiyon süresince karbonizasyon reaksiyonunun baskın olduğunu gösterebilir (Arshanitsa ve ark., 2016). Torrefaksiyon şiddeti ile oksijen içeriğindeki belirgin azalma oksijenin başlıca CO₂, CO ve H₂O şeklinde uzaklaştığını göstermektedir (Yu ve ark., 2019).

Torrefaksiyon sıcaklığı ile üst ısı değeri ve enerji verimindeki değişim Tablo 1’de verilmiştir. Örneklerin deneysel olarak belirlenen üst ısı değerlerinin yanında literatürde sabit karbon (SK) ve uçucu madde (UM) miktarının göz önüne alındığı (1) nolu eşitlikten de hesaplandı (García ve ark., 2014). Enerji verimi ise (2) nolu eşitlikten belirlendi (Chen ve ark., 2015b). Teorik olarak belirlenen değerler Tablo 1’de parantez içerisinde verilmiştir.

$$\dot{U}ID = (0,3543) * SK + (0,1708) * UM \left(\frac{MJ}{kg} \right) \quad (1)$$

$$\% \text{ Enerji verimi} = \left(\frac{\dot{U}ID_{TFK}}{\dot{U}ID_{FK}} \right) * \% \text{ Katı ürün verimi} \quad (2)$$

Tablo 1. Fındık kabuğu ve torrefiye fındık kabuklarının kısa ve elementel analiz sonuçları

Örnek	%Nem	%Uçucu bileşen			%Kül	%Sabit karbon*	ÜİD (MJ/kg)	Enerji verimi (%)
FK	7,34	71,06			0,92	20,68	18,86(19,46)	100(100)
TFK20	-	72,14			1,20	26,66	19,91(21,77)	99,6(105,5)
TFK24	-	70,07			1,16	28,77	23,33(22,16)	102,5(94,3)
TFK28	-	51,53			1,50	46,97	27,38(25,44)	86,4(77,8)
Örnek	%C	%H	%N	%O*	Atomik H/C oranı	Atomik O/C oranı		
FK	47,84	6,11	0,66	45,39	1,53	0,71		
TFK20	50,04	5,93	0,36	45,67	1,42	0,65		
TFK24	53,72	5,61	0,36	40,28	1,25	0,56		
TFK28	54,24	5,03	0,29	40,44	1,11	0,56		

(*:farktan belirlendi.)

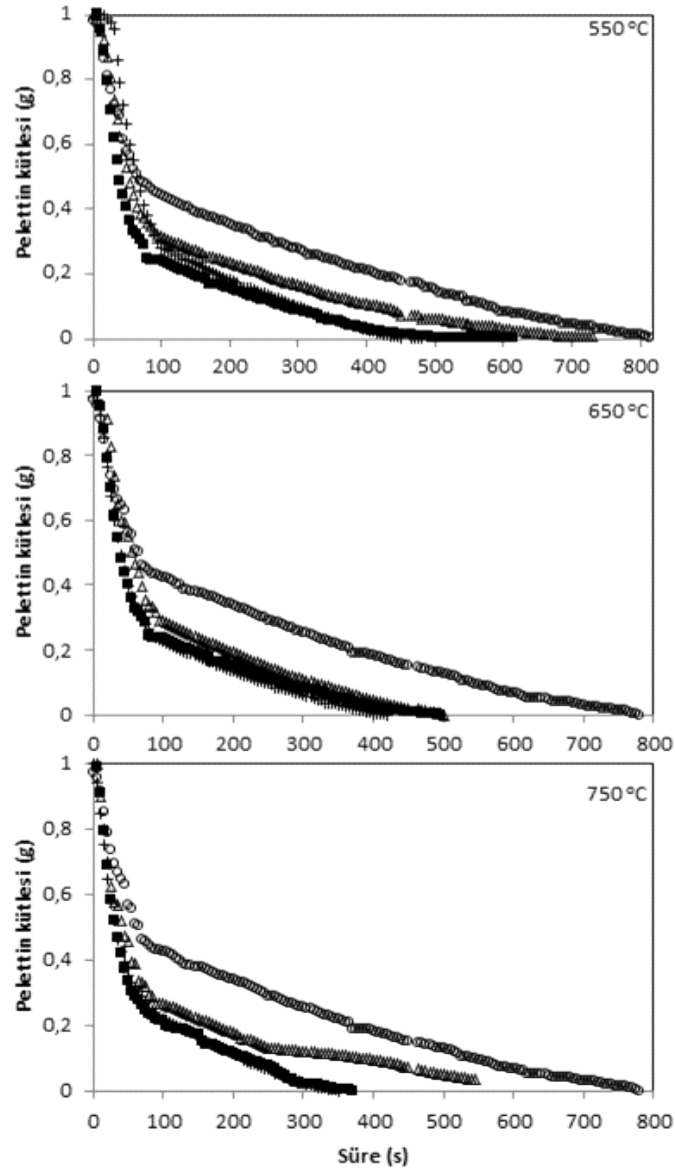
Tablo 1’de teorik ve deneysel olarak belirlenen üst ısı değerleri arasındaki fark düşüktür. Kömür, ham biyokütle ve torrefiye biyokütlenin üst ısı değerlerinin sırasıyla 25-35 MJ/kg, 15-20 MJ/kg ve 16-29 MJ/kg aralığında değiştiği belirtilmiştir (Chen ve ark., 2015a). Fındık kabuğunun şiddetli torrefaksiyonu ile elde edilen katı ürünün kömürün alt sınır değeri 25MJ/kg değerine ulaştığı görülmektedir. Enerji verimindeki değişimin şiddetli torrefaksiyonda belirgin olması hafif ve orta torrefaksiyon işlemlerinde enerji veriminin bu biyokütle için sıcaklığa duyarsız olduğunu gösterebilir. Bu durum fındık kabuğunun lignin içeriğinin yüksek olmasından kaynaklanabilir. Literatürde odun türü biyokütlerde hafif ve orta torrefaksiyonun enerji değişiminde etkili olduğu bilinmektedir (Yilgin ve ark., 2019; Yilgin ve ark., 2021).

FK ve TFK örneklerinden hazırlanan peletlerin 550, 650 ve 750 °C fırın başlangıç sıcaklıklarındaki zamanla kütledeki değişimler Şekil 6’da görülmektedir. Tüm yanma eğrileri uçucu bileşenler ve karbon yanma süreleri ile ilişkili olarak kolayca ayırt edilebilir iki bölgeye sahiptir. Ham, TFK20 ve TFK24 ile karşılaştırıldığında TFK28 örneğine ait eğride uçucu madde yanma bölgesi kısa ve karbon yanma bölgesi uzundur.

FK, TFK20, TFK24 ve TFK28 örneklerinin 550, 650 ve 750 °C fırın başlangıç sıcaklıklarında elde edilen tutuşma süresi, uçucu madde ve karbon yanma süreleri ile Şekil 6’daki eğrilerin eğimi ve (3) nolu denklemden (Yilgin ve Pehlivan, 2009) hesaplanan uçucu madde ve karbon yanma hızlarına ait sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir. Denklemden W_0 örneğin uçucu madde veya sabit karbon miktarını temsil etmektedir. Uçucu madde yanma süresi, alevin görüldüğü zaman ile alevin gözden kaybolduğu süre arasındaki farktan, karbon yanma süresi ise akkorluğun gözden kaybolduğu süre ile alevin gözden kaybolduğu süre arasındaki farktan belirlendi.

$$R = \left(\frac{1}{W_0} \right) \left(\frac{dW}{dt} \right) \quad (3)$$

FK ve TFK örneklerinin tutuşma süreleri karşılaştırıldığında torrefaksiyon şiddeti ile tutuşma süresinin 550 ve 650 °C fırın başlangıç sıcaklığında kısaldığı 750 °C’de ise uzadığı görülmektedir. Tablo 1’de görüldüğü gibi FK’dan nemin tamamen uzaklaşması ancak orta torrefaksiyon işlemi sırasında meydana gelmiştir. Bu nedenle orta ve şiddetli torrefaksiyonda tutuşma süresinin kısalması beklenebilir. FK ile karşılaştırıldığında düşük fırın başlangıç sıcaklığında TFK20 ve TFK24 örneklerinin tutuşma sürelerindeki belirgin kısalma nemin büyük oranda yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde torrefaksiyon ön işlemi ile yapıdan nemin uzaklaşması sonucu torrefiye biyokütlenin tutuşmasının daha kolay olduğu (Ren ve ark., 2017; Yılgin ve ark., 2021b) ve tutuşma süreleri üzerine uçucu maddenin etkisi rapor edilmiştir (Valix ve ark., 2017). Uçucu bileşenler şiddetli torrefaksiyon işlemi (280 °C) sırasında FK’dan büyük oranda uzaklaşmış olmasına rağmen her üç fırın başlangıç sıcaklığında da pelet etrafında yanabilen uçucu bileşen konsantrasyonuna daha kısa sürede ulaşmış olması dikkat çekicidir. Literatürde kayın ağacı odun tozundan hazırlanan peletlerin 220, 260 ve 300 °C’de torrefaksiyonundan sonra elde edilen torrefiye peletlerin yanma davranışının incelendiği çalışmada torrefaksiyon şiddeti ile uçucu bileşen kaybından dolayı tutuşma süresinin daha uzun olduğu vurgulanmaktadır (Yılgin ve ark., 2019). Torrefiye fındık kabuklarında ise uçucu bileşenlerin tutuşma süresi üzerindeki etkisi 750 °C fırın başlangıç sıcaklığında görülmektedir. Bu durum yakma işleminde kullanılan biyokütlenin başlıca bileşenlerine, torrefaksiyon işlem sıcaklığına ve fırın başlangıç sıcaklığına bağlı olduğunu gösterebilir.



Şekil 7. Ham ve torrefiye fındık kabuklarının 550, 650 ve 750 °C fırın başlangıç sıcaklıklarında yanma sırasında zamanla kaydedilen pelet kütlesindeki değişim (+: FK, ■:TFK20, Δ: TFK24, o:TFK28)

Tablo 2’de torrefaksiyon şiddeti ile uçucu madde yanma sürelerinde düzenli bir değişim olmadığı ve 650 °C fırın başlangıç sıcaklığında arttığı görülmektedir. Literatürde biyokütleden uçucu bileşenlerin salınımının yaklaşık 300 °C’de meydana geldiği linyitte ise bu sıcaklığın daha yüksek olduğu (450-500 °C) belirtilmektedir (Kulah, 2010). Düşük fırın başlangıç sıcaklığında (550 °C) uçucu madde yanma süresinin diğer fırın başlangıç sıcaklıklarına göre düşük olması lignin içeriği yüksek fındık kabuğunun torrefaksiyon işlemi ile lignin içeriğinin torrefiye katlarında artmasından kaynaklanabilir. Ligninin parçalanma sıcaklığının 220-500 °C (Prins ve ark., 2006) gibi geniş bir sıcaklık aralığında olması ve düşük fırın başlangıç sıcaklığına yakın olması nedeni ile uçucu bileşenin 650 °C fırın başlangıç sıcaklığında yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. Yüksek fırın başlangıç sıcaklığında bu sürenin kısılması da bu durumu doğrulamaktadır. Uçucu madde yanma hızı genel olarak bütün örneklerde fırın başlangıç sıcaklığı ile artış göstermiştir. Uçucu

madde yanma süresi ile uçucu madde yanma hızı arasında ilişki olmadığı söylenebilir. Bu durum yanma işlemi sırasında alev görülmeden öncede uçucu bileşen çıkışı olmasından kaynaklanmaktadır (Yilgin ve Pehlivan, 2009). Tablo 2’de uçucu madde yanma hızlarına ait regrasyon katsayıları her üç fırın başlangıç sıcaklığı ile doğrusal uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

Tablo 2. Fındık kabuğu, torrefiye fındık kabuklarının fırın başlangıç sıcaklığındaki yanma sonuçları

Örnek	Sıcaklık (°C)	Tutuşma süresi (s)	Uçucu madde yanma süresi (s)	Rv.10 ² (s ⁻¹)	R ²	Karbon yanma süresi (s)	Rc.10 ³ (s ⁻¹)	R ²	%Atık
FK	550	27	69	1,33	0,96	476	2,82	0,95	2,45
TFK20		23	67	1,30	0,97	531	1,91	0,96	1,70
TFK24		12	67	1,30	0,98	650	2,00	0,95	1,00
TFK28		12	63	1,38	0,97	898	1,08	0,95	1,00
FK	650	8	72	1,55	0,96	370	2,83	0,98	2,35
TFK20		9	66	1,54	0,95	452	2,27	0,96	1,00
TFK24		7	71	1,35	0,96	517	2,04	0,95	1,20
TFK28		5	71	1,40	0,97	784	1,30	0,97	1,90
FK	750	2	70	1,57	0,91	307	3,30	0,97	1,35
TFK20		4	61	1,67	0,94	394	2,58	0,92	3,50
TFK24		3	66	1,62	0,95	473	2,70	0,95	1,40
TFK28		4	62	1,70	0,97	675	1,57	0,96	2,00

Peletin yanması sırasında akkorluğun gözden kaybolduğu süre ile alevin gözden kaybolduğu süre arasındaki farkı belirten karbon yanma süresi torrefaksiyon şiddetiyle artmakta ve fırın başlangıç sıcaklığındaki artış ile kısalmaktadır. Tablo 1’de görüldüğü gibi torrefaksiyon işlemi sırasında uçucu madde salınımı nedeni ile sabit karbon içeriğindeki artıştan dolayı karbon yanma süresi uzamaktadır. Sabit karbon içeriğindeki en belirgin artışın TFK28 olması nedeni ile bu örneğe ait karbon yanma süresi diğer ham ve torrefiye örneklerden oldukça yüksektir. Karbon yanma hızı fırın başlangıç sıcaklığı ile artış gösterirken torrefaksiyon şiddeti ile azalmıştır. Karbon yanma süresi ile karbon yanma hızı arasında ilişki olduğu ve karbon yanma hızlarına ait regrasyon katsayılarının da her üç fırın başlangıç sıcaklığı ile doğrusal uyum içerisinde olduğu Tablo 2’de görülmektedir.

Tablo 2’de atık olarak belirtilen kısım yakma işlemi sonrası kül ve yanmamış karbonu ifade etmektedir. Ham fındık kabuğunda geriye kalan atık miktarının Tablo 1’de verilen kül miktarından yüksek olması bir miktar karbonun yanmadığını göstermektedir. Ham ve torrefiye kabuklarda yanmamış karbon miktarı, fırın başlangıç sıcaklığının 750 °C olduğu yakma sıcaklığında olduğu görülmektedir.

4. Sonuçlar

Fındık kabuğunun torrefaksiyonu üzerine işlem sıcaklığının etkisi ve torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünün farklı fırın başlangıç sıcaklıklarında yanma davranışı ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Torrefiye katıların uçucu madde içeriğinde azalma ve sabit karbon içeriğinde artışın torrefaksiyon şiddetine bağlı olduğu görüldü.
- Torrefaksiyon şiddeti ile yapıdan oksijenin giderilmesi ve karbon içeriğindeki artışa bağlı olarak st ısı değerinde artış tespit edildi.
- Fırın başlangıç sıcaklığının düşük olduğu sıcaklıklarda yapıdaki nemin tutuşma süresi üzerinde etkili olduğu fırın başlangıç sıcaklığındaki artışı ile hızlı buharlaşma ve uçucu madde çıkışı nedeni ile azaldığı belirlendi.
- Torrefiye örneklerde uçucu madde yanma süresinin fırın başlangıç sıcaklığı ile düzenli değişmediği ancak karbon yanma süresinin fırın sıcaklığı ile kısaldığı görüldü.
- Uçucu madde yanma süresi ile uçucu madde yanma hızı arasında ilişki olmadığı buna karşın karbon yanma süresi ile bu periyoda ait yanma hızı arasında ilişki kurulabileceği sonucuna varıldı.

Teşekkür

Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından Proje No: MF.19.16 kapsamında bu çalışmaya verdikleri destek için teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

ıkar atışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar atışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., and Levin, D. B., (2011). Biomass Pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, 29, 675-685.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.005>
- Arias Rozada, B., Pevida García, C., Feroso Domínguez, J., González Plaza, M., Rubiera González, F., and Pis Martínez, J. J., (2008). Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Processing Technology*, 89, 169-175.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.09.002>
- Arshanitsa, A., Akishin, Y., Zile, E., Dizhbite, T., Solodovnik, V., and Telysheva, G. (2016). Microwave treatment combined with conventional heating of plant biomass pellets in a rotated reactor as a high rate process for solid biofuel manufacture. *Renewable Energy*, 91, 386-396.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.01.080>
- Basu, P., Sadhukhan, A. K., Gupta, P., Rao, S., Dhungana, A., and Acharya, B., (2014). An experimental and theoretical investigation on torrefaction of a large wet wood particle. *Bioresource technology*, 159, 215-222.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.105>
- Bilgic, E., Yaman, S., Haykiri-Acma, H., and Kucukbayrak, S., (2016). Is torrefaction of polysaccharides-rich biomass equivalent to carbonization of lignin-rich biomass?. *Bioresource technology*, 200, 201-207.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.032>
- Chen, W. H., and Kuo, P. C., (2010). A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy*, 35, 2580-2586.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.054>
- Chen, W. H., Ye, S. C., and Sheen, H. K. (2012). Hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse via wet torrefaction in association with microwave heating. *Bioresource technology*, 118, 195-203.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.101>
- Chen, W. H., Peng, J., and Bi, X. T., (2015a). A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 847-866.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>
- Chen W.H., Liu, S.H., Juang, T.T., Tsai, C.M., Zhuang, Y.Q., (2015b). Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction. *Applied Energy*, 160, 829-835.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.022>
- Dudyński, M., van Dyk, J. C., Kwiatkowski, K., and Sosnowska, M., (2015). Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation. *Fuel processing technology*, 131, 203-212.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.018>
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., Bueno, J.L. (2014). Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. *Fuel*, 117, 1139-1147. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.049>
- Haykiri-Acma, H., (2006). The role of particle size in the non-isothermal pyrolysis of hazelnut shell. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 75, 211-216.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.06.002>
- Haykiri-Acma, H., and Yaman, S., (2007). Synergy in devolatilization characteristics of lignite and hazelnut shell during co-pyrolysis. *Fuel*, 86, 373-380.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.005>
- Haykiri-Acma, H., and Yaman, S., (2008). Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: a Turkish case study. *Waste Management*, 28, 2077-2084.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.08.028>
- Haykiri-Acma, H., Baykan, A., Yaman, S., and Kucukbayrak, S., (2013). Effects of fragmentation and particle size on the fuel properties of hazelnut shells. *Fuel*, 112, 326-330.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.051>
- Haykiri-Acma, H., Yaman, S., and Kucukbayrak, S., (2017). Effects of torrefaction on lignin-rich biomass (hazelnut shell): Structural variations. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 9, 063102.
<https://doi.org/10.1063/1.4997824>
- Kopczyński, M., Lasek, J. A., Iluk, A., and Zuwała, J., (2017). The co-combustion of hard coal with raw and torrefied biomasses (willow (*Salix viminalis*), olive oil residue and waste wood from furniture manufacturing). *Energy*, 140, 1316-1325.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.036>

- Kulah, G., (2010). Validation of a FBC model for co-firing of hazelnut shell with lignite against experimental data, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 34, 646–655.
<https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2009.12.006>
- Kumar, L., Koukoulas, A. A., Mani, S., and Satyavolu, J., (2017). Integrating torrefaction in the wood pellet industry: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 31, 37-54.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02803>
- Li, H., Liu, X., Legros, R., Bi, X. T., Lim, C. J., and Sokhansanj, S., (2012). Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets. *Applied Energy*, 93, 680-685.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.01.002>
- Mun, T. Y., Tumsa, T. Z., Lee, U., & Yang, W. (2016). Performance evaluation of co-firing various kinds of biomass with low rank coals in a 500 MWe coal-fired power plant. *Energy*, 115, 954-962.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.09.060>
- Prins, M.J., Ptasiński, K.J., and Janssen, F.J.J.G., (2006). Torrefaction of Wood Part 1. Weight Loss Kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77, 28-34.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.01.002>
- Ren, X., Sun, R., Meng, X., Vorobiev, N., Schiemann, M., and Leventis, Y. A., (2017). Carbon, sulfur and nitrogen oxide emissions from combustion of pulverized raw and torrefied biomass. *Fuel*, 188, 310-323.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.017>
- Rokni, E., Ren, X., Panahi, A., and Leventis, Y. A., (2018). Emissions of SO₂, NO_x, CO₂, and HCl from Co-firing of coals with raw and torrefied biomass fuels. *Fuel*, 211, 363-374.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.049>
- Rousset, P., Macedo, L., Commandré, J. M., and Moreira, A., (2012). 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.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.009>
- Sami, M., Annamalai, K., and Wooldridge, M., (2001). Co-firing of coal and biomass fuel blends. *Progress in energy and combustion science*, 27, 171-214.
[https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00020-4](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00020-4)
- Uslu, A., Faaij, A. P., and Bergman, P. C., (2008). Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation. *Energy*, 33, 1206-1223.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.03.007>
- Valix, M., Katyal, S., and Cheung, W.H., (2017). Combustion of thermochemically torrefied sugar cane bagasse. *Bioresource Technology*, 223, 202–209.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.053>
- Yaman, S., (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy conversion and management*, 45, 651-671.
[https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8)
- Yilgin, M., Duranay, N., and Pehlivan, D., (2019). Torrefaction and combustion behaviour of beech wood pellets. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138, 819-826.
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08250-4>
- Yilgin, M., and Pehlivan, D., (2009). Volatiles and Char Combustion Rates of Demineralised Lignite and Wood Blends, *Applied Energy*, 86, 1179-1186.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.11.002>
- Yilgin, M., Yildirim, S., and Pehlivan, D., (2021a). Combustion of hazelnut shell-lignite blends in poly-particulate beds. *Biomass Conversion and Biorefinery*, **Basımda**.
<https://doi.org/10.1007/s13399-021-01572-0>
- Yilgin, M., Hoş, B., and Pehlivan, D., (2021b). Combustion of torrefied pellets of furniture work dusts as blends with lignite. *Journal of Energy Resources Technology*, 143, 102301.
<https://doi.org/10.1115/1.4049272>
- Yu, S., Park, J., Kim, M., Kim, H., Ryu, C., Lee, Y., and Jeong, Y. G., (2019). Improving energy density and grindability of wood pellets by dry torrefaction. *Energy & Fuels*, 33, 8632-8639.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01086>
- URL-1- <https://www.tarimorman.gov.tr/> (13.04.2020)