

Üzüm Posasının Karbonizasyon Davranışının İncelenmesi

Feride Naime Türk¹

¹Çankırı Karatekin Üniversitesi, Merkez Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Çankırı, Türkiye

Makale Tarihi

Gönderim: 14 Temmuz 2023

Kabul: 13 Şubat 2024

Yayın: 25 Haziran 2024

Araştırma Makalesi

Öz – Bu çalışmada üzüm posası hem inert hem de oksijenli atmosferlerde karbonizasyon davranışının incelenmesi amaçlanmıştır. Herhangi bir biyokütlenin torrefaksiyon koşullarında oluşuracağı ürünlerin miktarı, öncelikle biyokütlenin temel bileşenlerine bağlıdır. Çünkü temel bileşenlerin yapısal farklılıkları termal davranışlarının da farklı olmasına neden olmaktadır. Bu yüzden meydana gelen değişimlerin ve ortaya çıkan ürünlerin anlaşılması açısından şüphesiz oldukça önemlidir. Lignoselülozik maddelerin yapısında yaklaşık olarak %80 uçucu bileşen ve %20 sabit karbon bulundu. Karbonizasyon prosesi boyunca biyokütlenin elementel oksijen oranı sıcaklıkla önemli oranda azaldı. 200-350°C aralığında uçucu bileşenlerin bir kısmı biyokütleden ayrıldı ve böylece biyokütlenin yapısı daha sert ve kırılabilir bir hale geldi. Büyük oranda hemiselülozların bozunması ve daha az oranda selüloz moleküllerinin bozunması suretiyle orijinal biyokütlenin fiber yapısı parçalandı. Bu durum biyokütle yapısının daha kırılabilir bir hale gelmesine ve daha kolay öğütülmesine yardımcı olmaktadır. Uçucu bileşenler uzaklaştırıldıktan sonra biyokütlenin elementel oksijen oranı azaldı ve buna bağlı olarak ısı değeri kademeli olarak 19 MJ. kg⁻¹ den 21- 23 MJ. kg⁻¹ değerine yükseldi.

Anahtar Kelimeler – Karbonizasyon, torrefikasyon, kapalı sistem, ürün verimi, üzüm posası

Investigation of Carbonization Behavior of Grape Pulp

¹Central Research Laboratory Application and Research Center, Çankırı Karatekin University, Çankırı, Türkiye

Abstract – In this study, it was aimed to examine the carbonization behavior of grape pulp in both inert and oxygenated atmospheres. The number of products that any biomass will form under torrefaction conditions depending primarily on the basic components of the biomass because the structural differences of the basic components cause their thermal behavior to be different. Therefore, it is undoubtedly important to understand the changes that occur and the resulting products. Approximately 80% volatile components and 20% fixed carbon were found in the structure of lignocellulosic materials. During the carbonization process, the elemental oxygen content of the biomass decreased significantly with temperature. In the range of 200-350°C, some of the volatile components separated from the biomass and thus the structure of the biomass became harder and more brittle. The fiber structure of the original biomass was broken down, largely by degradation of hemicelluloses and to a lesser extent by degradation of cellulose molecules. This helps the biomass structure become more fragile and grind more easily. After the volatile components were removed, the elemental oxygen content of the biomass decreased and accordingly the heat value gradually increased to 19 MJ. 21- 23 MJ from kg⁻¹. increased to kg⁻¹ values.

Keywords – Carbonization, torrefaction, closed system, product yield, grape pulp

1. Giriş

Dünya üzerindeki hızlı sanayileşme ve yaşam düzeyinin yükselmesi gibi çeşitli etkenler, günümüzde fosil yakıt kaynaklı enerji tüketimini artırmıştır. Bu durum, önemli oranlarda çevre ve hava kirliliğine yol açmıştır.

¹feridenaimeturk@karatekin.edu.tr (Corresponding Author)

Yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemli türlerinden biri olarak görülen biyokütle enerji kaynakları, kaynağa yönelik üretim teknolojilerinin iyi bilinmesi, çevre ile dostu olması, sürdürülebilir enerji üretimini, çevre yönetimini sağlaması ve kalkınmayı hedefleyen özellikleri ile tüm dünyada geniş bir uygulama alanı bulabilmiştir.

Biyokütle kullanışlı ve kolay sağlanabilen yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütle doğrudan yanma ile enerji üretiminde kullanılabilir. Ayrıca, çeşitli dönüşüm süreçleri uygulanarak, fosil yakıtların yerine kullanılabilen ekonomik olarak değerli katı, sıvı ve gaz yakıtlara da dönüştürülebilir. Isıl dönüşüm ile üretilen bu birincil ürünler genellikle hammaddeden daha çok kullanım alanına sahiptirler. Birincil ürünlerden daha sonra, hidrokarbon yakıtlar, güç, kimyasal maddeler gibi ikincil ürünler de elde edilebilir [1,2]. Katı biyokütellere uygulanan birbirinden farklı ön işlemlerden birisi de karbonizasyon işlemidir. Karbonizasyon terimi, oksijensiz ortamda ılımlı piroliz anlamında kullanılmaktadır. Ham biyokütellerin 200-300°C aralığında inert gaz atmosferinde termal bozundurma amacıyla gerçekleştirilen bir ön işlemdir. Karbonizasyon esnasında, uçucu bazı organik maddelerin uzaklaştırılması ve reaktif hemiselüloz fraksiyonunun bozunması sağlanabilmektedir. Bu proses sayesinde farklı sıcaklıklarda bozunabilen bileşenlerden farklı yakıtlar elde edilebilme şansı doğacaktır [3].

Ham biyoküteller, bünyesinde hemiselüloz, selüloz ve lignin gibi bileşenleri bulundurur. Bu nedenle bu bileşenlerin termal bozunma özellikleri karbonizasyon performansını belirlemede önemli rol oynar. Ayrıca, karbonizasyon koşulları ham biokütlenin özelliklerine, uygulanan tekniğe, enerji yoğunluğu, öğütülebilirlik, peletlenebilirlik, nem oranı ve net ısı değeri gibi özelliklerden hangilerinin iyileştirilmek istendiğine bağlıdır. Günümüzde biyokütellerin enerjilerinden yararlanmak amacıyla geliştirilmiş birçok karbonizasyon teknolojisi vardır. Karbonizasyon teknolojisine verilen önem son 5 yılda giderek artmıştır. Bu artış, biyokütellerin özellikle ısı değerleri, yığın enerji yoğunluğu ve hidrofobluk yönünden kömüre benzer bir ürün elde edilmesinden kaynaklanmaktadır. Karbonizasyona uğratılmak suretiyle kavrulmuş ve enerji yoğunluğu artırılmış biyokütellerin en olası kullanım yerleri; kömür ile biyokütlenin birlikte yakıldığı pulverize kömür enerji santralleri, kireç ocakları, çelik endüstrisi, küçük ve orta ölçekte çalışan biyokütle pelet yakıcıları ve sentez gazı üretimi olarak ifade edilebilmektedir [4].

Üzüm dünyada en çok üretilen ürünlerden biridir. Bu nedenle de çok miktarda üzüm posasının elde edilmesi mümkündür. Sonuç olarak üzüm, hatırı sayılır bir önem arz etmektedir. Ancak üzüm posası işlenmesi ve yeniden kullanılması hakkında yalnızca birkaç çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda ise genellikle inert gaz atmosferinde deney gerçekleştirilmiş, oksijen ile işlem uygulaması çok az denenmiştir [5]. Üzüm posası ile yapılan bir karbonizasyon çalışmasında; çalışma koşulları 250°C-300°C ve 1 saat azot, karbondioksit ve hava karışımından oluşan süpürücü gaz karışımı olarak belirlenmiştir. Çalışmada ürün verimi ile katı ürün karakteristiği incelenmiştir. Yüksek sıcaklık kullanıldığında, süpürücü gazın niteliği önemli olmaksızın katı ürün özelliklerinin kömüre yaklaştığı gözlemlenmiştir. Ayrıca yüksek karbonizasyon sıcaklığı ve inert süpürücü gaz atmosferinde işlem görmüş örneğin tutuşma noktasının da yükseldiği görülmüştür. Taşıma ve depolama koşulları göz önüne alındığında ise, karbondioksitin azottan daha kullanışlı olduğu anlaşılmıştır [6]. Başka bir çalışmada, üzüm posası karbonizasyonu ve ham örneğin piroliz koşulları ile karşılaştırılmıştır. Sonuçta, karbonizasyona uğratılmış örnek, saf örneğe kıyasla kömüre daha fazla benzeyen ısı özellikleri göstermiştir. Ayrıca karbonizasyon sıvı ürününün, furan ve fenoller gibi yüksek miktarda kimyasal içerdiği belirlenmiştir. Katı ürünün fenolitik yağları ham örneğin piroliz katı ürününden daha yüksek miktarda hidrokarbon, fenoller içerirken düşük miktarda organik asit içerir. Bununla birlikte fenolitik yağların özellikleri karbonizasyon sıcaklıklarına bağlı olarak da değişmektedir. Yüksek verim ve sıvı ürün kalitesi bakımından en uygun karbonizasyon koşulları 275°C ve 30 dakika olarak belirlenmiştir. Sonuçta karbonizasyon ön işlemi

ardından yapılan piroliz çalışmasında yüksek kaliteli sıvı ürün elde edilebileceği anlaşılmıştır [7]. Spiral (burgu) reaktörde yapılan bir başka karbonizasyon çalışmasında, 250-300°C ve 10-60 dakika reaksiyon süresi koşulları uygulanmıştır. Ön işlem olarak karbonizasyon uygulandığında, sıvı ürünün ısı değeri ve pH sınır iyileştiği görülmüştür. Ancak, sıvı ürün verimliliğini iyileştirmek için karbonizasyon koşullarının da ciddi şekilde iyileştirilmesi gerekmektedir. Yapılan FTIR ve NMR analizleri ile sıvı ürün veriminin azalmasına, çapraz bağların ve char (kömürleşme) oluşumunun neden olabileceği anlaşılmıştır. Ayrıca gaz kromatografisi-kütle spektrometresi ile (GC-MS) asetik asit ve furfural miktarının karbonizasyon sıcaklığı ve kalma süresi ile azaldığı görülmüştür. Yapılan çalışma ile eğer çapraz bağlanma ve charlaşma azaltılırsa, karbonizasyon işleminin oldukça verimli hale geleceği sonucuna varılmıştır [8].

Günümüzde dünya üzerinde üzüm yetiştiriciliğinde en yüksek ekim alanı ile ilk sırayı İtalya almaktadır. Ardından ABD ve üçüncü olarak da Brezilya bulunmaktadır. Türkiye ise üzüme ayrılmış ekim alanı ile dünyada 5. sırada yer almaktadır [9]. Türkiye de üzüm, ekim alanları bakımından buğday ve arpadan sonra üçüncü sıradadır. Özellikle son yıllarda üzüm üretimine verilen önem artmış ve 2012 yılında ülkemiz üzüm üretiminde kendi kendine yeter hale gelmiştir. Türkiye İstatistik Kurumu (TUİK) verilerine göre, 2001 ve 2002 yıllarında 3 milyon ton civarında seyreden üzüm üretimi, 2015 yılında 6.4 milyon tona ulaşmıştır. Ülkemizde üzüm posası kullanım alanı oldukça geniştir. Ayrıca üzüm posası; gıda, tohumluk ve endüstriyel alanlarda da kullanıma sahiptir. Üzüm posası, elde edilen atıklar da pek çok alanda değerlendirilebilir. Bu tarımsal atığın miktarı göz önünde bulundurulduğunda, potansiyeli yüksek olabilecek nitelikte bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi akılcı bir yol olarak görülebilir. Bu yüzden üzüm posası karbonizasyon sırasındaki davranışının incelenmesi bu doğrultuda atılacak adımların başlangıcını oluşturmaktadır [10-12].

Biyokütlelere örnek olarak, ağaçlar, mısır, buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkiler otlar, yosunlar, deniz algleri, organik çöpler, hayvan dışkıları verilebilir. Biyokütlenin tükenmez bir kaynak olması, genellikle tüm arazilerde yetiştirilebilmesi ve sosyoekonomik gelişmelere katkı sağlamış olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Canlı kütle ve dikili ürün olarak da bilinen biyokütle, çoğu kez bitkisel ve hayvansal olmak üzere ikiye ayrılır [13]. Güneş enerjisinin biyokütle enerjisine dönüşümü oldukça önemlidir. Bitkileri yalnızca besin kaynakları olarak değil, aynı zamanda tükenmez enerji kaynağı olarak da görmek mümkündür. Biyokütle enerji kaynakları arasında en çok bilinen, odundur. Ancak, bir odunun yetişmesi uzun yıllar almaktadır. Ayrıca ağaçların kesilmesi ile biyokütle elde edildiğinde, ormanların yok olmasına da yol açmaktadır. Bu nedenle enerji üretimi için kullanılacak biyokütlenin doğru bir şekilde belirlenmesi oldukça önemlidir [14-20].

Biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde Torrefaksiyon işlemi önemli pozitif değişimleri sağlayan bir ön işlemdir. Torrefaksiyon işlemi inert ortamda ve düşük işletme hızında 200 °C- 300 °C gibi dar bir sıcaklık bandında yürütülen ve başlıca kömür ürünü elde etmek için uygulanan bir ısıl işlemdir. Lignoselülozik hemiselülozun büyük bir kısmı ilaveten selülozun ise belirli bir kısmı parçalanır. Bu proses işlemi süresince lignoselülozik biyoküttelede dehidratasyon, deoksijenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonları etkinlikle meydana gelmektedir. Lignoselülozik biyokütlenin yapısındaki bu parçalanma onun öğütülebilirliği ayrıca reaktivitesini ve daha üniform bir yapı kazanmasını sağlar [21-22]. Aynı zamanda O/C ve H/C oranının azalması nedeni ile enerji yoğunluğu artmakta ve bu işlem ile Lignoselülozik biyokütle daha az hidrofolik hale gelmektedir. Ayrıca torrefaksiyon işlemi ile biyoküttelede daha az uçucu madde kaldığından dolayı yanma sırasında daha az duman salınabilir ve nem içeriği azaldığından dolayı daha kolay tutuşabilir [16,23].

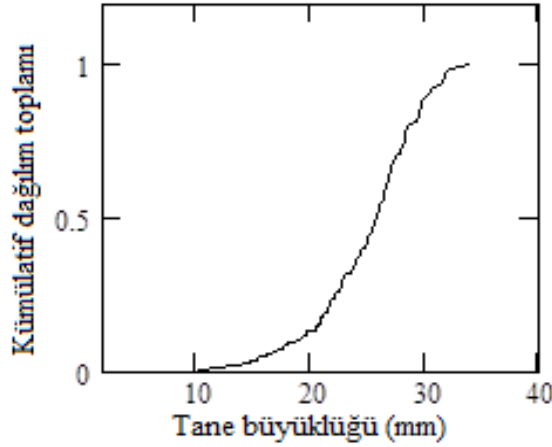
Bu nedenle; karbonizasyon işleminin üzüm posası enerji yoğunluğu, öğütülebilirliği gibi faktörlerin değişimlerinin değerlendirilmesi fazlasıyla gereklidir. Yerinde uygulanabilir tekniklerle yenilenebilir katı yakıt üretiminde değerlendirilme potansiyelinin bulunup bulunmadığının araştırılması da oldukça önemlidir. Bu

sayede, Türkiye'nin enerji yönünden dışa bağımlılığının azalmasında katkı sağlayıp sağlamayacağı anlaşılabilir. Tüm bu sebeplerden dolayı sunulan bu çalışmada üzüm posası hem inert hem de oksijenli atmosferlerde karbonizasyon davranışının incelenmesi amaçlanmıştır.

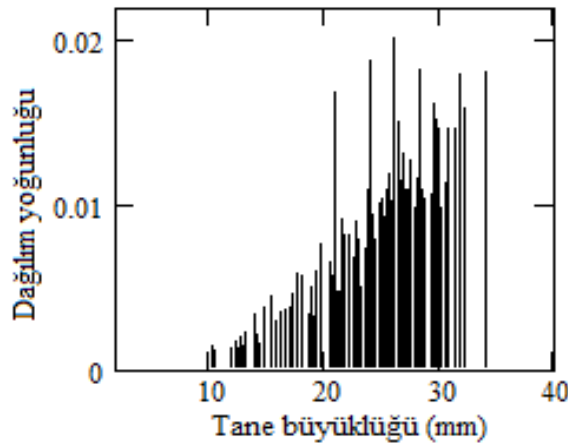
2. Materyal ve Yöntem

2.1. Örneklerin Hazırlanması

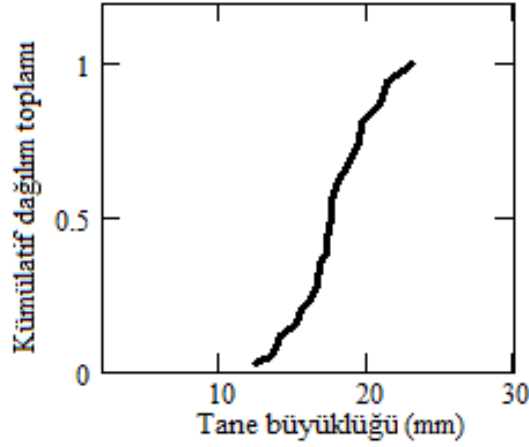
Üzüm posası örnekleri besicilik için yatak materyali hazırlayan Sakarya da bulunan bir fabrikadan sağlandı. Üzüm posası örnekleri, kâğıt üzerine konularak laboratuvar koşullarında bir hafta süresince kurutulmaya bırakıldı. Ardından tam kuruluğun sağlanması için 105°C lik etüvde bir saat bekletildi. Bu şekilde hazırlanan tanelerin tane büyüklüğüne göre çizilmiş dağılım toplamı ve dağılım yoğunluğu eğrileri Şekil 1 ve Şekil 2'de gösterilmektedir. Bu şekillerden örnek olarak kullanılan üzüm posasının ortalama tane büyüklüğünün 25.258 mm olduğu hesaplanmıştır. Karbonizasyon deneyi esnasında tane büyüklüğünün etkisinin incelenmesi için orta büyüklükte tanelerde kullanılmıştır. Orta büyüklükteki taneler için çizilmiş dağılım toplamı ve dağılım yoğunluğu eğrileri ise Şekil 3 ve Şekil 4'te gösterilmiş ve tane büyüklüğü 17.949 mm olarak hesaplanmıştır.



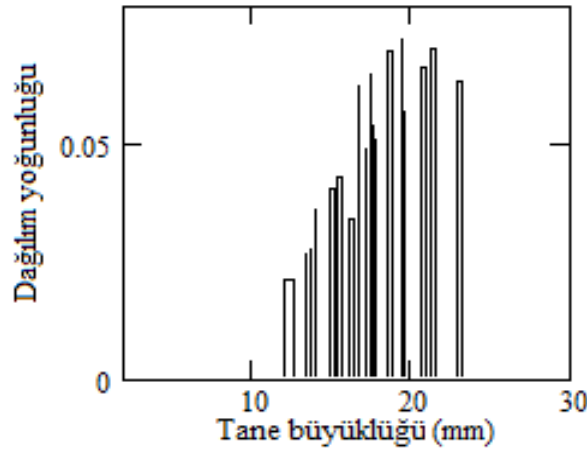
Şekil 1. İri tanelerin dağılım toplamı eğrisi



Şekil 2. İri taneler için dağılım yoğunluğu eğrisi



Şekil 3. Orta büyüklükteki taneler için dağılım toplamı eğrisi



Şekil 4. Orta büyüklükteki taneler için dağılım yoğunluğu eğrisi

2.2. Örneklerin Kimyasal Bileşiminin Bulunması

2.2.1. Ekstrakte Edilebilir Materyal Miktarının Bulunması

Kurutulmuş örnekler, küçük hazneli yatay bıçaklı bir elektrikli öğütücü kullanılarak öğütüldü ve 50 mesh altına elendi. 50 meshin altına elendikten sonra analizlerde kullanılmak üzere kilitli poşetlere konuldu. İlk olarak örneklerin ekstrakte edilebilir materyal miktarını bulmak için Soxhlet ekstraksiyonu uygulandı. Bu amaçla benzen ve etanol karışımı; (2:1, h/h) 150 ml benzen ve 75 ml etanol kullanılarak ekstraktör balonu içerisine konuldu. Deneye başlamadan önce, süzgeç kâğıdına yaklaşık 12 gram öğütülmüş ham üzüm posası örneği tartılıp, zımba yardımıyla kapatılarak Soxhlet ekstraktörünün ekstraksiyon bölgesine konuldu. 4.5 saat süreyle ekstraksiyon sürdürüldü. Bu şekilde, üzüm posası ham örneklerinin bünyesinde bulunan, adi çözücülerde çözünebilen hidrofilik ve hidrofobik yapıdaki bileşenlerin bünyeden uzaklaştırılması sağlandı. Bu işlemin sonunda büyük oranda selüloz, hemiselüloz ve ligninden ibaret bir ürün elde edilmiş oldu. Deney sonunda çözelti ayrı olarak buzdolabında saklanırken, ekstraksiyon kartuşu 105°C lik etüvde 1 saat kurutulduktan sonra tartıldı.

2.2.2. Ekstrakte Edilebilir Materyal Miktarının Bulunması

Hazne içerisindeki örnek kurutulduktan sonra, ekstraksiyon düzeneği hazırlandı. Bu örnek 500 ml hacmindeki balon içerisine boşaltılıp üzerine 200 ml dioksan: su (96: 4, h: h) eklendi. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile sıcaklığı 85°C dolaylarında tutularak karıştırıldı bu şekilde iki saat ekstrakte edildi.

Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra, katı kalıntı ve süzüntü süzgeç kâğıdı yardımıyla birbirinden ayrıldı. Süzüntü ayrı bir cam balonda toplandı ve S1 olarak adlandırıldı. Katı kalıntı ise ikinci kez tekrarlanacak olan ekstarksiyon işlemi için hazır hale getirildi. Katı kalıntı üzerine tekrar 200 ml dioksan su karışımı (96: 4, h: h) eklendi. 85°C de ve 2 saat boyunca karıştırma devam ettirilerek ekstraksiyon işlemine devam edildi. İşlem sona erdiğinde yine bir süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü süzüntüler, S1 süzüntü balonu içerisinde birleştirilip katı örnek ayrıldı.

Katı kalıntı son olarak 100 ml dioksan su ile (96: 4, h: h) yıkandı. Yıkama çözeltisi de S1 süzüntü kabının içerisine dâhil edilerek 500 ml süzüntü elde edilmiş oldu. Elde edilen bu süzüntüleri 60 ml ye deriştirmek için bir döner buharlaştırıcı kullanıldı. Bu sayede dioksan su karışımı geri kazanılarak değerlendirilmiş oldu. Elde edilen dioksan su daha sonraki deneylerde tekrar kullanıldı.

Döner buharlaştırıcıda süzüntü 60 ml ye kadar deriştirildiğinde işleme son verildi. Elde edilen derişik çözeltiye 180 ml % 96 lık etanol eklendi. Oluşan çökelek mavi bant süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü ve süzgeç kâğıdı üzerinde kalan katı kalıntı hemiselülozların ilk kısmı olarak kaydedildi. Bu hemiselülozlara H1 ismi verildi.

100 ml dioksan su ile yıkama işleminin ardından süzüntüden ayrılan katı kalıntı ise 50°C lik etüvde 1 saat kurutulmaya bırakıldı. Kurutulan bu katı kalıntıya (R1) adı verildi. R1 katı kalıntısı bu şekilde ekstraksiyon işleminin ikinci basamağına hazır hale getirildi.

İkinci kısım ekstraksiyon işlemi için oran 200 ml (50: 50, h: h) dioksan su olarak belirlendi. R1 katı kalıntısı ekstraksiyon balonuna konulup içerisine 200 ml çözelti eklenerek ekstraksiyon işlemine başlandı. 85°C de 2 saat ekstraksiyon işlemi sürdürüldü. Ekstraksiyon işleminin ardından yine bir süzgeç kâğıdı yardımıyla katı kalıntı ve süzüntü birbirlerinden ayrıldı. Oluşturulan yeni süzüntü balonuna S2 adı verildi. Süzüntü saklanırken, katı kalıntı tekrar ekstraksiyon balonuna aktarıldı. Aynı oran kullanılarak ikinci kısım ekstraksiyon işlemi tekrarlandı. 85°C, 2 saat ve 200 ml (50: 50, h: h) koşullarına bağlı kalındı. Ekstraksiyon işleminin sonucunda katı kalıntı ayrılıp, oluşan yeni süzüntü de S2 süzüntü balonunda dahil edildi. Bu ekstraksiyon işleminin sonucunda oluşan katı kalıntıya da R2 ismi verildi. R2 son olarak 100 ml dioksan su çözeltisi ile (50: 50, h: h) yıkandı. Yıkama çözeltisi de aynı S2 süzüntü balonuna eklendi. Sonunda R1 ve R2 katı kalıntılarının birleşiminden oluşan bir selüloz katı kütlesi elde edildi.

S2 olarak adlandırılan süzüntüler 40 ml ye deriştirilmek suretiyle ikinci kısım hemiselülozlar olan H2 elde edilmesi amaçlandı. Deriştirme, 45°C de döner buharlaştırıcı kullanılarak gerçekleştirildi. 40 ml ye deriştirilmiş olan, S2 süzüntüsüne 120 ml %96 lık etanol çözeltisi ilave edildi. Oluşan çökelek mavi bant süzgeç kağıdı yardımıyla süzüldü ve süzgeç kağıdı üzerinde kalan katı kalıntı bu kez H2 hemiselülozlarını oluşturdu. Toplam hemiselüloz miktarı bu şekilde iki hemiselüloz süzüntüsü sonucu elde edilen katı kalıntılarının toplamından oluşturuldu. H1 ve H2 hemiselülozlarının katı kalıntılarından ayrılan süzüntüleri lignin tayini için kullanılmak üzere saklandı.

2.2.3. Ham ve İşlem Görmüş Örneklerin Analizleri

İşlem görmemiş ve karbonizasyona uğratılmış üzüm posasının analizinde -50 mesh örnekler kullanıldı. Tüm örneklerde 2 paralel deney yapılmıştır. Ham örneklerin nem tayininde Mettler LJ16 nem tayin cihazı kullanıldı. Karbonizasyona uğramış örneklerin (220°C-10dk, 250°C-10dk, 280°C-10dk) uçucu madde tayini için yaklaşık 1 gram örnek tartılarak kapaklı ve önceden sabit tartıma getirilmiş porselen krozelere konuldu. Bu kroze 950°C ye ısıtılmış kül fırınına konarak 7 dk beklendi. Çıkarılıp soğutulduktan sonra krozenin başlangıç ağırlığı ve son ağırlık arasındaki farktan uçucu madde miktarı hesaplandı (ASTM E 897-82). Krozeler uçucu madde

taininin ardından 750°C deki kül fırınında kapaksız olarak sabit tartıma gelene kadar bekletilerek kül tayini (ASTM D 1102-84) yapıldı. Sabit karbon yüzdesi aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

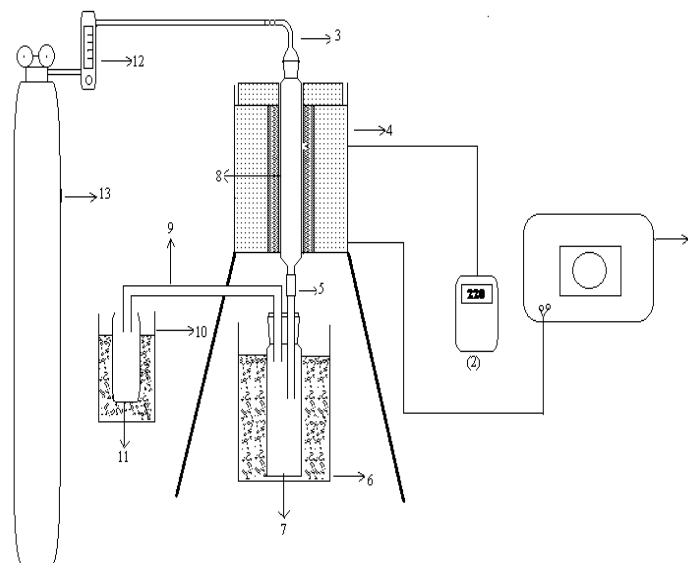
$$\% \text{ Sabit karbon} = 100 - (\% \text{ Uçucu madde} + \% \text{ Nem} + \% \text{ Kül})$$

2.2.4. Deney Düzenegi

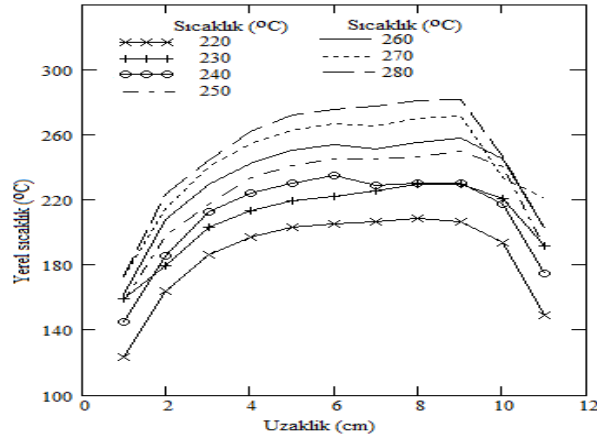
Karbonizasyon deneyleri, 2,9 cm iç, 3,5 cm dış çapında ve 20 cm yüksekliğinde pyrex cam, silindirik bir kamara (reaktör) içerisinde gerçekleştirildi. Deneyler, içerisinde direnç telleri bulunan ve uygun şekilde tasarlanmış refrakter tuğla ile döşenmiş silindirik bir ısıtma kamarası kullanılarak yapılmıştır. Reaktör fırına dikey şekilde yerleştirilip reaktörün üst kısmı 29/32 ölçüsünde rodajlı cam bir adaptör bulundurmaktadır. Kullanılan bu cam adaptör ile sisteme üst kısımdan azot girişi sağlandı. Fırının sıcaklık kontrolü, değişik voltaj transformatörü kullanılarak yapıldı. Fırın ile variak arasında bulunan sıcaklık ölçüm cihazı ile çalışılmak istenen sıcaklık belirlendi. Bu amaçla fırın içerisinde ortalama sıcaklığı temsil eden bölgeye bir K tipi termocift yerleştirildi.

Karbonizasyon sırasında oluşan sıvı ürünü toplayabilmek için, 2,9 cm iç, 3,5 cm dış çapında ve 17,5 cm yüksekliğinde rodajlı cam sıvı ürün toplama kabı kullanıldı. Sıvı ürün toplama kabının üzerine iki deliğe sahip mantar tıpa takıldı ve Şekil 5'te görüldüğü gibi iki tuzaklı bir düzenek oluşturuldu. Bu sayede ilk tuzakta yoğunlaşmayan sıvı ürünlerin ikinci tuzakta yoğunlaşması sağlandı. Reaktör kamarası ve sıvı ürün toplama kabı birbirine 0.6 cm çapında 20 cm uzunluğunda cam boru ve 4 cm uzunluğunda silikon hortumun ile Şekil 5'te görüldüğü gibi bağlandı. Sıvı ürün toplama kabı, buz banyosu içerisinde konuldu. Daha etkin bir soğuma sağlamak için, buz banyosuna bir miktar tuz eklendi.

Fırının sıcaklık kontrolü değişik voltaj transformatörü ile sağlandı. Ancak, termociftin sistem içerisinde bulunduğu konum ile örneklerin yerleştirildiği reaktör iç sıcaklığının aynı olup olmadığının anlaşılması için reaktörün dikey sıcaklık profili belirlendi. Bu sayede ölçülen sıcaklığın reaktör içindeki hangi sıcaklıklara karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu işlem için sistem çalışır halde ve içi boşken, alt kısımdan 1 cm'lik aralıklarda termocift reaktör içerisine sokuldu. Birer cm'lik artışlarla sıcaklık değerleri kaydedilip, örneğin yerleştirildiği yükseklik için sıcaklık ortalaması hesaplandı. Sistemin dikey sıcaklık profili Şekil 6'daki gibidir.



Şekil 5. Deney düzenegi, 1, değişken voltaj transformatörü; 2, sıcaklık ölçer; 3, adaptör; 4, fırın; 5, silikon hortum; 6-10, buz banyosu; 7, sıvı ürün toplama kabı; 8, reaktör; 9, sıvı ürün toplama tuzakları; 11, örnek tüpü; 12, rotametre; 13, süpürücü gaz



Şekil 6. Fırının dikey sıcaklık profilleri

Örneğin yerleştirildiği reaktörün 7 cm'lik uzunluğu içerisindeki ortalama sıcaklıklar Tablo 1'deki gibidir.

Tablo 1. 7 cm uzunluğundaki alanda ortalama sıcaklıklar

Sıcaklık (°C)	220	230	240	250	260	270	280
Ortalama Sıcaklık	201.3	219.9	226.6	239.4	248.1	261	269.1

2.2.5. Deneyin Yapılışı

Karbonizasyon deneyine başlamadan önce boş reaktör, sıvı ürün toplama kabı ve sıvı ürünün konacağı cam örnek tüpü kapağı ile birlikte tartıldı. Sonra reaktör içerisine iri parçalı üzüm posası konulup deney öncesi tekrar tartıldı. Ağırlığı bilinen reaktör, fırın içerisine dikey şekilde yerleştirilip, üst kısmın cam adaptörü takıldı ve alt kısmın sıvı ürün toplama kabı ile bağlantısı yapıldı. Sıvı ürün toplama kabı buz banyosuna yerleştirildi. Sıvı ürün toplama kabı ile reaktör silikon hortumla birleştirildi. Sistem ısıtılmaya başlanmadan önce içerisinden 100 ml/dk akış hızında azot gazı geçirildi. Sonra sistem ısıtılmaya başlandı. Bu sırada sıcaklık sürekli olarak gözlendi. Sistem, istenilen sıcaklığa ulaşmaya kadar hızlı bir şekilde ısıtılıp, istenen sıcaklıkta kalmaktadır. Sistem çalışılacak süre kadar bu sıcaklıkta bekletildikten sonra ısıtma sistemi kapatıldı. Sonra reaktör fırın içerisinden çıkartılıp soğumaya bırakıldı. Soğuma esnasında azot gazı geçişi devam ettirildi. Soğuma işlemi sonunda reaktörün üst kısmındaki adaptör çıkartıldı ve katı ürün (char) ile birlikte reaktör tekrar tartıldı. Sonra katı ürün ağız kilitli poşetlerde muhafaza edildi. % katı ürün (%kü) verimi aşağıda verilen formülle hesaplandı.

$$\%kü = \frac{sR - bR}{dR - bR} \cdot 100 \quad (2.1)$$

Burada bR: kamaranın boş ağırlığını, dR: kamaranın örnekle birlikte ağırlığını ve sR: kamaranın deney sonunda örnekle birlikte ağırlığını göstermektedir.

Sıvı ürün verimini belirlemek için, buz banyosu içerisindeki sıvı ürün toplama kabı oda koşullarına gelene kadar bekletildi. Sonra tartılıp ağırlığı kaydedildi. Reaktör içerisinde ve bağlantı borularında kalan sıvı ürünü de toplayabilmek için, 1,4 tetrahidrofuran çözücüsü kullanıldı. Bu sayede daha önceden ağırlığı bilinen örnek toplama kabı içerisinde sıvı ürün+çözücü biriktirilmiş oldu. Daha sonra örnek toplama kabı tartıldı ve ağırlığı kaydedildi. Örnek tüpü içerisinde bulunan sıvı ürün+çözücünden 1 ml lik pipet ile temsili örnek alınıp, boş ağırlığı bilinen aliminyum kap içerisine boşaltıldı. Oda koşullarında bir süre bekletildikten sonra çözücü

buharlaştırılarak kalan sıvı ürünün ağırlığı kaydedildi. % sıvı ürün (%sü) verimi aşağıda verilen formülle hesaplandı.

$$\%sü = \frac{(dS - bS) + \frac{csT - bT}{tC} \cdot kC}{dR - bR} \cdot 100 \quad (2.2)$$

Burada dS: sıvı ürün toplama kabının deney sonunda örnekle birlikte ağırlığını, bS: sıvı ürün toplama kabının boş ağırlığını, csT: örnek tüpünün çözücü ve sıvı ürün ile birlikte ağırlığını, bT: örnek tüpünün boş ağırlığını, kC: 1 ml' lik çözücü ve sıvı ürünün oda koşullarında bekletildikten sonra kalan ağırlığını ve tC: 1 ml' lik çözücü ve sıvı ürün ağırlığını göstermektedir.

Gaz ürün verimi ise daha önceden hesaplanmış olan katı ve sıvı ürün verim yüzdeleri toplamının 100'den çıkartılması ile bulundu. % gaz ürün verimi (%gü) aşağıda verilen formülle hesaplandı.

$$\%gü = 100 - \%kü - \%sü \quad (2.3)$$

Tüm deneyler, en az iki kez tekrarlanarak ortalaması alındı. Karbonizasyon sırasında çeşitli değişkenlerin ürün verimleri üzerindeki etkisi incelendi. Bu amaçla önce sıcaklığın ve Karbonizasyon süresinin daha sonra da süpürücü gaz bileşiminin ve tane büyüklüğünün etkileri ayrı ayrı ele alınmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Deneylerde Kullanılan Üzüm Posasının Özellikleri

Karbonizasyon deneylerinde kullanılan üzüm posası örneklerinin kısa analiz, kesin analiz ve fiber analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Üzüm posasının özellikleri

Kısa analiz (% kütle)				
Nem	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon	
5.7	2.9	74.64	16.76	
Kesin Analiz (%kkt)				
%C	%H	%N	*%O	%S
65.4	2.3	4.6	26.5	1.2
Fiber Analiz				
Bileşen	Ağırlık ortalaması (%)			
EEM	12.7			
Selüloz	69.76			
Hemiselüloz	7.33			
Lignin	10.19			

*Farktan hesaplanmıştır.

Burada EEM, ekstrakte edilebilir materyali ifade etmektedir.

Yapılan kısa analizlerde üzüm posası diğer tarımsal atıklara göre, kül miktarının daha düşük, içerdiği nem miktarının kısmen yüksek olduğu görülmüştür. Fiber analiz için yapılan literatür taramasında selüloz oranının

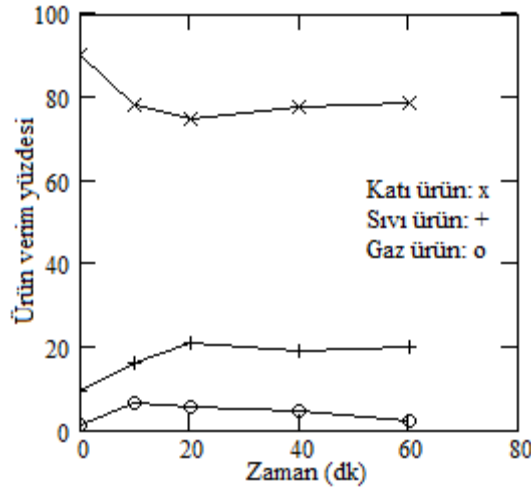
ve lignin oranının uyumlu olduğu ancak hemiselüloz miktarının farklı olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, ekstraksiyon işlem basamaklarının daha farklı bir yöntem dahilinde bulunmasından kaynaklanmaktadır.

Biyokütle son zamanlarda bir enerji kaynağı olarak büyük ilgi görmüştür. Yenilenebilir ve karbon nötr bir enerji kaynağı olan biyokütlenin gelecekte enerji üretiminde önemli bir rol oynayacağı tahmin edilmektedir. Dünya toplam enerji tüketiminin yüzde onu ve toplam yenilenebilir enerjinin %78'i biyokütleden oluşmaktadır. Biyoküteller genel olarak odunsu ve odunsu olmayan malzeme türleri olarak sınıflandırılabilir. Odunsu biyoküteller genellikle ormancılık ve ağaç endüstrisinden elde edilirken, odunsu olmayan biyoküteller çoğunlukla tarımsal faaliyetlerden elde edilir. Çoğu biyokütle için, karmaşık bir matris oluşturan ana bitki bileşenlerini belirtmek için genel bir lignoselüloz terimi kullanılır. Örneğin, kara bitkilerinin odunsu dokuları, hücre duvarlarının ana bileşeni olarak selülozdan (%30-40), sırasıyla hemiselülozlardan (%25-35) ve ligninden (%12-30) oluşur. Bu yüzdeler farklı biyokütellerin değişken bileşimlerini yansıtmaktadır. Bitki türlerinin ve çeşitlerinin çokluğu göz önüne alındığında, lignoselülozlar kendine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çok çeşitli materyaller içermektedir [24,25].

3.2. Karbonizasyon Deneylerinin Sonuçları

3.2.1. İnert Atmosferdeki Ürün Verimlerinin Zaman ve Sıcaklıkla Değişimi

220°C de 100 ml/dk akış hızıyla saf azot atmosferinde gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinden elde edilen ürünlerin verimlerinin zamanla değişimi Tablo 3'te verilmektedir. Bu değerler aynı zamanda Şekil 7'de grafikte gösterilmektedir.



Şekil 7. 220°C sıcaklıkta azot atmosferinde katı, sıvı ve gaz ürün yüzdelerinin zamanla değişimi

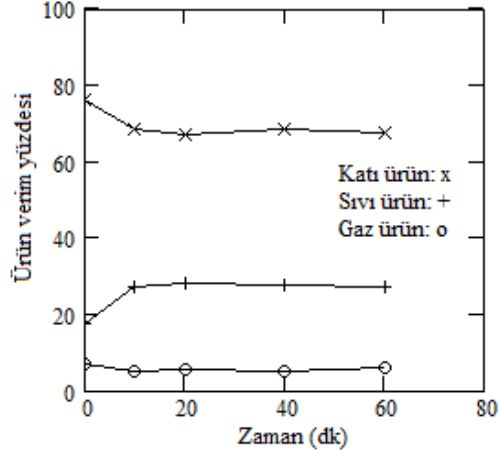
Tablo 3. 220°C deki karbonizasyon deneylerinde ürün verimlerinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	%Katı Ürün	%Sıvı Ürün	%Gaz Ürün
0	89.71	9.14	1.14
10	77.66	15.99	6.33
20	74.32	20.55	5.12
40	77.25	18.58	4.16
60	78.27	19.70	2.02

Şekil 7'de görüldüğü gibi 220°C de ilk dakikalarda genel olarak tüm bozunmalar gerçekleşmiş olup, zaman ilerledikçe ürün verim yüzdelerinde fazla bir değişim gözlenmemektedir. İlk 20 dk boyunca, katı ürün verimi

azalırken, sıvı ürün veriminde artış olmaktadır ve gaz ürün verimi katı ve sıvı ürün verimlerine paralel şekilde değişmektedir.

250°C de 100 ml/dk akış hızıyla saf azot atmosferinde gerçekleştirilen Karbonizasyon deneylerinden elde edilen ürünlerin verimlerinin zamanla değişimi Tablo 4'te verilmektedir. Bu değerler aynı zamanda Şekil 8'de grafikte gösterilmektedir.



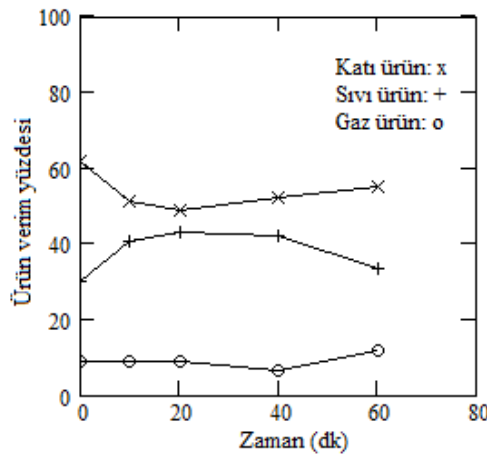
Şekil 8. 250°C sıcaklıkta azot atmosferinde katı, sıvı ve gaz ürün yüzdelerinin zamanla değişimi

Tablo 4. 250°C deki Karbonizasyon deneylerinde ürün verimlerinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	%Katı Ürün	%Sıvı Ürün	%Gaz Ürün
0	75.82	17.40	6.76
10	68.12	27.09	4.78
20	66.90	27.99	5.10
40	68.24	27.17	4.57
60	67.47	26.82	5.70

250°C de ilk 10 dakikada katı ürün verimi azalmış olup daha sonra yaklaşık olarak sabitlenmiştir. Sıvı ürün verimi ise ilk 10 dk artmış daha sonra sabitlenmiştir. Gaz ürün verimi Şekil 8'de görüldüğü gibi pek değişmemektedir. Katı ürün verimleri 220°C ye göre daha düşüktür buna karşılık sıvı ürün verimi neredeyse üç kate kadar artmıştır. Gaz ürün verimleri 220 °C dekine göre çok farklı değildir.

280°C de 100 ml/dk akış hızıyla saf azot atmosferinde gerçekleştirilen Karbonizasyon deneylerinden elde edilen ürünlerin verimlerinin zamanla değişimi Tablo 5'te verilmektedir. Bu değerler aynı zamanda Şekil 9'da grafikte gösterilmektedir.



Şekil 9. 280°C sıcaklıkta azot atmosferinde katı, sıvı ve gaz ürün yüzdelerinin zamanla değişimi

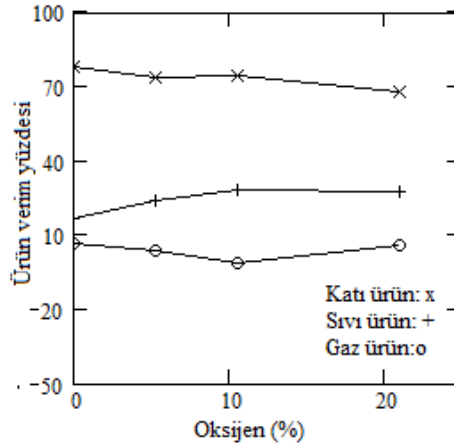
Tablo 5. 280°C deki Karbonizasyon deneylerinde ürün verimlerinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	%Katı Ürün	%Sıvı Ürün	%Gaz Ürün
0	61.50	29.70	8.79
10	50.85	40.32	8.82
20	48.67	42.27	8.54
40	52.03	41.82	6.14
60	54.92	33.32	11.75

280°C de ilk 20 dakikada katı ürün verimi azalmış olup daha sonra belirgin şekilde artmaktadır. Sıvı ürün verimi, ilk 20 dakika boyunca artmıştır daha sonra hissedilir bir şekilde azalmaktadır. Gaz ürün verimi ise katı ve sıvı ürün verimlerinin değişimlerine paralel bir değişim göstermektedir. 40. dakikadan sonra şartlar sıvı ürünün aleyhine gelişmiştir.

3.3. Oksijenli Atmosferdeki Ürün Verimlerinin Değişimi

220°C de değişik oranlarda oksijen bulunduran 100 ml/dk hızdaki süpürücü gaz ile 10 dakika sürdürülen Karbonizasyon deneylerinin sonuçları Tablo 6'da verilmektedir. Bu değerler aynı zamanda Şekil 10'da grafiklendirilmiştir.



Şekil 10. 220°C sıcaklıkta azot atmosferinde katı, sıvı ve gaz ürün verim yüzdesinin oksijen yüzdesi değişimi

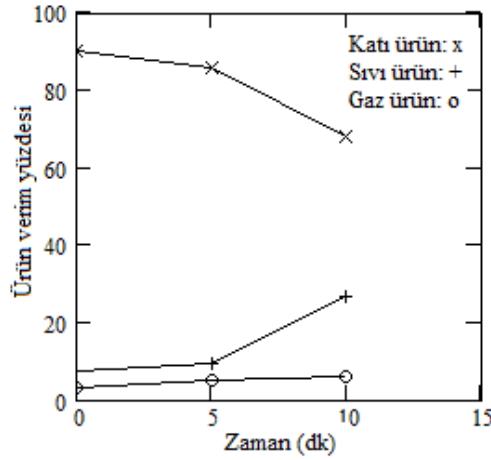
Tablo 6. 220°C deki Karbonizasyon deneylerinde ürün verimlerinin oksijen yüzdesi değişimi

Oksijen yüzdesi	%Katı Ürün	%Sıvı Ürün	%Gaz Ürün
0	77.66	15.99	6.33
5.25	73.66	23.26	3.06
10.5	73.70	27.93	1.64
21	67.66	26.73	5.59

Deney boyunca oksijen miktarı arttığında katı ürün verimi belirgin şekilde azalmaktadır. Buna karşılık sıvı ürün verimi oksijen oranı ile birlikte neredeyse iki kata kadar artmaktadır. 220°C sıcaklıkta azot yerine hava kullanıldığında, katı ürün veriminde bir miktar azalma olmakta buna karşılık sıvı ürün verimindeki artış bunu dengelemektedir. Sonuç da gaz ürün veriminin çok fazla değişim göstermemesidir. Torrefaksiyon terimi, oksijensiz ortamda piroliz anlamına gelmektedir. Ham biyokütlelerin 200-300°C aralığında inert gaz atmosferinde termal bozundurma amacıyla gerçekleştirilen bir ön işlemdir. Torrefaksiyon esnasında, uçucu bazı organik maddelerin uzaklaştırılması ve reaktif hemiselüloz fraksiyonunun bozunması sağlanabilmektedir.

3.4. Hava Atmosferinde Yapılan Deneylerin Sonuçları

Üzüm posası ayrıca hafif (220°C) karbonizasyon sıcaklığında, %100 hava atmosferinde ve 100 ml/dk akış hızındaki davranışı da incelenmiştir (Şekil 11 ve Tablo 7). Deneyler 0, 5 ve 10 dakikalarda yapılmıştır.



Şekil 11. 220°C sıcaklıkta hava atmosferinde katı, sıvı ve gaz ürün verim yüzdelerinin zamanla değişimi

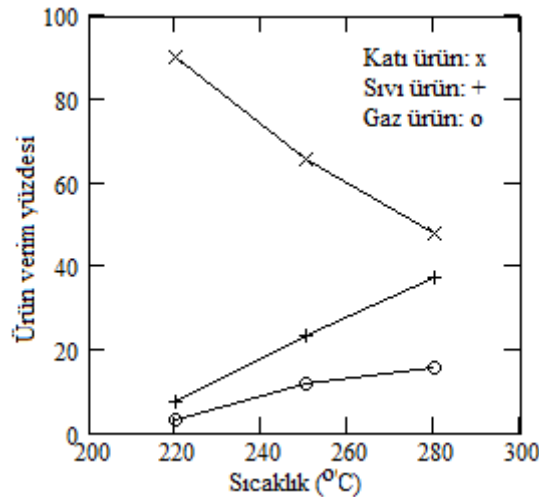
Tablo 7. 250°C deki karbonizasyon deneylerinde ürün verimlerinin zamanla değişimi

Zaman (dk)	%Katı Ürün	%Sıvı Ürün	%Gaz Ürün
0	90.13	6.99	2.87
5	85.64	9.35	4.99
10	67.66	26.73	5.59

Hava ile çalışılan deneylerde sürenin uzaması ile katı ürün verimini belirgin şekilde azalmıştır. Bu durumun aksi şekilde sıvı ürün verimi aynı süre içerisinde keskin bir şekilde artmıştır. Gaz ürün verimi, katı ve sıvı ürün verimlerine bağlı şekilde değişkenlik göstermiştir.

3.5. Hava Atmosferinde Yapılan Deneylerin Sonuçları

Örneklere, ısınma süresi boyunca ortaya çıkan değişimleri ortaya koymak amacıyla yürütülen deneylerdeki ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimleri Tablo 8 ve Şekil 12'de verilmektedir.



Şekil 12. Isınma süresi içinde hava atmosferinde katı, sıvı ve gaz ürün verim yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi

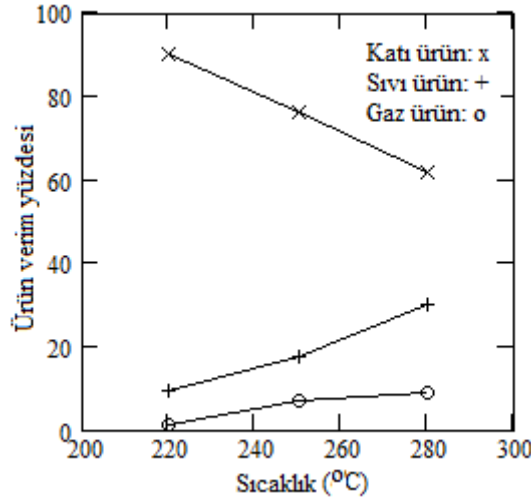
Tablo 8. Isınma süresi içinde hava atmosferindeki karbonizasyon deneylerinde ürün verimlerinin sıcaklık ile değişimi

Sıcaklık (°C)	%Katı Ürün	%Sıvı Ürün	%Gaz Ürün
220	90.13	6.99	2.87
250	65.61	22.85	11.53
280	47.50	36.99	15.50

Isınma süresi boyunca yapılan hava atmosferindeki deneylerde katı ürün verimi artan sıcaklıkla keskin bir şekilde azalmaktadır. Buna karşılık sıvı ürün verimi ise hızla artarken gaz ürün verimlerinin ise bu değişimlere paralellik göstermektedir.

3.6. Azot Atmosferinde Isınma Süresi Kadar Yürütülen Deneylerin Sonuçları

Örnekler karbonizasyon işlemine uğratılmadan önce, ısınma süresi boyunca olan değişimleri azot atmosferinde de incelenmiştir (Şekil 13 ve Tablo 9). Bu işlemler için hafif, orta ve şiddetli karbonizasyon sıcaklıkları ve 0. dakika koşulları kullanılmıştır.

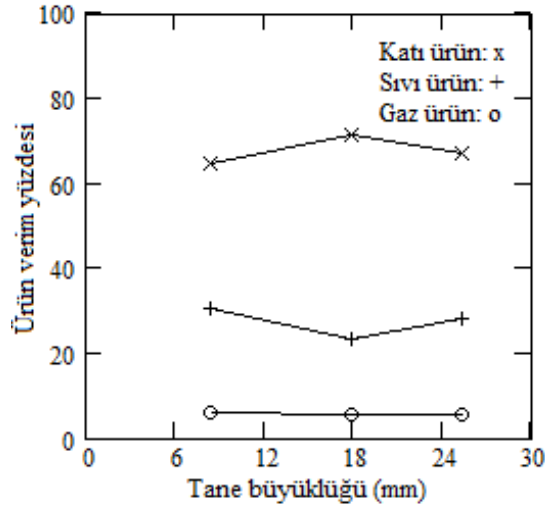
**Şekil 13.** Isınma süresi içinde azot atmosferinde katı, sıvı ve gaz ürün verim yüzdesinin sıcaklıkla değişimi**Tablo 9.** Isınma süresi içinde azot atmosferindeki karbonizasyon deneylerinde ürün verimlerinin sıcaklık ile değişimi

Sıcaklık (°C)	%Katı Ürün	%Sıvı Ürün	%Gaz Ürün
220	89.71	9.14	1.14
250	75.82	17.40	6.67
280	61.50	29.70	8.79

Isınma süresi boyunca yapılan azot atmosferindeki deneylerde katı ürün veriminin artan sıcaklıkla belirgin şekilde azaldığı, sıvı ürün ve gaz ürün verimlerinin ise arttığı görülmüştür.

3.7. Ürün Verimlerine Tane Büyüklüğünün Etkisi

Karbonizasyon deneyleri esnasında olabildiğince iri tanelerden oluşmuş örnekler kullanılmıştır. Deneylerde 250°C de ve 20 dakika karbonizasyon süresi için orta büyüklükte taneler ve küçük taneler kullanılmak suretiyle, tane büyüklüğünün ürün verimleri üzerine herhangi bir etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır.



Şekil 14. 250°C de azot atmosferinde kıta, sıvı ve gaz ürün verim yüzdeslerinin tane büyüklüğü ile değişimi

Tablo 10. 250°C de azot atmosferindeki ürün verimlerinin tane büyüklüğü ile değişimi

Tane büyüklüğü (mm)	%Kıta Ürün	%Sıvı Ürün	%Gaz Ürün
25.258	66.90	27.99	5.1
17.94	71.36	23.18	5.4
8.35	64.21	30.17	5.6

Şekil 14 ve Tablo 10'dan karbonizasyon ürün verimlerinin tane büyüklüğü ile değişimlerinin belirgin olmadığı ve aradaki farkların ortalamasının deneysel hata sınırları içerisinde sayılabildiği görülmektedir.

3.8. Karbonizasyondan Elde Edilen Kıta Ürünlerin Özellikleri

10 dakika süreyle karbonizasyona uğratılmış charların kısa analiz sonuçları Tablo 11'de verilmektedir.

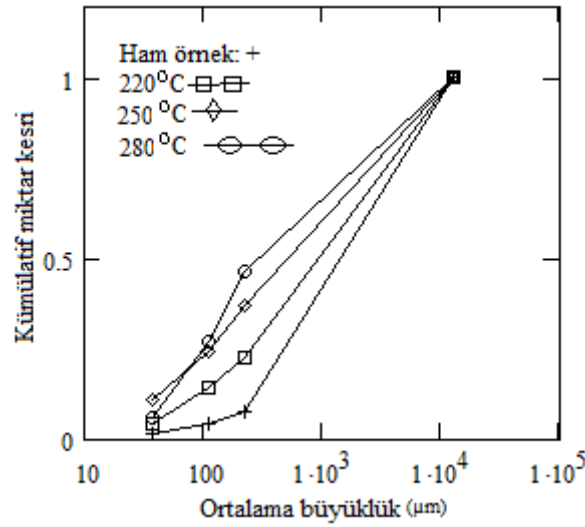
Tablo 11. İşlem görmüş örneklerin kısa analiz değerleri

Örnek	% Kül	% Uçucu Madde	% Sabit Karbon
220°C	2.74	70.48	26.78
250°C	3.53	66.38	30.09
280°C	3.60	49.82	46.58

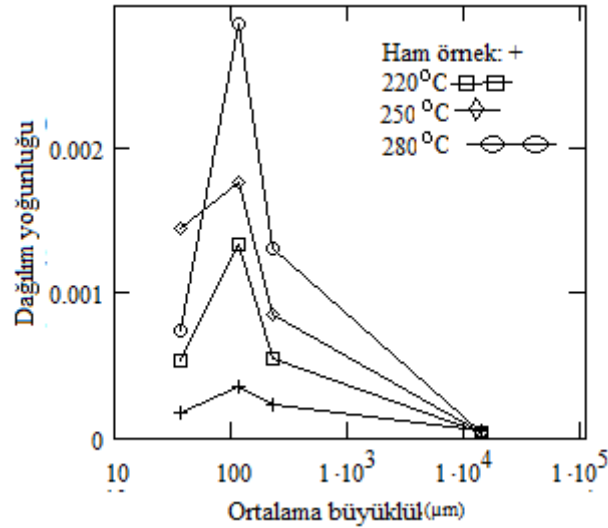
Sonuçlar değerlendirildiğinde kül miktarının, daha yüksek sıcaklıklarda oluşan örneklerde daha fazla olduğu görülmektedir. Ham örneklerde bulunan kül miktarı da yine işlem görmüş olan örneklerdekinden düşüktür. Uçucu maddeler ise sıcaklık arttıkça belirgin bir şekilde azalmaktadır. Ham örneklerde bu değer kısmen daha yüksektir. Sabit karbon miktarı ise kül ve uçucu madde miktarına paralel olarak değişmiştir.

3.9. Karbonizasyon Sonucu Elde Edilen Örneklerin Öğütülebilirliği

Örneklerin öğütülebilirlik deneyleri sonucu elde edilen kümülatif miktar kesri ve dağılım yoğunluğu eğrileri, Şekil 15 ve 16'da gösterilmektedir. Bu deneylerde saf azot atmosferinde 10 dakika süre ile gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen kıta ürünler kullanılmıştır.



Şekil 15. Dağılım toplamı eğrisi



Şekil 16. Dağılım yoğunluğu eğrisi

Şekil 15'te görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça öğütme sonucu ortaya çıkan küçük tanelerin miktarlarının arttığı her iki grafikten de görülmektedir. Sıcaklık arttıkça tanelerin boyutunun arttığı net bir şekilde görülmektedir.

Biyokütle inert bir ortamda ısıtıldığında nem önce ayrışır, sonra ayrışmaya başlar. Uçucu maddeyi oluşturan bu bileşenler artan ısıtma sıcaklığının etkisiyle ayrılarak sıvı ve gaz ürünler oluşur. Artan proses sıcaklığı, biyokütlenin bozunma hızını artırarak katı ürün miktarının azalmasına, sıvı ve gaz ürün miktarının artmasına neden olur. Dolayısıyla katı ürün verimi, kavurma şiddetinin göstergesidir. Piroliz şiddeti arttıkça katı ürünün verimi düşer. Biyokütlenin içerdiği nem ve düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenler, düşük ve orta derecede kavurmanın meydana geldiği 220–250 °C sıcaklık aralığında ayrıştırılır. Biyokütlenin diğer bileşenleri olan selüloz ve ligninin deformasyon sıcaklıkları daha yüksek olduğundan, oluşan uçucu bileşenler bu sıcaklık aralığında hemiselülozun bozunması sonucu oluşur. 280 °C'de gerçekleştirilen yüksek kavurma işleminde hemiselülozların tamamı tükenmekte, hem de selüloz parçalanmaya başlamaktadır. Biyokütlerde var olan lignin deformasyonu kademeli olarak ve 280-500 °C sıcaklık aralığında meydana geldiğinden, ligninin büyük bir kısmı bozunmadan katı ürün içerisinde kalır. Düşük kavurma koşullarında üretilen katı üründe işlem süresindeki artışın verimi etkilemediği ancak orta ve yüksek ısıtma işlemlerinde sürenin artmasıyla katı ürün

veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta işlem süresinin arttırılması biyokütlenin bozulmaya devam etmesine neden olur [26,27].

Martin-Lara ve ark. zeytin ağacı budamalarının ezilmesinde de benzer sonuçlar bulmuşlardır. Kavurma sırasında maruz kalınan düşük sıcaklıklar nedeniyle, mineral maddenin yapısının ve miktarının bu işlemle değişmesi beklenmemektedir. Ayrıca inert atmosfer altında yapılan kavurma işleminde 200 °C'den sonra depolimerizasyon, dekarbonizasyon ve çatlama reaksiyonları oluşmaya başlar. 280 °C'de artan işlem süresi, bu reaksiyonların oluşmasına ve sabit karbon içeriğinin azalmasına neden olur [28].

4. Sonuçlar

Karbonizasyon işleminin üzüm posasına yerinde uygulanabilir tekniklerle yenilenebilir katı yakıt üretiminde değerlendirilme potansiyelinin bulunup bulunmadığının araştırılması da oldukça önemlidir. Bu sayede, Türkiye'nin enerji yönünden dışa bağımlılığının azalmasına katkı sağlayıp sağlamayacağı anlaşılabilir. Bu çalışmada üzüm posası hem inert hem de oksijenli atmosferlerde karbonizasyon davranışının incelenmesi amaçlandı.

Üzüm posasının artan torrefaksiyon sıcaklığı, süresi ile kömüre (char) benzeyen bir katı ürüne dönüştüğü tespit edildi. Torrefaksiyon şiddeti ve süresinin, oksitleyici ortamda katı ürün verimi üzerinde daha etkili olduğu belirlendi. Üzüm posasının oksitleyici ortamda katı ürün veriminin daha düşük olduğu torrefaksiyon sıcaklığı arttıkça arttığı tespit edilmiştir. İnert ortamda üzüm posasının kömür özelliğinde katı ürün elde etmek için, torrefaksiyon şartlarında kısa kalma süresinin, oksitleyici ortamda hafif torrefaksiyon şartlarında uzun kalma süresinin uygun olduğu belirlenmiştir.

İlave olarak ısınma süresi boyunca yapılan hava atmosferindeki deneylerde katı ürün verimi artan sıcaklıkla keskin bir şekilde azalmaktadır. Buna karşılık sıvı ürün verimi ise hızla artarken gaz ürün verimlerinin ise bu değişimlere paralellik göstermektedir.

Bazı torrefaksiyon teknolojilerinde odun tozu gibi küçük taneli hammaddeler işlenebiliyorken, bazıları da iri taneler işlenebilmektedir. Ancak bu proseslerden çok azı geniş bir aralıktaki tane büyüklüklerini işleyebilmektedir. Bundan dolayı teknoloji seçimi hammadde özelliklerine dayanır veya torrefaksiyon öncesi aşırı iri materyali işlemek için boyut küçültme donanımı veya elek sistemleri gerekebilir. Bu faktörlerin hepsinin torrefaksiyon tesisi yatırım ve çalışma maliyeti üzerine etkisi vardır. Bu anlamda doğru teknolojiyi seçebilmek için ham maddenin özelliklerine ihtiyaç vardır. Yapılan çalışmalar sonucunda en iyi karbonizasyon sıcaklığı belirlendi.

Yazar Katkıları

Yazar makalenin son halini okuyup onaylamıştır.

Çıkar Çatışması

Yazar hiçbir çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Kaynaklar

- [1] W. Yan, T. C. Acharjee, C. J. Coronella, V. R. Vasquez, *Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass*, Environmental Progress & Sustainable Energy 28 (3) (2009) 435–440.

- [2] F. F. Felfli, C. A. Luengo, J. A. Suárez, P. A. Beatón, *Wood briquette torrefaction*, Energy for Sustainable Development 9 (3) (2005) 19–22.
- [3] R. Harun, M. K. Danquah, G. M. Forde, *Microalgal biomass as a fermentation feedstock for bioethanol production*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology 85 (2) (2010) 199–203.
- [4] W.-H. Chen, Y.-J. Tu, H.-K. Sheen, *Impact of dilute acid pretreatment on the structure of bagasse for bioethanol production*, International Journal of Energy Research 34 (3) (2010) 265–274.
- [5] W.-H. Chen, J.-C. Chen, C.-D. Tsai, T. L. Jiang, *Transient gasification and syngas formation from coal particles in a fixed-bed reactor*, International Journal of Energy Research 31 (9) (2007) 895–911.
- [6] Y. Uemura, W. N. Omar, T. Tsutsui, S. B. Yusup, *Torrefaction of oil palm wastes*, Fuel 90 (8) (2011) 2585–2591.
- [7] S. Ren, H. Lei, L. Wang, Q. Bu, S. Chen, J. Wu, J. Julson, R. Ruan, *The effects of torrefaction on compositions of bio-oil and syngas from biomass pyrolysis by microwave heating*, Bioresource Technology 135 (2013) 659–664.
- [8] W. Chaiwat, I. Hasegawa, J. Kori, K. Mae, *Examination of degree of cross-linking for cellulose precursors pretreated with acid/hot water at low temperature*, Industrial & Engineering Chemistry Research 47 (16) (2008) 5948–5956.
- [9] V. Repellin, A. Govin, M. Rolland, R. Guyonnet, *Modelling anhydrous weight loss of wood chips during torrefaction in a pilot kiln*, Biomass and Bioenergy 34 (5) (2010) 602–609.
- [10] M. M. Küçük, A. Demirbaş, *Biomass conversion processes*, Energy Conversion and Management 38 (2) (1997) 151–165.
- [11] R. C. Saxena, D. K. Adhikari, H. B. Goyal, *Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (1) (2009) 167–178.
- [12] L. Jiménez, F. González, *Study of the physical and chemical properties of lignocellulosic residues with a view to the production of fuels*, Fuel 70 (8) (1991) 947–950.
- [13] S. Andrews, S. Aschmann, *Conservation issue brief resource effects of biomass energy production. II*. UNCCD, (2005), <http://www.unccd.int/cop/reports/northmed/national/2002/>.
- [14] A. G. Dumanlı, İ. Gulyurtlu, Y. Yürüm, *Fuel supply chain analysis of Turkey*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (9) (2007) 2058–2082.
- [15] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*, Fuel 86 (12-13) (2007) 1781–1788.
- [16] A. Uslu, A. P. C. Faaij, P. C. A. Bergman, *Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation*, Energy 33 (8) (2008) 1206–1223.
- [17] P. McKendry, *Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass*, Bioresource Technology 83 (1) (2002) 37–46.
- [18] A. Demirbaş, *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*, Energy Conversion and Management 42 (11) (2001) 1357–1378.
- [19] A. Çağlar, A. Demirbaş, *Conversion of cotton cocoon shell to liquid products by supercritical fluid extraction and low pressure pyrolysis in the presence of alkalis*, Energy Conversion and Management 42 (9) (2001) 1095–1104.
- [20] J. M. Encinar, F. J. Beltran, A. Ramiro, J. F. Gonzalez, *Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: Influence of variables*, Fuel Processing

Technology 55 (3) (1998) 219–233.

- [21] W.-H. Chen, P.-C. Kuo, *A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry*, Energy, 35 (2010) 2580–2586.
- [22] P. Rousset, L. Macedo, J. M. Commandré, A. Moreira, *Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 96 (2012) 86–91.
- [23] P. Basu, A. K. Sadhukhan, P. Gupta, S. Rao, A. Dhungana, B. Acharya, *An experimental and theoretical investigation on torrefaction of a large wet wood particle*, Bioresource Technology 159 (2014) 215–222.
- [24] S. K. Satpathy, L. G. Tabil, V. Meda, S. N. Naik, R. Prasad, *Torrefaction of wheat and barley straw after microwave heating*, Fuel 124 (2014) 269–278.
- [25] Q. V. Bach, Ø. Skreiberg, *Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 54 (2016) 665–677.
- [26] Y.-C. Chen, W.-H. Chen, B.-J. Lin, J.-S. Chang, H. C. Ong, *Fuel property variation of biomass undergoing torrefaction*, Energy Procedia 105 (2017) 108–112.
- [27] W.-H. Chen, M.-Y. Huang, J.-S. Chang, C.-Y. Chen, W.-J. Lee, *An energy analysis of torrefaction for upgrading microalga residue as a solid fuel*, Bioresource Technology 185 (2015) 285–293.
- [28] M. A. Martín-Lara, A. Ronda, M. C. Zamora, M. Calero, *Torrefaction of olive tree pruning: effect of operating conditions on solid product properties*, Fuel 202 (2017) 109–117.