



YERFISTIĞI KABUĞUNUN FARKLI İZOTERMAL ŞARTLARDA PİROLİZİ VE KİNETİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

A STUDY ON THE PYROLYSIS OF PEANUT SHELLS AT DIFFERENT ISOTHERMAL CONDITIONS AND DETERMINATION OF THE KINETIC PARAMETERS

Şeyda TAŞAR^{1*}, Fatih KAYA¹, Ahmet ÖZER¹

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye.
sydtasar@firat.edu.tr, fatihkaya@firat.edu.tr, aozer@firat.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 25.08.2014, Kabul Tarihi/Accepted: 14.11.2014

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2014.74936

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Biyokütle kaynaklarından enerji ve kimya endüstrisi için gerekli hammaddeleri üretmek amacı ile uygulanan piroliz işlemi, bir termal dönüşüm sürecidir. Piroliz kinetiğinin belirlenmesi, piroliz süreci için uygun ekipman ve süreç tasarımının yapılabilmesi amacı ile önem arz etmektedir. Bu hedefle, bu çalışmada yer fıstığı kabuğunun piroliz çalışması 300-700 °C sıcaklık aralığında statik atmosfer altında kül fırınında gerçekleştirildi. Çeşitli parametrelerin termal bozunma hızı ve katı ürün verimi üzerine etkisi araştırıldı. Etkisi incelenen parametreler sıcaklık 300-700 °C, partikül boyutu 4-50 mesh, peletleme ve peletleme basıncı 1.103-5.103 kgf/cm²'dir. Yerfıstığı kabuğunun pirolizi sonucu elde edilen termogramlar ve bozunmayı temsil eden yirmi farklı teorik model eşitlik dikkate alınarak, Coast-Redfern yöntemi ile toplam bozunma basamağı için regresyon katsayıları belirlendi. Teorik model eşitliklerinin regresyon katsayılarına göre, bozunmayı en iyi temsil eden kinetik modeller tespit edildi. Bozunmayı en iyi temsil eden model eşitlikler kullanılarak global reaksiyon için, aktivasyon enerjisi (E_a) ve Arrhenius Frekans Faktörü ln(A) sırasıyla 38.245 kJ/mol ve 8.124 olarak hesaplandı.

Anahtar kelimeler: Yerfıstığı kabuğu, Piroliz, Kinetik, Peletleme, Partikül boyutu.

Abstract

The pyrolysis process, which is applied for the aim of producing energy and raw materials which are implemented for the chemical industry from biomass sources, is a thermal conversion process. Determination of the pyrolysis kinetic parameters are important in order to suitable equipment and process design. In this target, in the study the pyrolysis of peanut shells was conducted in a muffle furnace at static atmosphere with temperatures ranging from 300-700 °C. The effects of various parameters on the rate of thermal decomposition rate and the solid yield were determined. The parameters of interest were temperature 300-700 °C, particle size 4-50 mesh, pelletizing, and pelletizing pressure 1.103-5.103 kgf/cm². Regression coefficients for the total decomposition step were obtained using the thermographs were obtained as a result of the pyrolysis of the peanut shells, and 20 different theoretical model equations that represented the degradation by the Coast-Redfern method. According to regression coefficients of the theoretical model equations, we determined the kinetic model that best represented the degradation. Using this model to represent the degradation, the activation energy (E_a) and Arrhenius frequency factor ln(A) for the total reaction were calculated to be 38.245 kJ/mol and 8.124, respectively.

Keywords: Peanut shells, Pyrolysis, Kinetics, Pelletizing, Particle size

1 Giriş

Çevre bilincinin 20. yüzyılın ikinci yarısından sonra daha belirgin hale gelmesiyle beraber, insanoğlu da çevreye verdiği zararın farkına varmaya ve azaltmaya başlamıştır. Son zamanlarda, gerek enerji gereksinimindeki artış gerekse çevre bilincindeki yükselme ile fosil enerji kaynaklarına alternatif enerji kaynakları arayışı içine girilmiştir. Bu arayışlar, araştırmacıları biyokütle enerjisi ve mevcut ulusal biyokütle kaynaklarını araştırmaya yönelmiştir. Bu amaçla yürütülen çalışmaların sonucu olarak Türkiye'nin mevcut ve planlanan biyokütle kaynaklarının miktarı ve enerji kapasiteleri Tablo 1-2'deki gibi gruplandırmıştır [1],[2].

Yerfıstığı (*Arachis hypogaea*) baklagiller familyasından gelen, tek yıllık, yazlık bir bitkidir. Dünya'da çok değerli bir yağ bitkisi, Türkiye'de çerez bitkisi olarak tanınmaktadır. Dünya bitkisel yağ üretiminde kullanılan yaklaşık 8 yağ bitkisinden ilk 3'ü içerisinde yer almaktadır. Gerek insan gıdası ve hayvan yemi olarak kullanılması gerekse toprağı azot yönünden zenginleştirilmesi bakımından önem teşkil etmektedir. Bileşiminde yaklaşık %45-55 yağ, %20-25 protein, %16-18 karbonhidrat, %5 mineral madde bulunmaktadır [3].

Dünyada üretilen yer fıstığının miktarı yıllık 18.54 milyon tondur. Dünya üretiminin %33'ünü Hindistan, %26'sını Çin, %24'ünü Afrika, %10'unu Kuzey Amerika'nın karşıladığı bilinmektedir. Türkiye'de ortalama yıllık 70 bin ton ürün elde edilmekte olup mevcut üretimin %95'i Akdeniz bölgesinde yetiştirilmektedir. Yer fıstığı bitkisinin %35'ini kabuğunun oluşturduğu bilinmektedir. Yerfıstığı kabuğu Dünyada (6.49 milyon ton/yıl) ve Türkiye'de (24.50 bin ton/yıl) önemli bir potansiyele sahiptir. Bu yönüyle atık bitkisel biyokütle kaynakları içerisinde yerfıstığı kabuğu önemli bir yer teşkil etmektedir [4].

Atık biyokütle kaynakları, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunluklu, düşük ısı değerli ve genellikle homojen olmayan bir yapıdadır. Biyokütle atıklarından yakıt kalitesi yüksek, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde ve daha kullanışlı katı, sıvı ve gaz yakıtlar (kolay taşınabilir, depolanabilir ve kullanılabilir) veya kimya endüstrisi için değerli ürünler elde edebilmek amacı ile fiziksel süreçler (boyut küçültme, kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve briketleme) ve dönüşüm proseslerinden (biyokimyasal, termokimyasal ve esterleşme prosesleri) yararlanılmaktadır [5]-[7]. Bu kapsamda son zamanlarda özellikle atık biyokütle kaynaklarının pirolizi, piroliz ürün

verimleri, ürünlerin enerji içeriği, bileşimi ve kullanım alanına ilişkin çok sayıda araştırma yürütülmektedir [8]-[16]. Yürütülen çalışmalar biyokütlenin termal davranışının, biyokütlenin yapısına, kimyasal bileşimine ve süreç parametrelerine (ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz son sıcaklığı, katalizör vb.) bağlı olduğu göstermektedir.

Lignoselülozik yapıda olan bitkisel menşeli biyokütle kaynaklarının temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz, ekstrakte edilebilen maddeler (reçineler, vaksalar, tanenler vb.) ve lignindir [5],[6]. Biyokütlenin yapısını oluşturan bu temel bileşenlerin farklı reaktivitelere sahip oldukları ve farklı sıcaklık aralıklarında termal bozunmaya uğradıkları bilinmektedir. Ayrıca süreç parametrelerine (sıcaklık, ısıtma hızı, katalizör vb.) bağlı olarak, her bir bileşenin termal parçalanma sürecinde eş zamanlı birçok reaksiyonun meydana geldiği ifade edilmektedir [14],[17]-[20]. Paralel ve seri kompleks tepkimeler dizisi ile yürüyen piroliz süreci için uygun ekipman ve süreç tasarımının yapılabilmesi için piroliz kinetiğinin belirlenmesi gerekmektedir.

Bir katı faz bozunması olan piroliz sürecinin kinetik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla termogravimetrik yöntemlerden faydalanılmaktadır. Termogravimetrik analiz sonucu zamana bağlı ağırlık azalması verilerinden elde edilen eğrinin şeklinin tepkime kinetiğinin fonksiyonu olduğu bilinmektedir [14]. Bu eğriden yararlanılarak, toplam tepkime kinetiği ya da lignoselülozik yapıya sahip biyokütlerde, temel bileşenlerin (selüloz, hemiselüloz ve lignin) bozunma basamakları için ayrı ayrı bozunma kinetiğinin ortaya konulabildiği ifade edilmektedir [21]-[24].

Sunulan çalışmada, önemli bir potansiyele sahip olan yerfıstığı kabuğunun statik atmosfer altında ve izotermal şartlarda piroliz (termal bozunma) süreci incelenmeye çalışıldı. Bu amaçla yer fıstığının termal bozunma hızı ve karbonize (katı) ürün verimi üzerine, partikül boyutu, sıcaklık, peletleme ve peletleme basıncı gibi parametrelerin etkisi ortaya konulmaya çalışıldı. Elde edilen

zamana bağlı ağırlık azalması verileri, yirmi farklı katı faz teorik bozunma model eşitlikleri dikkate alınarak değerlendirildi. Süreci en iyi temsil eden model eşitlikleri kullanılarak hız sabitleri, aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü hesaplandı.

2 Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan yer fıstığı kabuğu (YFK) Adana il sınırları içerisinde yer alan yerel işletmelerden temin edilmiştir. Yerfıstığı kabuğunun, kül miktarı ASTM-D1102, uçucu madde miktarları ASTM-E872 standardına göre belirlenmiştir. Yer fıstığı kabuğunun nem içeriği 105 °C'de Mettler LJ16 nem tayin cihazı kullanılarak belirlenmiştir. YFK'nin kimyasal bileşimi (ekstraktif madde, hemiselüloz, lignin ve selüloz) Li ve diğ. (2004)[25]'nin çalışmasında yer alan analitik metotlardan faydalanılarak ortaya konulmuştur.

Yerfıstığı kabuğunun ve karbonize ürünlerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla uygulanan FTIR spektrumu, ATI Unicam Mattson 1000 model FTIR spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için 105 °C'de kurutulmuş spektroskopik saflıktaki KBr'den yaklaşık 0.99 g tartılmış üzerine yaklaşık 10 mg YFK ilave edilerek agat havanda homojen hale getirilmiştir. Homojen hale getirilen numuneden, vakum pompasına bağlanabilen pelet hazırlama aparatı kullanılarak 0.3 g'lık peletler hazırlanmıştır. Peletleri hazırlanması için 1 dakika süreyle $5 \times 10^3 \text{ kgf/cm}^2$ lik basınç uygulanmıştır. Ölçümler, $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığı için ve 16 tarama yapılarak yürütülmüştür.

Piroliz deneyleri statik atmosfer altında, kül fırınında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar en az üç paralel çalışmanın ortalaması dikkate alınarak sunulmuştur. Sıcaklığın (300, 400, 500, 600 ve 700 °C) etkisinin incelendiği çalışmalarda 50 mesh elek altı numune kullanılmıştır.

Piroliz ürün verimi üzerine partikül boyutu (4, 16, 30, 50 mesh elek altı numuneler), peletleme ve peletleme basıncının ($1.10^3\text{-}5.10^3 \text{ kgf/cm}^2$) etkisi 500 °C nihai sıcaklıkta araştırılmıştır.

Tablo 1: Türkiye'nin yıllık biomass enerji potansiyeli [1],[2].

| Biyokütle Türü | Yıllık Potansiyel (milyon ton) | Enerji Potansiyeli (milyon ton petrol eşdeğeri) |
|----------------------------|--------------------------------|---|
| Yıllık bitkiler | 55 | 14.9 |
| Çok yıllık bitkiler | 16 | 4.1 |
| Ormansal atıklar | 18 | 5.4 |
| Tarımsal endüstri atıkları | 10 | 3.0 |
| Odun endüstrisi atıkları | 6 | 1.8 |
| Hayvan atıkları | 7 | 1.5 |
| Diğerleri | 5 | 1.3 |
| Toplam | 117 | 32.0 |

Tablo 2: Türkiye'nin mevcut ve planlanan biyokütle enerji üretim kapasitesi (kiloton petrol eşdeğeri) [1],[2].

| Biyokütle Türü | 2003 | 2005 | 2010 | 2015 | 2020 | 2025 | 2030 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Klasik biyokütle | 6613 | 6495 | 5754 | 4790 | 4000 | 3345 | 3310 |
| Modern biyokütle | 658 | 766 | 1660 | 2430 | 3520 | 4465 | 4895 |
| Toplam biyokütle | 7271 | 7261 | 7414 | 7320 | 7520 | 7810 | 8205 |

Partikül boyutunun ve sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmada elek analizi ile fraksiyonlarına ayrılan farklı partikül boyutlarındaki YFK numunelerinden birer gramlık örnekler tartılıp sabit tartıma getirilmiş nikel krozelere konulmuştur. Belirlenen nihai sıcaklıkta zamanın fonksiyonu olarak ağırlık değişimleri belirlemeye çalışılmıştır. Bu amaçla eşit miktarda (1 g) numune içerecek şekilde hazırlanan krozeler t=0 anında kül fırınına yerleştirilmiş ve her bir kroze alıkonma süreleri sonunda kül fırınından sırası ile çıkarılmış, desikatörde soğuyuncaya kadar muhafaza edilmiş ve ağırlık azalmaları saptanmıştır.

Peletleme ve peletleme basıncının etkisinin incelendiği çalışmada YFK numunesinden 1±0.05 g tartılarak hidrolik pres yardımıyla 1.10³-5.10³ kgf/cm²lik basınç uygulanarak yaklaşık 13 mm çap, 7 mm yükseklikte silindirik peletler hazırlanmıştır. Hazırlanan peletler sabit tartıma getirilen nikel krozelere konulmuştur. Belirlenen nihai sıcaklıkta (500 °C'de) zamanın fonksiyonu olarak ağırlık değişimleri saptanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla bir adet pelet içerecek şekilde hazırlanan krozeler t=0 anında kül fırınına yerleştirilmiş ve alıkonma süreleri sonunda her bir kroze kül fırınından sırası ile çıkarılmış, desikatörde soğuyuncaya kadar muhafaza edilmiş ve ağırlık azalmaları saptanmıştır. Zamanla ağırlık azalması verilerinden yararlanılarak katı ürün verimi ve piroliz dönüşümü hesaplanmıştır.

3 Bulgular ve Tartışma

Biyokütlenin piroliz sürecinde toplam dönüşüm veriminin ve katı, sıvı, gaz ürün verimlerinin hammaddenin cinsine ve yapısına bağlı olduğu bilinmektedir. Biyokütlenin nem içeriğinin, ısı değerinin, sabit karbon ve uçucu madde oranının, kül/atık oranının, alkali metal içeriğinin, selüloz/lignin oranının piroliz süreci için etkin parametreler olduğu ifade edilmektedir [5]. Bunun yanı sıra biyokütlenin anorganik içeriğinin piroliz sırasında dehidrasyon ve katılaşma tepkimelerini hızlandırdığı ve katı ürün oluşumunu artırırken, katran oluşumunu azalttığı bilinmektedir [26],[27]. Bu nedenle piroliz işlemi uygulanacak atık biyokütle kaynağının yapısının bilinmesinde yarar vardır. Bu amaçla çalışmada kullanılan yarfıstığı kabuğunun kısa (hızlı) ve kimyasal analiz verileri iki paralel çalışmanın ortalaması alınarak elde edilmiş ve Tablo 3'te özetlenmiştir. Yarfıstığı kabuğunun FTIR spektrumu ise Şekil 1'de verilmiştir.

Tablo 3 irdelendiğinde, literatürde piroliz sürecinin uygulanabilmesi için biyokütle kaynaklarının kısa analiz sonuçlarını dikkate alarak ortaya konulan, uygulanabilirlik aralığı içerisinde (nem < %10, kül < 5, uçucu madde > %65) kaldığı görülmektedir. Ayrıca YFK'nin kimyasal analizi, selülozik yapının ağırlıklı olduğu ortaya koymaktadır. Bu sonuç kısa analiz sonucu elde edilen uçucu madde içeriğinin yüksek oluşu ile uyum içerisindedir.

Yarfıstığı kabuğunun FTIR incelendiğinde (Şekil 1), lignoselülozik yapıya sahip diğer biyokütle kaynakları ile benzer pikler içerdiği göze çarpmaktadır [28],[29]. FTIR spektrumuna göre genel olarak aşağıda belirtilen pikler görülmüştür; 3398 cm⁻¹'deki pik fenollerin -OH gruplarını ve alkollerin varlığını göstermektedir [30]. Bu pik yer fıstığı kabuğunun yapısında bulunduğu bilinen selüloz ve lignin moleküllerinin -OH gruplarından kaynaklanmaktadır. 2936 cm⁻¹'deki pik alifatik CH₃, CH₂ gruplarının asimetrik C-H gerilmesini, 1742 cm⁻¹ hemiselülozun C=O gerilmesi titreşimini işaret

etmektedir. 1653 cm⁻¹ ligninin karbonil gruplarının C=O bağının gerilme titreşimini ve 1517 cm⁻¹ ligninin aromatik halka yapısındaki etilenin (-C=C-) gerilme titreşimini temsil etmektedir. 1460 cm⁻¹ aromatik (-CH₃) grubu C-H deformasyon titreşimi ligninin alifatik kısımlarından kaynaklanmaktadır. Yapıda görülen diğer pikler 1377 cm⁻¹: metil ve fenil alkollerin alifatik C-H eğilme titreşimini; 1261 cm⁻¹: lignin ve ksilenin halka yapısındaki C-O gerilme titreşimini; 1050 cm⁻¹: selüloz ve hemiselülozun C-OH gerilme titreşimini temsil etmektedir [31].

YFK'nin izotermal şartlarda yürütülen piroliz sürecinde, katı ürün verimi ve ısıl bozunma hızı üzerine sıcaklık, partikül boyutu, peletleme ve peletleme basıncının etkisini ifade eden termogramlar Şekil 2-5'te verilmiştir.

Piroliz ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi (Şekil 2) incelendiğinde, artan piroliz nihai sıcaklığı ile katı ürün veriminde azalma gözlemlenmiştir. Pirolizin yüksek sıcaklıkta yürütülmesi numune ile çevre arasındaki sıcaklık farkının daha yüksek olmasına, ısı transfer hızının arttırmasına, partikülün merkezi ile yüzeyi arasındaki sıcaklık farkının düşmesine sebep olmaktadır. Buna bağlı olarak uçucu bileşenlerin büyük bölümünün partikülden ayrılabilirdiği ve piroliz dönüşüm veriminin arttığı yani katı ürün veriminin azaldığı ifade edilmektedir. Sıcaklıkla katı ürün veriminde gözlenen azalma önceki çalışmalar ile uyum göstermektedir [9]-[12],[32],[33].

Piroliz katı ürün veriminin partikül boyutu ve peletleme işlemi ile değişimi (Şekil 3-4) incelendiğinde, bu parametrelerin bozunma hızı üzerine etkin olduğu fakat nihai katı ürün verimi üzerine belirgin bir etkilerinin olmadığı gözlemlenmiştir. Partikül boyutunun, ısıtma hızı ile benzer bir etki oluşturduğu yani uçucu madde çıkış hızını etkilediği bilinmektedir. Partikül boyutunun küçülmesi ile numunenin ısı parçalanması hızlanmakta ve artan geçici basınç gradyenti ile uçucu madde çıkış hızı artmaktadır. Piroliz esnasında uçucu madde çıkış hızının artması ise katı ürün veriminin artmasına yol açan tepkimelerin oluşumunu engellemektedir. Büyük partikül boyutlarında uçucu maddelerin piroliz ortamında kalış süresi uzamakta ve bunun sonucu katı ürün verimini arttıran repolimerizasyon ve rekondenzasyon tepkimelerinin oluşumuna yol açtığı bilinmektedir.

Ayrıca partikül boyutunun küçük olmasının, kütle transferinin sınırlayıcı etkisini azalttığı farklı araştırmacılar tarafından yürütülen çalışmalarda belirlenmiştir [10],[12],[14],[34].

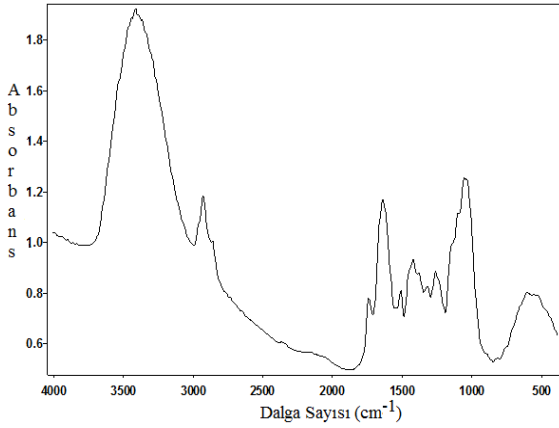
Şekil 5 incelendiğinde, peletleme basıncı ile bozunma hızı ve katı ürün verimi arasında çalışılan şartlarda belirgin bir ilişki olmadığı görülmektedir. Elde edilen bu sonuç önceki çalışmalar ile uyum içerisindedir [13],[15],[35].

Piroliz nihai sıcaklığının yalnız katı ürün verimi üzerine değil katı ürünün yapısı üzerine de etkili olduğu bilinmektedir. Bu kapsamda farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin FTIR spektrumu yapısal farklılıklarını ortaya koymak ve irdellemek amacı ile Şekil 6'da sunulmuştur. Sıcaklık arttıkça yapıdan öncelikle alifatik, aromatik, karboksil ve bazı keton gruplarının ayrıldığı saptanmıştır. Katı ürünlerin FTIR spektrumu irdelendiğinde, hammaddede hemiselüloz, selüloz, lignin, polisakkarit vb kompleks yapılardan kaynaklanan daha karmaşık spektrumun, piroliz işlemi sonucu yapıdan uzaklaşan grupların etkisi ile basitleştiği görülmektedir.

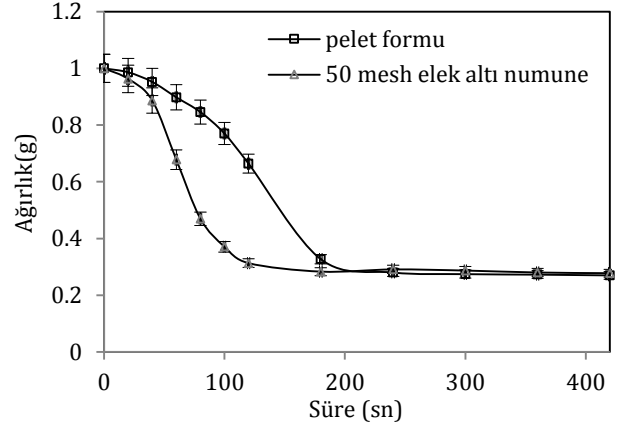
Tablo 3: Kısa ve kimyasal analiz verileri (% wt.)

| Numune | % Uçucu Madde | % Kül | % Nem | % Sabit C | Kalori Değeri (cal/g)* |
|--------|--------------------|---------------|-----------|-----------|------------------------|
| | 75.68 | 1.01 | 4.10 | 19.21 | 5413.9 |
| YFK | % Ekstraktif madde | % Hemiselüloz | % Selüloz | % Lignin | |
| | 9.8 | 11.1 | 56.1 | 23.0 | |

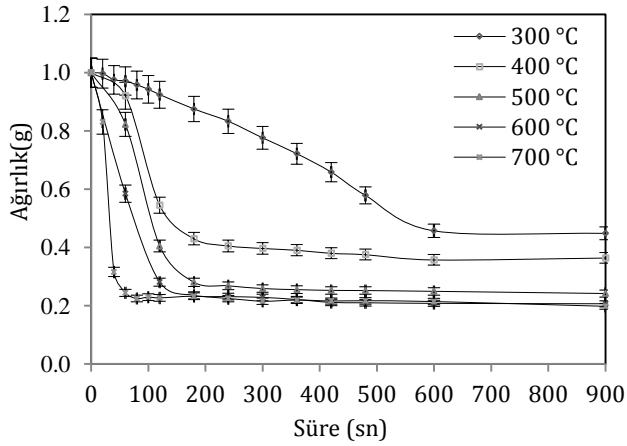
YFK: Yer fıstığı kabuğu için kısaltma. *: Nemsiz ve külsüz temel üzerinden verilmiştir.



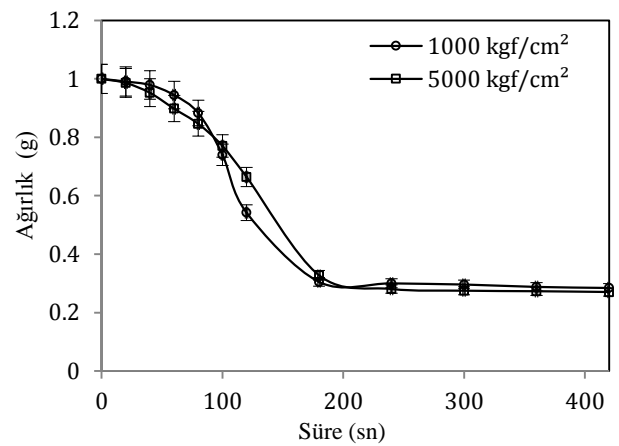
Şekil 1: Yerkabuklarının FTIR spektrumu.



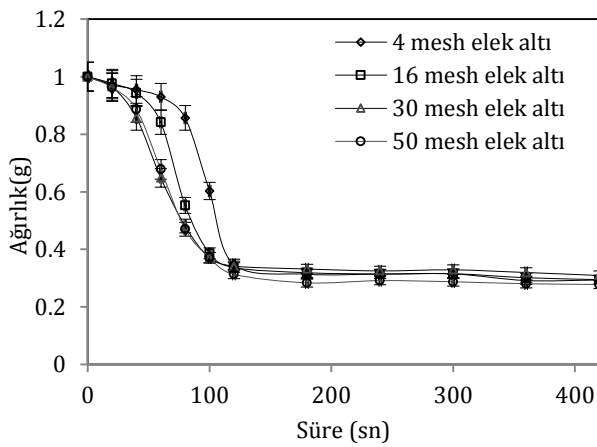
Şekil 4: Peletlemenin etkisi.



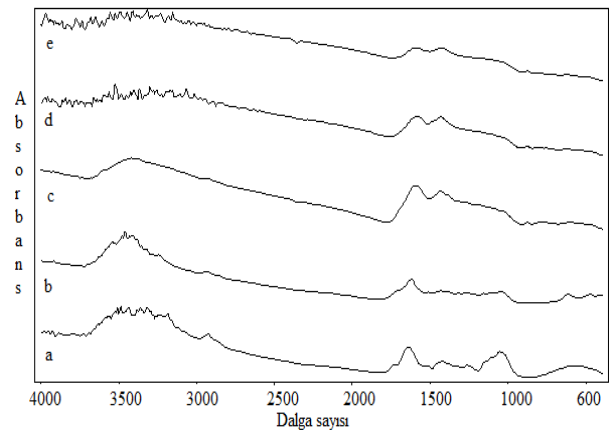
Şekil 2: Piroliz nihai sıcaklığının etkisi



Şekil 5: Peletleme basıncının etkisi.



Şekil 3: Partikül boyutunun etkisi.



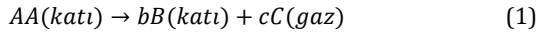
Şekil 6: Katı ürünlerin FTIR spektrumu. (a): 300 °C; (b): 400 °C; (c): 500 °C; (d): 600 °C; (e): 700 °C.

Şekil 6 incelendiğinde, orijinal numunenin 3398 cm⁻¹ bölgesinde bulunan -OH gerilme bandının ve 2936 cm⁻¹ bölgesinde görülen hoş kokulu -CH bantlarının şiddetlerinin sıcaklığın artışı ile azaldığı ve 500 °C'den yüksek sıcaklıklarda ise tamamen yok olduğu görülmektedir. Spektrum detaylı incelendiğinde -OH gerilme bandının genişlediği ve kaydığı saptanmaktadır. Ayrıca 1742 cm⁻¹ bölgesinde görülen C=O bantlarının şiddetleri ise sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Piroliz işlemi sonrası C=O bandı gözlenmemektedir. Yapıda bulunan aromatik -CH grupları da sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Hammaddenin 1517 cm⁻¹ dalga sayısında görülen aromatik yapıyı temsil eden C=C bandının, termal bozunmaya en dayanıklı yapı olduğu, sıcaklık arttıkça pik şiddetinin azaldığı fakat 700 °C'de bile gözlemlendiği saptanmıştır. Sıcaklıkla katı ürün yapısında meydana gelen değişim, Sharma'nın [28] çalışması ile uyum göstermektedir.

Kinetik parametrelerin belirlenmek amacı ile farklı yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemler; sıcaklıkla ağırlık değişiminin doğrudan kullanıldığı integral yöntemler, ağırlık değişim hızının kullanıldığı diferansiyel yöntemler, ağırlık değişim hızındaki ikinci farkların göz önünde bulundurulduğu fark diferansiyel yöntemler ve ilk hızlara uygulanabilen özel yöntemlerdir [14],[36],[37].

Gerçekleştirilen çalışmada kinetik değişkenleri belirlemek üzere, integral çözümlemeyi dikkate alan ve kinetik parametrelerin bulunmasında yaygın olarak kullanılan, Coast-Redfern metodu kullanılmıştır.

Coast Redfern Metodu: Katı bir maddenin bozunma reaksiyonu, genel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir.



Katı maddenin bozulma hızı, Eşitlik (2) kullanılarak hesaplanabilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

Burada, α dönüşüm kesri ($\alpha = \frac{m_t - m_s}{m_t - m_s}$), t zaman, k hız sabiti ve $f(\alpha)$ katı faz bozunma teorik model eşitliğidir. Eşitlik (2) düzenlenirse;

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)t + C \quad (3)$$

elde edilir. t 'ye karşı $g(\alpha)$ değerleri grafiğe geçirdiğinde elde edilen doğru denklemlerinden integral sabiti, C ve hız sabiti, $k(T)$ belirlenir. Doğruların regresyon katsayıları dikkate alınarak, piroliz sürecini en iyi temsil eden bozunma teorik modeline karar verilir.

Gerçekleştirilen çalışmada öncelikle yukarıda ifade edilen metot dikkate alınarak tüm sıcaklık değerleri için, çizilen grafikler sonucunda en uygun model eşitlikleri belirlenmiştir. Belirlenen teorik bozunma model eşitlikleri ve Eşitlik (4)'teki Arrhenius denklemi'nin doğal logaritması alınmış formu olan Eşitlik (5) dikkate alınarak piroliz sürecinin aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü ortaya konulmuştur.

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

Burada A , frekans faktörü, t zaman(sn), E aktivasyon enerjisi (J/mol) ve R ideal gaz sabiti (J/mol K)'dir.

$\ln k$ 'ye karşı $1/T$ grafiğe geçirildiğinde eğimden aktivasyon enerjisi ve kaymadan frekans faktörü hesaplanabilir. Çalışmada kullanılan katı hal bozunma teorik model eşitlikleri integre edilmiş formları Tablo 4'te verilmiştir.

Coast-Redfern metodundan yararlanılarak, YFK için farklı kinetik katı faz dönüşüm model eşitliklerine göre hesaplanan regresyon katsayıları ve doğru denklemleri en uygun model eşitlikler dikkate alınarak Tablo 5'te özetlenmiştir.

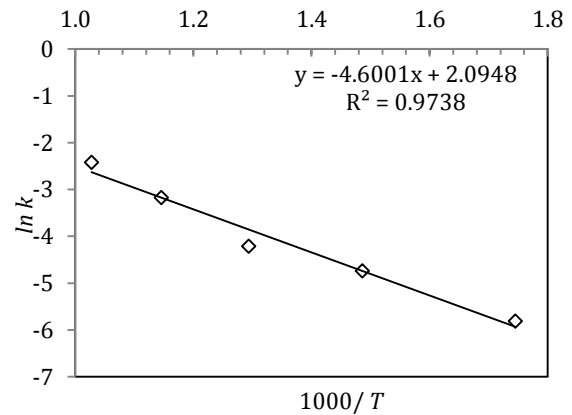
Tablo 5 incelendiğinde sıcaklık arttıkça ve partikül boyutu küçüldükçe piroliz hızının arttığı, fakat peletleme basıncının piroliz hızı üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Elde edilen reaksiyon hız sabitleri, zamana bağlı ağırlık değişim (Şekil 2-5) eğrileri ile uyum göstermektedir.

Tablo 5'te verilen kinetik hesaplamalara göre partikül boyutu büyüdükçe ve peletleme basıncı yükseldikçe piroliz sürecini en iyi temsil eden model eşitliklerin çekirdeklenme model eşitlikleri olduğu (Avrami-Erofeev eşitlikleri) saptanmıştır.

Avrami-Erofeev model eşitliğinde dönüşüm-zaman ilişkisini ifade eden genel ifade aşağıdaki şekildedir;

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = k(T) \quad (6)$$

Burada; $k(T)$ ve n kinetik sabitlerdir. n 'in hız kontrol edici basamağın yapısını gösterdiği bilinmektedir. Buna göre $n > 1$ durumunda başlangıç hızının sifıra yaklaştığı, çekirdeklenme ile bir katı dönüşümünün meydana geldiği, $n < 1$ durumunda ise başlangıç hızının sonsuz olduğunu ve hızın artan zamanla sürekli azaldığı, reaksiyon hızının difüzyon mekanizmasından etkilendiği ifade edilmektedir [39],[40]. Gerçekleştirilen çalışmada toz numunenin peletlenmesi ile elde edilen pelet numunelerin ve 50 mesh elek üstü partikül boyutuna sahip YFK örneklerinin termal bozunma sürecinin Avrami Erofeev modellerine (A2-A3) uyduğu, yani başlangıç hızının sifıra yaklaştığı, sürecin çekirdeklenme ile yürüdüğü görülmektedir. En uygun model eşitlikler dikkate alınarak Tablo 5'te özetlenen, farklı sıcaklıkta elde edilen hız sabitleri ve Arrhenius denklemi gereğince, $\ln k$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilmiştir (Şekil 7). Elde edilen doğru denkleminin kayma ve eğim değerlerinden aktivasyon enerjisi, E_a ve Arrhenius Frekans Faktörü, $\ln(A)$ sırasıyla 38.245 kJ/mol ve 8.124 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7: $\ln k$ 'nin $1/T$ ile değişimi.

Tablo 4: Katı faz dönüşüm teorik modelleri [17],[34],[35],[38].

| Model | $f(\alpha)$ | $g(\alpha)$ |
|---|--|--|
| *Kimyasal kinetik $F(0)$, *Power Law (P1), *Bir boyutlu etkileşim Geometrisi (R1) (faz sınırı kontrollü reaksiyon-tek boyutlu hareket) | 1 | α |
| *Kimyasal Kinetik $F(1/2)$, *Etkileşim Geometrisi Silindirik sistemde (R2) (faz sınırı kontrollü reaksiyon-alan daralması) | $(1 - \alpha)^{1/2}$ | $[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$ |
| *Kimyasal Kinetik $F(2/3)$, *Etkileşim Geometrisi Küresel sistemde (R3) (faz sınırı kontrollü reaksiyon-hacim daralması) | $(1 - \alpha)^{2/3}$ | $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ |
| *Kimyasal Kinetik $F(1)$ (Partikül üzerinde tek çekirdekli rasgele çekirdeklenme) *Avrami-Erofeev eşitliği (A1, $n = 1$) (çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi) | $(1 - \alpha)$ | $-\ln(1 - \alpha)$ |
| Kimyasal Kinetik $F(2)$ (Partikül üzerinde iki çekirdekli rasgele çekirdeklenme) | $(1 - \alpha)^2$ | $(1 - \alpha)^{-1} - 1$ |
| Kimyasal Kinetik $F(3)$ (Partikül üzerinde iki çekirdekli rasgele çekirdeklenme) | $(1 - \alpha)^3$ | $[(1 - \alpha)^{-2} - 1]/2$ |
| Power law (P2) | $2\alpha^{1/2}$ | $\alpha^{1/2}$ |
| Power law (P3) | $3\alpha^{2/3}$ | $\alpha^{1/3}$ |
| Power law (P4) | $4\alpha^{3/4}$ | $\alpha^{1/4}$ |
| Avrami-Erofeev eşitliği (A2, $n = 2$) (çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi) | $2 \times (1 - \alpha) \times (-\ln(1 - \alpha))^{1/2}$ | $(-\ln(1 - \alpha))^{1/2}$ |
| Avrami-Erofeev eşitliği (A3, $n = 3$) (çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi) | $3 \times (1 - \alpha) \times (-\ln(1 - \alpha))^{2/3}$ | $(-\ln(1 - \alpha))^{1/3}$ |
| Avrami-Erofeev eşitliği (A4, $n = 4$) (çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi) | $4 \times (1 - \alpha) \times (-\ln(1 - \alpha))^{3/4}$ | $(-\ln(1 - \alpha))^4$ |
| Parabolic law (D1) (Bir boyutlu difüzyon) | $1/2\alpha$ | α^2 |
| Holt-Cutler-Wadsworth/Valensi eşitliği (D2) (İki boyutlu difüzyon) | $1/(-\ln(1 - \alpha))$ | $[(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)] + \alpha$ |
| Jander eşitliği (D3) (Üç boyutlu difüzyon) | $3 \times (1 - \alpha)^{2/3} / [2 \times (1 - (1 - \alpha)^{1/3})]$ | $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$ |
| Ginstling- Brounshtein eşitliği (D4) (Üç boyutlu difüzyon) | $\frac{3}{2} \times [(1 - \alpha)^{1/3} / (1 - (1 - \alpha)^{1/3})]$ | $1 - (2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$ |

Tablo 5: Piroliz süreci en iyi temsil eden model eşitlikleri, regresyon katsayıları ve doğru denklemleri.

| Sıcaklık (°C) | Model | Denklem | R ² | k × 10 ³ | C |
|------------------------------------|-------|-------------------------|----------------|---------------------|--------|
| 300 | F 2/3 | g(α) = 0.0030t – 0.0054 | 0.95 | 3.0 | 0.0054 |
| 400 | F3 | g(α) = 0.0088t – 0.0048 | 0.90 | 8.8 | 0.0048 |
| 500 | F2 | g(α) = 0.0096t – 0.0012 | 0.97 | 9.6 | 0.0012 |
| 600 | F3 | g(α) = 0.042t – 0.2196 | 0.92 | 42 | 0.2196 |
| 700 | F2 | g(α) = 0.089t – 0.1745 | 0.93 | 89 | 0.1745 |
| Partikül boyutu | Model | Denklem | R ² | k × 10 ³ | C |
| 4 mesh elek altı | A3 | g(α) = 0.0075t – 0.0386 | 0.94 | 7.5 | 0.0386 |
| 16 mesh elek altı | A3 | g(α) = 0.0088t – 0.0547 | 0.97 | 8.8 | 0.0547 |
| 30 mesh elek altı | A2 | g(α) = 0.0093t – 0.0340 | 0.97 | 9.3 | 0.0340 |
| 50 mesh elek altı | F2 | g(α) = 0.0096t – 0.0012 | 0.97 | 9.6 | 0.0012 |
| Peletleme basıncı | Model | Denklem | R ² | k × 10 ³ | C |
| Toz numune | F2 | g(α) = 0.0096t – 0.0012 | 0.97 | 9.6 | 0.0012 |
| 1 kg _f /cm ² | A2 | g(α) = 0.0050t – 0.0225 | 0.98 | 5.0 | 0.0225 |
| 5 kg _f /cm ² | A3 | g(α) = 0.0053t – 0.0076 | 0.94 | 5.3 | 0.0076 |

4 Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında sıcaklık, partikül boyutu, peletleme ve peletleme basıncı gibi etken parametrelerin termal bozunma hızı ve katı ürün verimi üzerindeki etkileri incelendi. Buna göre;

- Nihai katı ürün verimi üzerine etkisi olan tek parametrenin sıcaklık olduğu saptanmıştır. Piroliz sıcaklığı arttıkça katı ürün veriminin azaldığı yani piroliz toplam dönüşümünün arttığı belirlenmiştir,
- Partikül boyutu küçüldükçe ve piroliz nihai sıcaklığı arttıkça kütle transfer direncinin azaldığı buna bağlı olarak ısı bozunma hızının arttığı saptanmıştır,
- Peletmenin dönüşüm verimi üzerine etkisinin olmadığı fakat ısı bozunma hızını azalttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca çalışılan basınç aralığı için pelet hazırlamada kullanılan basıncın termal bozunma hızı üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir,
- Piroliz sürecini en iyi temsil eden model eşitlikleri dikkate alındığında peletlenmiş numunelerde ve partikül boyutu arttıkça sürecin çekirdeklenme kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır,
- Piroliz prosesi için, aktivasyon enerjisi (E_a) ve Arrhenius Frekans Faktörü ln(A) 38.245kJ/mol ve 8.124 olarak hesaplanmıştır.

5 Simgeler

- m_i : Numunenin ilk ağırlığı (g),
 m_s : Numunenin son ağırlığı (g),
 m_t : numunenin t anında bozunmadan kalan ağırlığı (g),
 α : Dönüşüm kesri,
 t : Zaman (sn),

- k : Tepkime hız sabiti,
 E : Tepkime aktivasyon enerjisi (kJ/mol),
 A : Frekans faktörü,
 R : Gaz sabiti (kJ/mol K).

6 Kaynaklar

- [1] Demirbas A. "Turkey's Renewable Energy Facilities in the Near Future". *Energy Sources, Part A*, 28(6), 527-536, 2006a.
- [2] Demirbas A. "Importance of Biomass Energy Sources for Turkey". *Energy Policy*, 36(2), 834-842, 2008.
- [3] Kadiroğlu A. "Yerfıstığı Yetiştiriciliği". http://www.batem.gov.tr/yayinlar/kitapciklar/tarla/fistik/yerf_istigi.pdf (23.05.2014).
- [4] Bilir M. Yer Fıstığı Kabuğundan Üretilen Poliüretan Tipi Köpük ile Safranin ve Remazol Brilliant Blue R'nin Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, Türkiye, 2009.
- [5] McKendry P. "Energy Production from Biomass (Part I): Overview of Biomass". *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46, 2002.
- [6] Bridgwater AV. "Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass". *Chemical Engineering Journal*, 91(2-3), 87-102, 2003.
- [7] Goyal HB, Seal D, Saxena RC. "Biofuels from Thermochemical Conversion of Renewable Resources: A Review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 504-517, 2008.
- [8] Pütün AE, Apaydın E, Pütün E. "Bio-Oil Production from Pyrolysis and Steam Pyrolysis of Soybean-Cake: Product Yields and Composition". *Energy*, 27(7), 703-713, 2002.
- [9] Pütün AE, Özbay N, Önal E, Pütün E. "Fixed-Bed Pyrolysis of Cotton Stalk for Liquid and Solid Products". *Fuel Processing Technology*, 86(11), 1207-1219, 2005.

- [10] Demirbas A. "Effects of Temperature and Particle Size on Bio-Char Yield from Pyrolysis of Agricultural Residues". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 243-248, 2004.
- [11] Ates F. Erupharbia Rigida'nın Sabit Yatak Reaktörde Katalitik Pirolyzi. Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2001.
- [12] Koçkar ÖM, Onay Ö, Pütün AE, Pütün E. "Fixed-Bed Pyrolysis of Hazelnut Shell: A Study on Mass Transfer Limitations on Product Yields and Characterization of the Pyrolysis Oil". *Energy Sources*, 22(10), 913-924, 2000.
- [13] Taşar Ş. Mobilya Fabrikası Atık Tozunun Pirolyzi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye, 2011.
- [14] Özçimen D. Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2007.
- [15] Kop F, Taşar S, Yılgin M, Duranay N. "Fındık Kabuğunun Pelet Halinde Ani Pirolyzi". 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara, Türkiye, 22-25 Haziran 2010.
- [16] Zhongyang L, Shurong W, Kefa C. "A model of Wood Flash Pyrolysis in Fluidized Bed Reactor". *Renewable Energy*, 30(3), 377-392, 2005.
- [17] Sinha S, Jhalani A, Ravi MR, Ray A. "Modeling of Pyrolysis in Wood: A Review". *Solar Energy Society of India*, 10(1), 41-62, 2000.
- [18] Di Blasi, C. "Modelling Chemical and Physical Processes of Wood and Biomass Pyrolysis". *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(1), 47-90, 2008.
- [19] Brown ME. Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Application. 2nd ed. Dordrecht, Netherlands, Springer, 2004.
- [20] Tiftik BE. Çay Fabrikası Atığının Pirolyzi ve Pirolyz Ürünlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2006.
- [21] Orfao JJM, Martins FG. "Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data Obtained Under Linear Temperature Programming, a Method Based on Calculations of the Temperature Integral by Interpolations". *Thermochimica Acta*, 390(1-2), 195-211, 2002.
- [22] Jeguirim M, Trouvé G. "Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Arundo Donax Using Thermogravimetric Analysis". *Bioresource Technology*, 100(17), 4026-4031, 2009.
- [23] Shen DK, Gu S, Luo KH, Bridgwater AV, Fang MX. "Kinetic Study on Thermal Decomposition of Woods in Oxidative Environment". *Fuel*, 88(6), 1024-1030, 2009.
- [24] Ledakowicz S, Stolarek P. "Kinetics of Biomass Thermal Decomposition". *Chemical Papers*, 56(6), 378-381, 2002.
- [25] Li SS, Xu Shuqin L, Chen Y, Qinghua L. "Fast Pyrolysis of Biomass in Free-Fall Reactor for Hydrogen-Rich Gas". *Fuel Processing Technology*, 85(8-10), 1201-1211, 2004.
- [26] Bonelli PR, Della Rocca PA, Cerella EG, Cukierman AL. "Effect of Pyrolysis Temperature on Composition, Surface Properties and Thermal Degradation Rates of Brazil nut Shells". *Bioresource Technology*, 76(1), 15-22, 2001.
- [27] Varol EA. Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2007.
- [28] Sharma RK, Wooten JB, Baliga VL, Martoglio-Smith PA, and Hajaligol MR. "Characterization of Char from the Pyrolysis of Tobacco". *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 50(4), 771-783, 2002.
- [29] Sharma RK, Wooten JB, Baliga VL, Lin X, Chan WG, Hajaligol MR. "Characterization of Chars From Pyrolysis of Lignin". *Fuel*, 83(11-12), 1469-1482, 2004.
- [30] Li Z, Tang X, Chen Y, Wei L, Wang Y. "Activation of Firmiana Simplex Leaf and Enhanced Pb(II) Adsorption performance: Equilibrium and Kinetic Studies". *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 386-394, 2009.
- [31] Shi J, Li J. "Metabolites and Chemical Group Changes in the Wood Forming Tissue of Pinus Koraiensis under Inclined Condition". *BioResources*, 7(3) 3463-3475, 2012.
- [32] Encinar JM, Bertan FJ, Ramira A, Gonzalez JF. "Pyrolysis/Gasification of Agricultural Residues by Carbon Dioxide in the Presence of Different Additives: Influence of Variables". *Fuel Processing Technology*, 55(3), 219-233, 1998.
- [33] Wang C, Du Z, Pa J, Li J, Yang Z. "Direct Conversion of Biomass to Bio-Petroleum at Low Temperature". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78(2), 438-444, 2007.
- [34] Bridgwater AV, Toft AJ, Brammer JG. "A Techno-Economic Comparison of Power Production by Biomass Fast Pyrolysis with Gasification and Combustion". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(3), 181-248, 2002.
- [35] Taşar Ş, Duranay N, Yılgin M. "Mobilya Fabrikası Atık Tozunun İzotermal Olmayan Şartlarda Gerçekleştirilen Pirolyzinin Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi". *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(2), 139-148, 2011.
- [36] Yorulmaz YS, Atımtal TA. "Investigation of Combustion Kinetics of Treated and Untreated waste Wood Samples with Thermogravimetric Analysis". *Fuel Processing Technology*, 90(7-8), 939-946, 2009.
- [37] Aboulkas A, El Harfi K, El Bouadili A. "Thermal Degradation Behaviors of Polyethylene and Polypropylene. Part I: Pyrolysis Kinetics and Mechanisms". *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1363-1369, 2010.
- [38] Nunez L, Fraga F, Nunez MR, Villanueva M. "Thermogravimetric Study of the Decomposition Process of the System BADGE (n=0)/1,2 DCH". *Polymer*, 41(12), 4635-4641, 2000.
- [39] Doraiswamy LK, Sharma MM. *Heterogeneous Reactions: Analysis*. Editors: Doraiswamy LK, Sharma MM. Examples and Reactor Design Volume 1: Gas-Solid and Solid-Solid Reactions, New York, USA, John Wiley & Sons, 1984.
- [40] Morales GV, Capretto ME, Mercado Fuentes L, Quiroga OD. "Dissolution Kinetics of Hydroboracite in Water Saturated with Carbon Dioxide". *Hydrometallurgy*, 58(2), 127-133, 2000.