

DÜŞÜK ISIL DEĞERLİ LİNYİT VE ATIK BİYOKÜTLENİN DUMANSIZ YAKIT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Aydan AKSOĞAN KORKMAZ 

Alınma: 05.10.2020; düzeltme: 07.02.2020; kabul:18.02.2021

Öz: Enerji, bir toplumun en önemli temel ihtiyaçlarından biridir. Gelişmekte olan ve az gelişmiş ülkelerde bu enerji ihtiyacının çoğu fosil enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Bu kaynaklar, hem sınırlı hem de çevreyi olumsuz etkiledikleri için, sürekli olarak kullanılmaları uygun değildir. Enerjinin sürekliliği için biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından da maksimum düzeyde faydalanmak gereklidir. Biyokütle; doğrudan yakma, piroliz ve gazlaştırma gibi bazı çevirim teknikleri kullanılarak katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülebilmektedir. Biyokütlerdeki yüksek H içeriği, kömürle birlikte pirolizi sırasında hidrojen kaynağı olarak kullanılmaktadır. Piroliz esnasında biyokütleden yayılan H ve OH radikalleri, kömürün aromatik halkarındaki kırılmaları desteklemektedir. Kömür ile biyokütlenin pirolizinden elde edilen katı ürünün yakılmasıyla atmosferi kirleten SO₂ ve NO_x gibi içeriklerin azaltılması mümkündür. Bu çalışmada, linyit ve ceviz kabuğunun farklı karışım oranları ve sıcaklıklarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı ürünün, kalorifik değerleri ve C, S, N içerikleri belirlenmiştir. Artan biyokütle oranıyla, dumansız yakıtta olumlu değişiklikler olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Linyit, Biyokütle, Ceviz Kabuğu, Piroliz, Dumansız Yakıt

Investigation of the Usability of Low Calorific Value Lignite and Waste Biomass as Smokeless Fuel

Abstract: Energy is one of the most important basic needs of society. In developing and underdeveloped countries, most of this energy need is met by fossil energy resources. These resources are not suitable for continuous use as they are both limited and harm the environment. For the continuity of energy, it is necessary to make maximum use of renewable energy sources such as biomass. It can be converted into solid, liquid and gaseous fuels by using some conversion techniques such as direct burning, pyrolysis and gasification. The high content of H in biomass is used as a hydrogen source during pyrolysis with coal. H and OH radicals released from biomass during pyrolysis support the cracks in the aromatic rings of the coal. By burning the solid product obtained from the pyrolysis of coal and biomass, it is possible to reduce the contents such as SO₂ and NO_x that pollute the atmosphere. In this study, pyrolysis of lignite and walnut shell at different mixing ratios and temperatures was carried out. The energy values and C, S, N contents of the obtained solid product were determined. It has been determined that there are positive changes in smokeless fuel with the increasing biomass ratio.

Keywords: Lignite, Biomass, Walnut Shell, Pyrolysis, Smokeless Fuel

1. GİRİŞ

Enerji, hayatın devamlılığı açısından vazgeçilemeyecek bir kaynaktır. Bu enerjinin nasıl üretildiği ise çevresel sürdürülebilirlik açısından önem taşımaktadır. Türkiye gibi fosil yakıtlarda yüksek oranda dışa bağımlılığı bulunan ülkelerin enerji arz güvenliğini sağlamada kömürün oldukça kritik bir misyonu vardır. Linyit kömürü enerjide vazgeçilmez bir kaynak olmasına rağmen düşük enerji verimliliği nedeniyle, yüksek oranda kullanımının çevre kirliliğini arttırabileceği bilinmektedir. Son yıllarda artan insan faaliyetleriyle birlikte atmosferdeki başlıca sera gazlarının (CO_2 , CH_4 , N_2O ve SO_2) miktarları hızla artmaktadır. Fosil yakıtlar, SO_2 ve NO_x gibi atmosfere salınan ve asit yağmurlarına neden olan yüksek miktarda kükürt, azot ve metal içermektedir. Kömürün yanması sonucu atmosfere salınan karbondioksit sera etkisi ile olumsuz çevresel etkiler meydana getirmektedir. Ülkemizdeki kömür yataklarının çoğunluğunun genç linyit olması nedeniyle kalorifik değerleri düşük olduğundan, doğrudan yakılıp enerji üretiminde kullanılması ekonomik olmamaktadır. Linyitlerin flotasyon, yüzdürme-batırma, sallantılı masa, spiral, Falcon ve Knelson gibi zenginleştirme yöntemleri ile ekonomik değerlerinin yükseltilmesi ise pahalı teknolojilerdir.

Biyokütle, çok geniş anlamda, yaşayan organizmalardan türeyen tüm maddeleri kapsar ve küçük çaptaki alglerden devasa ağaçlara kadar değişen bir spektrumu olan, yenilenebilir, her yerde yetiştirilebilen, sosyo-ekonomik gelişme sağlayan, çevre dostu olan stratejik bir enerji kaynağıdır (Akgül, 2017). Biyokütle ve diğer organik atıklar; elektrik ve ısı enerjisi üretimi, taşıt araçları için sıvı ya da gaz yakıt üretimi ve yan ürün olarak çeşitli kimyasal madde eldesi özellikleri nedeni ile hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde büyük ölçüde kullanılmaktadır (Quan ve Gao, 2016). Ayrıca kömür ile kıyaslandığında biyokütlenin daha yüksek H/C ve O/C değerlerine sahip olduğu bilinmektedir. Tüm bu özelliklerinin yanı sıra biyokütle kullanımının başlıca avantajı ihmal edilebilir miktarda kükürt, azot ve metal içeriğine sahip olması ve güneş var olduğu sürece bitki yetiştirilmesi devam edeceğinden, tükenmez bir enerji kaynağı olmasıdır. Biyokütle, enerji kaynağı olarak kullanımında değişik formlara dönüştürülebilir. Bu dönüşümler sayesinde katı, sıvı ve gaz haline getirilebilir. Bu, biyokütlenin en büyük avantajı olup yenilenebilir enerji kaynakları arasında bu özelliğe sahip olan tek maddedir (Bridgwater ve Peacocke, 2000).

Birçok araştırmacı düşük ranklı kömürler ile biyokütlenin pirolizi boyunca kolaylıkla iyi bir sinerji oluşturduğunu belirlemişlerdir (Haykırı-Açma ve Yaman, 2007; Haykırı-Açma ve Yaman, 2010; Yuan vd. 2012; Miao vd. 2012). Biyokütle içindeki yüksek hidrojen içeriğinin, kömürle birlikte pirolizi esnasında bir hidrojen kaynağı olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir (Quan ve Gao, 2016). Bununla beraber piroliz boyunca biyokütleden yayılan H ve OH radikallerinin, kömürün aromatik halkarındaki kırılmaları desteklediğine inanılmaktadır (Sonobe vd.2008; Blesa vd. 2003; Jones vd. 2005). Sert kömürün yanması sonucu açığa çıkan CO_2 , biyokütlenin kullanımı durumunda yaklaşık %93 azaltılabilmektedir (Spliethoff ve Hein, 1998). Ayrıca atmosfere yayılan SO_2 ve NO_x içeriklerinin azaltılması da mümkün olmaktadır. Yüksek kükürtlü bitümlü kömürün %20 saman ile karıştırılarak yakılması, NO ve SO_2 emisyonlarında net bir azalma olduğunu göstermiştir (Biagini vd., 2002).

Bu bağlamda temiz enerji elde edebilmek için, linyit ve biyokütlenin birlikte değerlendirilmesi, biyokütle ve düşük kalorili linyitin ekonomiye kazandırılması oldukça önemlidir. Bu amaçla linyit-biyokütle karışımlarının günümüz teknolojisine (piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma vb. yöntemlerle) uygun bir şekilde katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi gerekmektedir. Ayrıca, birçok kimyasal madde, kömürün sıvılaştırma ve gazlaştırma sonrası yan ürünlerinden elde edilmektedir. Rafine kömür katranı kreozot yağı, naftalin, fenol ve benzen gibi kimyasalların üretiminde; kok fırınlarından elde edilen amonyak gazı, amonyak tuzları ve nitrik

asit tarımsal gübre üretiminde kullanılmaktadır. Sabunlar, aspirinler, solventler, boyalar, plastik ve fiberler gibi birçok değişik ürün, kömür ve yan ürünlerini içermektedir. Kömür ayrıca aktif karbon, karbon fiber, silikon gibi özel ürünlerin üretiminde de gerekli bir katkı maddesidir (Leonard ve Hardinge, 1991).

Türkiye'nin toplam linyit rezervi 19,32 milyar tondur, ancak linyitlerimizin %79'unun, 2500 kcal/kg ısı değeri altında olması, daha çok termik santrallerde kullanımını ön plana çıkarmıştır. Cevizin içi kullanılıp geriye kalan sert kabuk kısmı genellikle atılmaktadır. Bu atık olan ceviz kabuğunu tam olarak hesaplamak mümkün görünmese de kabuk/ürün oranı alınarak ortalama bir değer hesaplanmaktadır. Kabuk/ürün oranı yaklaşık olarak %40 ile %63 arasında olup bu fark ceviz kabuğunun kalınlığının değişmesinden kaynaklanmaktadır (Labuckas vd., 2008; Srinivasan ve Viraraghavan, 2008; Ebrahimi, 2009). Türkiye'nin 2018 yılı ceviz üretimi 215.000 ton olup bunun yaklaşık %55'ini ceviz kabuğu oluşturmaktadır (yaklaşık 4585 kcal/kg).

Bu çalışmada, Arguvan linyiti ile Hekimhan cevizi kabuğunun ayrı ayrı ve birlikte pirolizleri yapılmış olup, sonuçta oluşan katı (çar) ürünün verimleri hesaplanmıştır. Farklı karıştırma oranlarının (kömür : biyokütle ağırlıkça 1:0, 0:1, 1:1, 1:2 ve 1:3) ve farklı sıcaklıkların (400, 500 ve 600°C), dumansız yakıt olarak kullanılacak olan katı ürünün özellikleri üzerine etkileri belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılacak olan Arguvan linyiti, Coşkunlar Kömür İşletmesinin üretim stok alanından alınmış olup, laboratuvar çalışmaları için temsili numuneler hazırlanmıştır. Biyokütle olarak kullanılacak ceviz kabuğu ise, Hekimhan yöresinden temin edilmiştir.

Linyit ve ceviz kabuğunun karakteristik özelliklerini ortaya çıkarmak için elementel analiz, kısa analiz, kalorifik değer ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Kuru bazda (db) yapılan elementel analiz sonuçlarına göre linyitin %31,80 C, %3,54 H, %0,66 N ve %3,88 S; ceviz kabuğunun ise %49,75 C, %6,25 H ve %0,18 N içerdiği belirlenmiştir. S içeriğine ise rastlanmamıştır. Yapıda karbon içeriğinin yüksek olması, ceviz kabuğunun dumansız yakıt üretimi için uygun olabileceğini göstermiştir.

Linyit ve ceviz kabuğuna ait kuru bazda (db) kısa analiz ve kalorifik değer sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Linyit ve ceviz kabuğunun kısa analiz sonuçları

İçerik	Linyit	Ceviz kabuğu
Kül (%)	41,04	3,90
Uçucu madde (%)	27,88	75,08
Sabit C (%)	31,08	21,02
AİD (kcal/kg)	2851	4462

Tablo 1’den linyitin yüksek kül içerdiği ve alt ısıl değerinin 2851 kcal/kg olduğu, buna karşılık ceviz kabuğunun ise çok düşük kül içerdiği ve alt ısıl değerinin 4462 kcal/kg olduğu görülmüştür.

Fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla yapılan linyit ve ceviz kabuğuna ait FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2’de verilmiştir. Spektrumlar 400 ile 4000 cm^{-1} arasında bir çözünürlükte kaydedilmiştir.

Linyitin FTIR spektrumunda yer alan fonksiyonel gruplar Tablo 2’de verilmiştir.

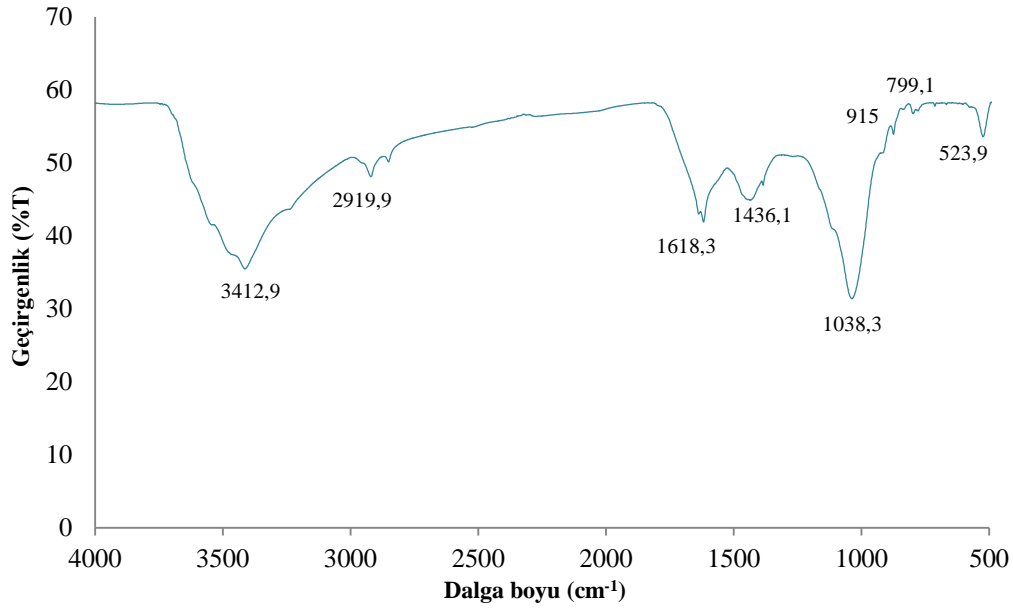
Tablo 2. Linyitlerin FTIR spektrumundaki fonksiyonel gruplar (Qi vd., 2011)

Fonksiyonel grup	Dalga boyu (cm^{-1})	Bileşik
O-H	3600-3200	Fenolik O-H gerilmesi Karboksilik asit O-H gerilmesi
C-H	2920-2850	Metil ve metilen C-H gerilmesi
C-O	1700	Karboksilik asit C=O gerdirme Karbonil C=O gerdirme
C-C	1610	Aromatik C=C gerilmesi
C-O-H	1430	Karboksilik asit C-O-H düzlem içi eğilme veya metoksi ve metilen deformasyon (bozulma) titreşimi
C-O	1260	Karboksilik asit ve/veya fenol C-O gerilmesi
C-O	1300-1000	Fenol C-O gerilmesi

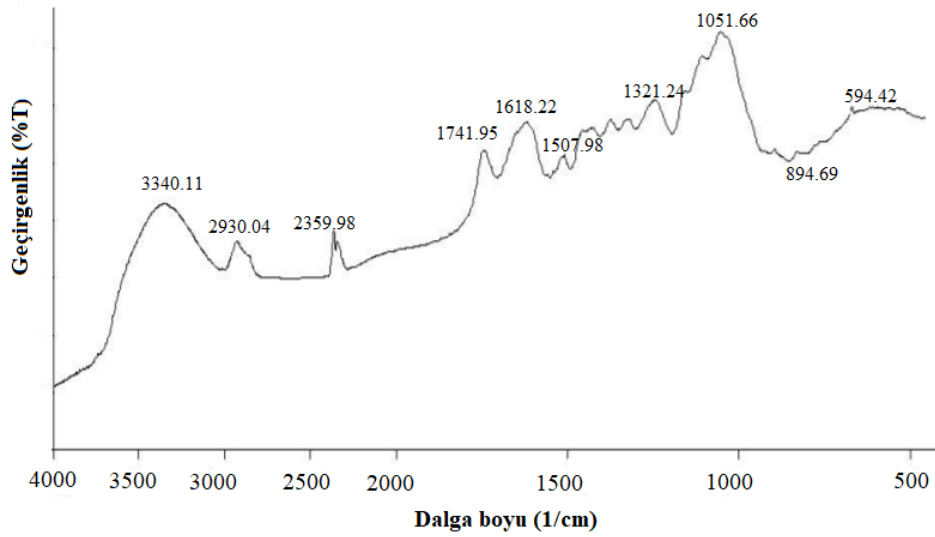
Şekil 1’de yaklaşık 3413 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik, sudaki hidroksil gruplarına ya da fenolik bileşiklere bağlı olarak ortaya çıkan tipik O-H gerilme pikidir. Bu durum genellikle kömür yapısında bulunan nemin varlığına bağlı olarak, linyitin kızılötesi spektrumunda serbest hidroksil grubu ve hidroksil bağı görülmesine neden olmaktadır. Hidroksil içeren yapılar; fenoller, alkoller ve karboksilik yapılardır. Kömürdeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar arasında karboksil, hidroksil, kuinon, metoksil ve eter grupları bulunur (Acar ve Kılıç, 2018).

Alifatik yapının göstergesi olan ve hidrokarbon türlerine bağlı olarak ortaya çıkan C-H titreşim bandı ise 2920 cm^{-1} değerinde görülmüştür. 1618 cm^{-1} piki aromatik yapıdaki C=C ve C=O siklo olefin gerilmelerini, 1436 cm^{-1} pik yapı içerisindeki metal (Ca, Mg, Na, K) iyonlarına ait karboksilat gruplarını belirtmektedir.

1038 cm^{-1} civarındaki pik Si-O-Al/Fe/Mg vb. gerilmeleri, 915 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} piki C-H aromatik bileşenlerine ait yapıları göstermektedir. (Lievens vd., 2013; Özbayoğlu vd., 2009; Elbeyli ve Pişkin, 2006).



Şekil 1:
Arguvan linyitinin FTIR spektrumu



Şekil 2:
Ceviz kabuğunun FTIR spektrumu

Şekil 2’de, 3340 cm⁻¹ dalga boyu civarında görülen titreşim bandı hidroksil piki olup, yapıdaki su molekülünden kaynaklanan O-H gerilim titreşimleridir. 2930 cm⁻¹’de gözlenen pik metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilimine ait olup, alifatik hidrokarbonların varlığını

göstermektedir. 2360 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pik, $\text{C}\equiv\text{C}$ gerilmesine bağlanabilir. 1742 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{O}$ titreşimine bağlı olan pik yapıda keton, ester ya da alifatik asit gruplarının varlığına işaret etmektedir. 1618 cm^{-1} civarında yer alan asimetrik gerilme titreşimleri $\text{C}=\text{O}$ bağlarına bağlı olup, yapıdaki asit, aldehit ve keton bileşiklerine ait fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. 1508 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikin lignindeki aromatik halka titreşimlerine bağlı olduğu düşünülmüştür. 1321 cm^{-1} 'deki pik selülozdan kaynaklanan C-H ve ester, alkol ve fenol gruplarına ait olan C-O gerilimine bağlıdır (Yang ve Lua, 2003; Apaydın Varol vd., 2007). 1052 cm^{-1} civarında gözlemlenen pikin primer alkollere bağlı C-O ve aromatik halkadaki C-H titreşimine bağlı olduğu söylenebilir. 895 cm^{-1} 'deki pik selülozdaki düzlem dışı C-H eğilmesine, 594 cm^{-1} 'deki pik ise C-O-H bükülmesine bağlı olarak ortaya çıkmış olabilir (Liu vd., 2015; Niu vd., 2016; Odeh, 2015; Plis vd., 2015). Şekil 2'deki pikler ve oluştukları dalga boyları incelendiğinde, ceviz kabuğunda selüloz ve hemiselülozun yanında temelde alkol, fenol, eter, ester ve karbonil gibi grupların varlığı görülmüştür.

Ceviz kabuğunun FTIR spektrumunda yer alan fonksiyonel gruplar Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Ceviz kabuğunun FTIR spektrumundaki fonksiyonel gruplar

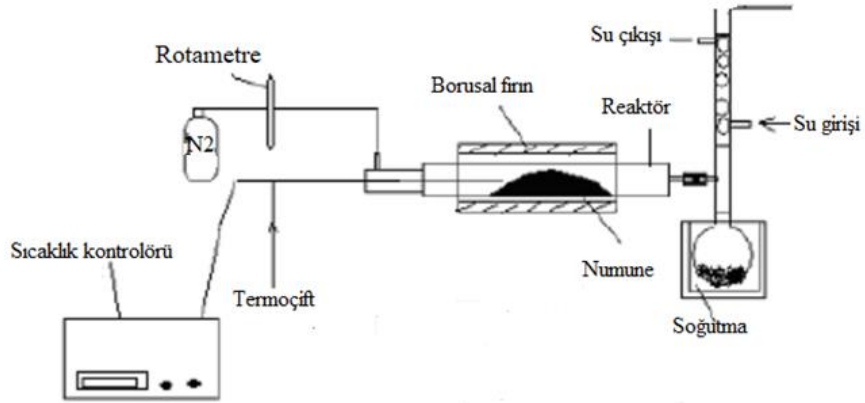
Fonksiyonel grup	Dalga boyu (cm^{-1})	Bileşik
O-H	3340	H_2O
C-H	2930	Alkil, alifatik hidrokarbonlar
C-O	1618	Aldehitler, ketonlar, asitler
C-H	1321	Alkil, alifatik gruplar
C-O, C-O-H	895-594	Eterler, alkoller, fenoller

2.2. Yöntem

Hammaddeler 80 mm iç çapa ve 1200 mm uzunluğa sahip bir çelik küvet içinde, çelik reaktöre yerleştirilerek Protherm PZF 12/50/700 model üç zonlu borusal fırın kullanılarak 150 ml/dk N_2 gazı akışı, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve 60 dakika piroliz süresi sabit tutularak, farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600°C) pirolize tabi tutulmuştur. Deneyler farklı karışım oranlarında (kömür:biyokütle ağırlıkça 1:0, 0:1, 1:1, 1:2 ve 1:3) gerçekleştirilmiştir. Fırın çıkışına geri soğutucu bağlanarak çıkan gazın yoğunlaşmasıyla piroliz sıvısının verimi hesaplanmıştır. Buna bağlı olarak her bir deney için katı, sıvı ve gaz verimleri hesaplanmıştır. Fırın 24 saat sonra açılarak içerisindeki katı ürün alınmıştır. Pirolizin yapıldığı fırın Şekil 3'de, deney düzeneği ise Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 3:
Piroliz işleminin yapıldığı üç zonlu borusal fırın



Şekil 4:
Piroliz deney düzeneği

Tüm deneylerden elde edilen ürün verimleri (1)-(3) eşitlikleriyle hesaplanmıştır. Ayrıca çar ürünlerin elementel analizleri de yapılmıştır.

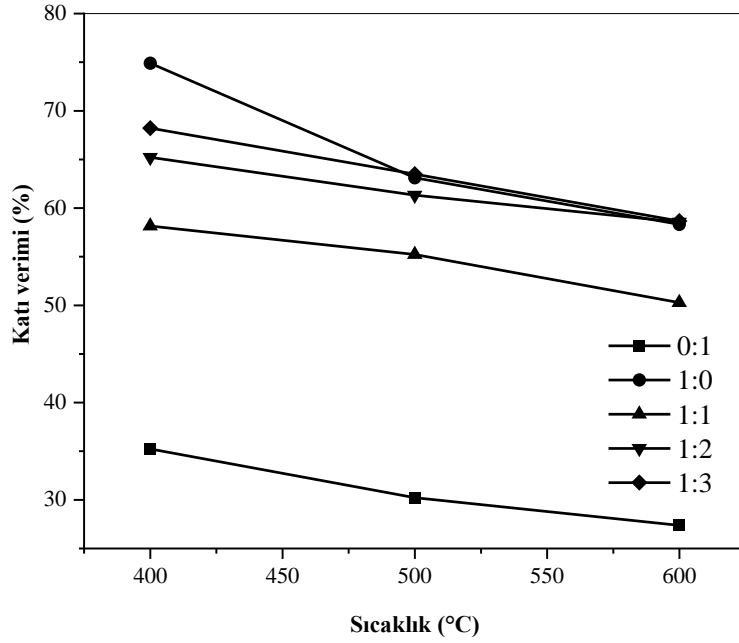
$$\%Kati = \frac{Kati\ miktarı\ (g)}{Toplam\ örnek\ miktarı\ (g)} \times 100 \quad (1)$$

$$\%Sıvı = \frac{Sıvı\ miktarı\ (g)}{Toplam\ örnek\ miktarı\ (g)} \times 100 \quad (2)$$

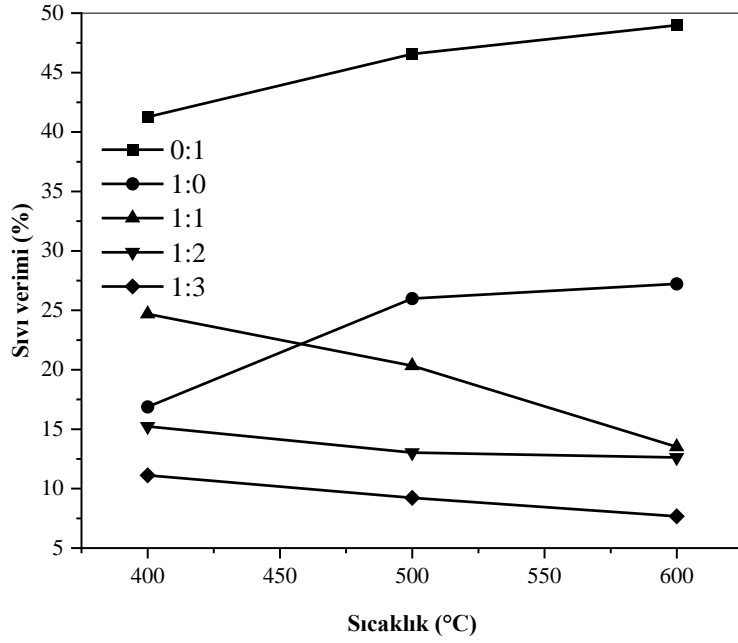
$$\%Gaz = \frac{Toplam\ örnek\ miktarı\ (g) - [Kati\ miktarı\ (g) + Sıvı\ miktarı\ (g)]}{Toplam\ örnek\ miktarı\ (g)} \times 100 \quad (3)$$

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

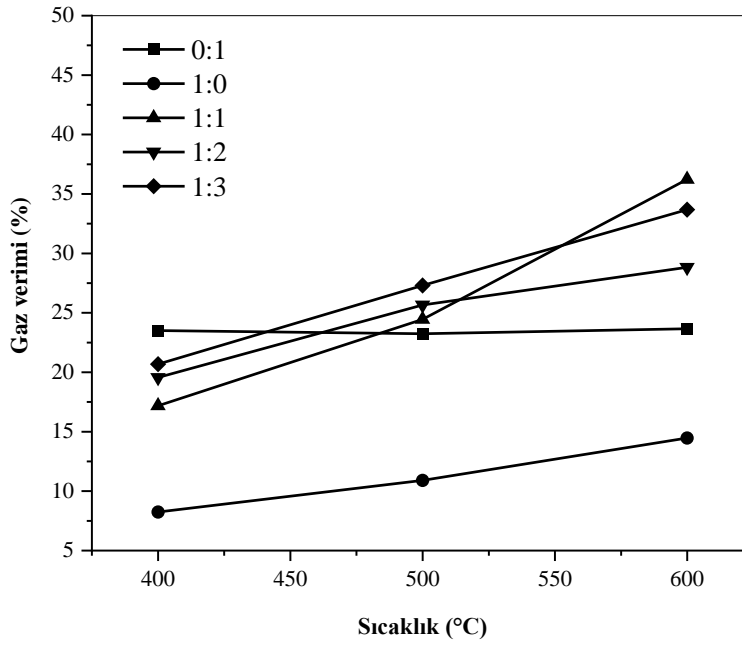
Arguvan linyiti (AL) ve ceviz kabuğu'nun (CK) farklı sıcaklık ve karışım oranlarındaki piroliz ürün verimleri Şekil 5a, 5b, 5c ve Tablo 4'de verilmiştir.



(5a)



(5b)



(5c)

Şekil 5:

Linyit ve ceviz kabuğunun farklı sıcaklık ve karışım oranlarında katı (a), sıvı (b) ve gaz (c) verimleri

Katı, sıvı ve gaz miktarları piroliz sıcaklığı ile değişmekte olup, bunların kimyasal bileşimleri de oldukça farklı olmaktadır. Piroliz sıcaklığının artması ile birlikte, sıvı ve katı ürünlerin hem miktarları hem de H/C ve O/C oranları azalmaktadır (Miller, 2005). Şekil 5 incelendiğinde, buna uygun olarak tüm karışım oranlarında sıcaklık arttıkça katı ürün veriminin azaldığı, gaz ürün verimlerinin ise arttığı görülmüştür. Karışımdaki biyokütle oranı arttıkça, sıvı ürün veriminde azalma olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4. Linyit ve ceviz kabuğunun farklı sıcaklık ve farklı karışım oranlarında pirolizi sonucu hesaplanan ürün verimleri

Deney No.	Karışım oranı	Sıcaklık	Katı verimi	Sıvı verimi	Gaz verimi
	AL:CK	(°C)	(%)	(%)	(%)
1	0:1	400	35,23	41,27	23,50
2	0:1	500	30,21	46,56	23,23
3	0:1	600	27,36	48,98	23,66
4	1:0	400	74,89	16,87	8,24
5	1:0	500	63,12	25,98	10,90
6	1:0	600	58,32	27,22	14,46
7	1:1	400	58,15	24,68	17,17
8	1:1	500	55,22	20,33	24,45
9	1:1	600	50,28	13,50	36,22
10	1:2	400	65,22	15,22	19,56
11	1:2	500	61,32	13,02	25,66
12	1:2	600	58,56	12,62	28,82
13	1:3	400	68,22	11,11	20,67
14	1:3	500	63,48	9,22	27,30
15	1:3	600	58,67	7,66	33,67

Tablo 4 incelendiğinde, ceviz kabuğu (0:1) için artan sıcaklıkla birlikte katı veriminin azalmasına rağmen, özellikle sıvı veriminde önemli bir artış olduğu (yaklaşık %8) gözlenmiştir. Gaz veriminde kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Linyit için ise (1:0) artan sıcaklıkla birlikte katı veriminin azaldığı, buna karşılık sıvı ve gaz verimlerinin arttığı görülmüştür.

1:1 karışım oranında sıcaklık arttıkça, katı veriminin %7,87 ve sıvı veriminin %11,18 azaldığı, buna karşılık gaz veriminin ise %19,05 oranında arttığı belirlenmiştir. Bu oranda yapılan piroliz sonucunda en yüksek katı (yaklaşık %58) ve sıvı verimi (yaklaşık %25) 400 °C sıcaklıkta, gaz verimi ise (yaklaşık %36) 600 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. 1:2 karışım oranında artan sıcaklıkla birlikte, katı veriminin %6,66 azaldığı ve gaz veriminin ise %9,26 oranında arttığı gözlenmiştir. Sıvı veriminde ise önemsiz bir azalma (yaklaşık % 2,6) olmuştur. Bu oranda en yüksek katı (yaklaşık %65) ve sıvı (yaklaşık %15) verimleri 400 °C sıcaklıkta, gaz verimi ise (yaklaşık %29) 600 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. 1:3 karışım oranında ise sıcaklık arttıkça katı veriminin %9,55 ve sıvı veriminin %3,45 azaldığı, buna karşılık gaz veriminin ise önemli oranda (%13) arttığı belirlenmiştir. Bu oranda da en yüksek katı (yaklaşık %68) ve sıvı verimi (yaklaşık %11) 400 °C sıcaklıkta, gaz verimi ise (yaklaşık %34) 600 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Aynı sıcaklıklarda karışımdaki biyokütle oranı arttıkça katı veriminin arttığı görülmüştür. Örneğin; 400 °C sıcaklıkta 1:1 karışım oranında katı verimi %58,15 iken, 1:3 karışım oranında bu değer % 68,22'ye yükselmiştir. Bu verilere dayanarak, aynı sıcaklıklarda çalışıldığında karışımdaki biyokütle artışının, katı ürün verimini olumlu yönde etkilediği söylenebilir.

Tablo 5. Çar ürünlerin elementel analiz sonuçları

Deney No.	Karışım oranı (AL:CK)	Sıcaklık (°C)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
1	0:1	400	51,23	5,98	0,18	-
2	0:1	500	53,65	5,27	0,16	-
3	0:1	600	55,11	4,99	0,13	-
4	1:0	400	35,28	4,66	0,64	3,69
5	1:0	500	37,12	4,22	0,61	3,54
6	1:0	600	38,11	4,13	0,60	3,44
7	1:1	400	40,17	5,64	0,63	3,16
8	1:1	500	42,23	5,51	0,59	3,13
9	1:1	600	43,08	5,48	0,58	3,11
10	1:2	400	55,36	5,81	0,47	2,95
11	1:2	500	60,33	5,25	0,35	2,45
12	1:2	600	68,44	5,10	0,28	2,13
13	1:3	400	72,69	5,66	0,19	1,84
14	1:3	500	75,03	4,64	0,18	1,23
15	1:3	600	78,63	4,23	0,17	0,86

Tablo 5’de verilen katı ürünlerin elementel analiz sonuçlarına göre tüm karışım oranlarında, sıcaklığın artmasıyla birlikte tüm örneklerin C içeriklerinde artış; H, N ve S içeriklerinde ise azalma olduğu belirlenmiştir. C içeriğinin yüksek, S içeriğinin ise düşük olduğu çar ürünlerin dumansız yakıt olarak kullanılması hem daha yüksek ısıl değer hem de çevresel sorunlar açısından oldukça önemli olacaktır.

Karışım oranı göz önüne alındığında aynı sıcaklıklarda, artan biyokütle oranıyla C içeriklerinde artış, S içeriklerinde ise azalma olduğu görülmüştür. 600°C’de 1:1 karışım oranında %43,08 olan C içeriği, 1:3 oranında %78,63’e yükselmiştir. S içeriği ise %3,11’den, %0,86’ya kadar düşmüştür. Bu değerler, deneylerden elde edilen en optimum sonuçlardır.

Sıcaklık arttıkça dumansız yakıt olarak kullanılacak olan katı ürünün verimi azalmasına rağmen, C ve S içerikleri önemli oranda değiştiğinden bu azalma ihmal edilerek yüksek sıcaklık (600°C) ve karışım oranının (1:3) seçilmesi uygun görülmüştür.

4. SONUÇLAR

Linyit ve biyokütle karıştırılarak yapılan tüm piroliz deneyleri sonucunda karışımdaki biyokütle miktarı ve sıcaklık arttıkça katı ve sıvı verimlerinin düştüğü, gaz verimlerinin ise arttığı gözlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte makromoleküler yapı daha küçük birimlere parçalanmakta ve sonuçta bu küçük organik birimler gaz ürünlere dönüştüğünden gaz ürünün artması beklenen bir olaydır.

Kömür piroliz (1: 0) sonuçları, karışım deneyleri (1: 1, 1: 2 ve 1: 3) ile karşılaştırıldığında, özellikle C ve S içerikleri açısından kömür ve biyokütlenin birlikte kullanılmasının faydalı olduğu görülmüştür. 600°C’de kömür çarında %38 civarında olan C içeriği, 1:3 karışım oranında %79’a yükselmiştir. %41 civarındaki bu artış, biyokütle kullanımının önemini ve gereğini göstermiştir. S içeriği ise %3,44’den %0,86’ya düşmüştür. Kömür ve biyokütle karışımlarının pirolizi ile elde edilen katının düşük S içeriği ile çevre kirliliğini de azaltmak mümkün olacaktır. Bu sonuçlara göre, dumansız yakıt için optimum piroliz şartları; 1:3 karışım oranı ve 600°C sıcaklık olarak belirlenmiştir.

Yapılan tüm bu çalışmalar sonucunda, linyit ve biyokütlenin farklı oranlardaki karışımlarını düşük emisyon ve yüksek verimle yakarak enerji üretmenin ve piroliz sonucu elde edilen katı ürünün dumansız yakıt olarak kullanılmasının mümkün olacağı kanısına varılmıştır. Bu sayede elde edilen çarın düşük S içeriği ile, hem çevre kirliliği azaltılacak hem de ülkemizin temiz enerji gereksiniminin bir kısmı karşılanabilecektir. Linyit-biyokütle karışımlarının pirolizinde sonuç ürünün C oranlarının artması, sanayi ve enerji üretiminde tarımsal atıkların kullanımının artırılması açısından önemli bir sonuçtur.

Dumansız yakıt olarak kullanılması düşünülen katı ürünün verimi ve enerji değerleri, çeşitli katalizörlerin varlığında, farklı deney koşulları altında ve farklı biyokütleler kullanılarak artırılabilir. Bu nedenle konu ile ilgili daha detaylı çalışmalar yapılması uygun olacaktır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazar, bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylamaktadırlar.

YAZAR KATKISI

Aydan Aksoğan Korkmaz, çalışmanın her aşamasında %100 katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

1. Acar, S. ve Kılıç, M. (2019) Eğirdir Yöresinde Bulunan Linyit Kömürlerine Fizikokimyasal İşlemler Uygulanarak Elde Edilen Adsorbent ile Boyar Madde Gideriminin Araştırılması, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23 (1), 207-226. doi: 10.19113/sdufenbed.485102
2. Akgül, G. (2017) Biyokömür: Üretimi ve Kullanım Alanları, *S.Ü. Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5 (4), 485-499. doi:10.15317Scitech.2017.107
3. Apaydın Varol, E., Pütün, E. ve Pütün, A.E. (2007) Slow Pyrolysis of Pistachio Shell, *Fuel*, 86, 1892-1899. doi:10.1016/j.fuel.2006.11.041
4. Biagini, E., Lippi, F., Petarca, L. And Tognotti, I. (2002) Devolatilization Rate of Biomasses and Coal-Biomass Blends: An Experimental Investigation, *Fuel*, 81, 1041-1050. doi:10.1016/S0016-2361(01)00204-6
5. Blesa, M.J., Miranda, J.L., Moliner, R., Izquierdo, M.T. ve Palacios, J.M. (2003) Low-Temperature Co-Pyrolysis of A Low-Rank Coal and Biomass to Prepare Smokeless Fuel Briquettes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70, 665-677. doi:10.1016/S0165-2370(03)00047-0
6. Bridgwater, A. ve Peacocke, G. (2000) Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(1), 1-73. doi:10.1016/S1364-0321(99)00007-6
7. Ebrahimi, A., Zarei, A., Fatahi, R. Ve Varnamkhasti, M.G. (2009) Study on some morphological and physical attributes of walnut used in mass models, *Scientia Horticulturae*, 121(4), 490-494. doi:10.1016/j.scienta.2009.02.021
8. Elbeyli, İ.Y. ve Pişkin, S. (2006) Combustion and pyrolysis characteristics of Tunçbilek lignite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83, 721-726.
9. Haykırı-Açma, H. ve Yaman, S. (2007) Synergy in Devolatilization Characteristics of Lignite and Hazelnut Shell During Co-Pyrolysis, *Fuel*, 86, 373-380. doi:10.1016/j.fuel.2006.07.005
10. Haykırı-Açma, H. ve Yaman, S. (2010) Interaction Between Biomass and Different Rank Coals During Co-Pyrolysis, *Renewable Energy*, 35, 288-292. doi:10.1016/j.renene.2009.08.001
11. Jones, J.M., Kubacki, M., Kubica, K., Ross, A.B. ve Williams, A. (2005) Devolatilisation Characteristic of Coal and Biomass Blends, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, 502-511. doi:10.1016/j.jaap.2004.11.018
12. Labuckas, D.O., Maestri, D.M., Perello, M., Martinez, M.L. ve Lamarque, A.L. (2008) Phenolics from walnut (*Juglans regia* L.) kernels: Antioxidant activity and interactions with proteins, *Food Chemistry*, 107(2), 607-612. doi:10.1016/j.foodchem.2007.08.051
13. Leonard, J.W. and Hardinge, B.C. (1991). *Coal Preparation (5th Edition)*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., Colorado.
14. Lievens, C., Ci, D., Bai, Y., Ma, L., Zhang, R., Chen, Y.J., Gai, Q., Long, Y. ve Guo, X. (2013) A study of slow pyrolysis of one low rank coal via pyrolysis-GC/MS, *Fuel Processing Technology*, 116, 85-93. doi:10.1016/j.fuproc.2013.04.026
15. Liu, S., Chen, X., Liu, A., Wang, L. ve Yu, G. (2015) Co-pyrolysis characteristic of biomass and bituminous coal, *Bioresource Technology*, 179, 414-420. doi:10.1016/j.biortech.2014.12.025

16. Miao, Z., Wu, G., Li,P., Meng, X. ve Zheng, Z. (2012) Investigation into Co-Pyrolysis Characteristics of Oil Shale and Coal, *International Journal of Mining Science and Technology*, 22, 245-249. doi:10.1016/j.ijmst.2011.09.003
17. Miller, B.G. (2005). *Coal Energy Systems*. Elsevier Academic Press, San Diego.
18. Niu, Z., Liu, G., Yin, H., Wu, D. ve Zhou, C. (2016) Investigation of mechanism and kinetics of non-isothermal low temperature pyrolysis of perhydrous bituminous coal by in-situ FTIR, *Fuel*, 172, 1–10. doi:10.1016/j.fuel.2016.01.007
19. Odeh, A. O. (2015). Oualitative and quantitative ATR-FTIR analysis and its application to coal char of different ranks, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 43, 129-137. doi:10.1016/S1872-5813(15)30001-3
20. Özbayoğlu, G., Depci, T. ve Ataman, N. (2009) Effect of microwave radiation on coal flotation, *Energy Sources Part A*, 31, 492-499. doi:10.1080/15567030701531337
21. Plis, A., Lasek, J., Skawinska, A. ve Zuwała, J. (2015) Thermochemical and kinetic analysis of the pyrolysis process in Cladophora glomerata algae, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, 166–174. doi:10.1016/j.jaap.2015.07.013
22. Qi, Y., Hoadley, A.F.A., Chaffee, A.L. ve Garnier, G. (2011) Characterisation of Lignite as an Industrial Adsorbent, *Fuel*, 90, 1567-1574. doi:10.1016/j.fuel.2011.01.015
23. Quan, C. ve Gao, N. (2016) Copyrolysis of Biomass and Coal: A Review of Effects of Copyrolysis Parameters, Product Properties, and Synergistic Mechanisms, *Hindawi Publishing Corporation BioMed Research International*, Special Issue, 1-11. doi:10.1155/2016/6197867
24. Sonobe, T., Worasuwannarak, N. ve Pipatmanomai, S. (2008) Synergies in Co-Pyrolysis of Thai Lignite and Corncob, *Fuel Processing Technology*, 89, 1371-1378. doi:10.1016/j.fuproc.2008.06.006
25. Spliethoff, H. and Hein, K.R.G. (1998) Effect of Co-Combustion of Biomass on Emissions in Pulverized Fuel Furnaces, *Fuel Processing Technology*, 54, 189-205. doi:10.1016/S0378-3820(97)00069-6
26. Srinivasan, A. ve Viraraghavan, T. (2008) Removal of oil by walnut shell media. *Bioresource Technology*, 99(17), 8217-8220. doi:10.1016/j.biortech.2008.03.072
27. Yang, T. ve Lua, A.C. (2003) Characteristics of Activated Carbons Prepared from Pistachio-nut Shells by Physical Activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 408-417. doi:10.1016/S0021-9797(03)00689-1
28. Yuan, S., Dai, Z., Zhou, Z., Chen, X., Yu, G. ve Wang, F. (2012) Rapid Co-Pyrolysis of Rice Straw and A Bituminous Coal in A High-Frequency Furnace and Gasification of the Residual Char, *Bioresource Technology*, 109, 188-197. doi:10.1016/j.biortech.2012.01.019