

# Fındık kabuğu karbonizasyon sonuçlarının istatistiksel değerlendirilmesi

Didem ÖZÇİMEN\*, Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı, 34469, Maslak, İstanbul

## Özet

Çalışmada, farklı karbonizasyon koşullarının katı ürün verimi üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla, fındık kabuğunun (*Corylus Avellana*) karbonizasyonu gerçekleştirilmiş ve sıcaklık, ısıtma hızı ve tanecik boyutunun karbonizasyon katı ürün verimi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Karbonizasyon deney sonuçları, iki seviyeli faktoriyel tasarım matrisine göre, istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Karbonizasyon deneyleri, sabit yataklı Jenkner tipi retort kullanılarak, statik gaz atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünün verimini en fazla etkileyen parametrenin, karbonizasyon sıcaklığı olduğu belirlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığından sonra sırasıyla, tanecik boyutu ve ısıtma hızı da katı ürün verimini etkilemektedir. Katı ürün verimi, artan sıcaklık ve ısıtma hızıyla azalırken, artan tanecik boyutuyla birlikte artış göstermiştir. Statik gaz atmosferinde yürütülen karbonizasyon deneyleri sonucunda, en yüksek katı ürün verimine sıcaklığın 723 K, tanecik boyutunun 1-1.4 mm ve ısıtma hızının 5 K/dak olduğu koşullarda ulaşılmıştır. Çalışmada, faktoriyel tasarım tekniğiyle, karbonizasyon sonucu oluşan katı ürünün verimini etkileyen parametrelerin istatistiksel olarak değerlendirilmesi yanında, ayrıca, fındık kabuğu ve karbonizasyon sonucu en yüksek verimde elde edilen katı ürünün, kısa analiz ve ısıl değer sonuçları karşılaştırılmış ve katı ürünün ısıl değerinin ve sabit karbon içeriğinin fındık kabuğuna kıyasla arttığı, uçucu madde içeriğinin ise azaldığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünün, yüksek enerji içeriğine sahip, çevreye dost, katı bir yakıt olarak değerlendirilebileceği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokütle, karbonizasyon, faktoriyel tasarım, fındık kabuğu.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Didem ÖZÇİMEN. ozcimend@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 33 51.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 17.09.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 08.11.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Statistical evaluation of the carbonization results of hazelnut shell

### Extended abstract

Carbonization experiments has been conducted on the samples of hazelnut shell (*Corylus Avellana*) to determine the effect of carbonization variables such as temperature, heating rate, and particle size on the biochar yield. A statistical design technique was applied by use of a two-level factorial design matrix to interpret experimental results. Carbonization experiments were carried out at a static gaseous atmosphere in a Jenkner type fixed bed retort system which is a cylindrical stainless steel fixed bed reactor with a length of 270 mm and an inner diameter of 130 mm. The reactor was heated externally by an isolated electrical furnace where temperature was measured by a Ni-Cr-Ni thermocouple inside the bed. During the carbonization the inner and outer temperatures of the reactor were controlled continuously with a temperature control instrument. Before heating, the system was flushed with dry nitrogen for 30 minutes to remove all traces of oxygen. After carbonization at final temperature which lasted 30 minutes, the final weight of samples was determined to calculate the biochar yield.

It was found that the biochar yields of samples were changed depending on the carbonization conditions. Amprical relations between the biochar yield and the carbonization conditions were developed. Biochar yield of hazelnut shell was decreased with the increasing temperature and heating rate and increased with the increasing particle size.

The regression equation clearly showed that since the coefficient of temperature is the highest among all the variables, the effect of this variable on the char yield is the strongest. The decrease in the char yield at the higher temperature is connected with secondary decomposition of the char and this situation is consistent with the increase in the volatile matter. The heating rate affects the amount and rate of volatile matter evolution from the sample during carbonization. The increase in the rate of volatile matter evolution also prevents the formation of further reactions which increase the char yield. An increase in heating rate decreases the restricted effects of mass transfer and increases the decomposition of the biochar into liquid and gas product. Contrary to the effect of the temperature and heating rate, particle size variable has a positive influence on the the biochar yield values which means that biochar yield values are increased with increasing

particle size and decreased with decreasing particle size. A possible reason for the observed decrease in biochar yield with decreasing particle size could be that smaller particles are heated more uniformly and thus heat and mass transfer are facilitated. This results in a higher mass loss and reduction in biochar yield. Larger particles may cause higher heat transfer resistance that results in lower interparticle temperatures and lower volatile evolution. The higher the volatile residence time in the larger particles can result the greater possibility of secondary reactions.

By taking into account the above results, the optimum carbonization conditions for maximum biochar yield were determined as  $T=773$  K,  $R_t=5$  K/min and  $D_p=1-1.4$  mm.

The raw material and biochar product obtained at maximum yield condition were characterized and compared according to their fuel properties. For this purpose gross calorific value and proximate analysis of samples were performed and compared. The raw material has very high volatile matter and very low ash value. Biochar obtained in this study is a carbon-rich fuel and contains 6.58% ash, 30.26% volatile matter, and 63.16% fixed carbon. In comparison with raw material, biochar sample can be characterized as carbon rich solid fuel with high content of fixed carbon and low volatile matter content. Gross calorific values of raw material and biochar samples were found as  $18.33$  MJ kg<sup>-1</sup> and  $29.08$  MJkg<sup>-1</sup>, respectively. Biochar has a higher calorific value than the apricot stone due to its low moisture and high fixed carbon content.

This study proved that experimental design methodology could efficiently be applied for evaluation of analytical parameters affecting biochar yield and that it is an economical way of obtaining the maximum amount of information in a short period of time and with the few number of experiments. Moreover, this study shows that the hazelnut shell can be a resource for biochar production. After further investigations, biochar can be used for various industrial processes. High amount of hazelnut shell can be obtained in Turkey. Not only hazelnut shell but also other shells can be used as a resource of carbonization for production of alternative fuels and activate carbon. It can be concluded from the overall results of this study that carbonization creates a different application area for hazelnut shell.

**Keywords:** Biomass, carbonization, factorial design, hazelnut shell.

## **Giriş**

Enerji ihtiyacımızın büyük bir bölümünü karşılayan fosil enerji kaynaklarının gelecekte tükenerek olması, yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının yaygın olarak kullanımını gerektirmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları; güneş, rüzgar, hidrolik, jeotermal, dalga ve biyokütle enerji kaynakları şeklinde sıralanabilir. Hızla artan enerji talebini karşılarken, kesikli olmayan ve çevreyle uyumlu enerji kaynaklarına yönelmek de önemlidir. Bu bağlamda, biyokütle enerjisi, yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli açısından çeşitlilik gösteren ülkemiz için, önemli bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır.

“Biyokütle” temel bileşenleri karbonhidrat bileşikleridir, kısa sürede yenilenebilen bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler olarak tanımlanabilir. Bu kaynaklardan üretilen enerji ise “biyokütle enerjisi” olarak adlandırılmaktadır. Biyokütle, özellikle gelişmekte olan ülkeler için, uygulama alanı geniş enerji kaynaklarından biri olup sadece yenilenebilir olması ile değil, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlaması, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıtlar için yakıt elde edilebilmesi nedeni ile aynı zamanda stratejik bir enerji kaynağı da sayılmaktadır (Şen, 2002).

Biyokütle kaynakları, enerji üretmek amacıyla doğrudan veya çeşitli dönüşüm süreçleri ile değerlendirilmektedir. Termokimyasal bozunma süreçleri ile biyokütle sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülmekte ve bu ürünler enerji üretiminde ve çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılabilirlerdir.

Biyokütle kaynakları arasında atık biyokütle kaynaklarının yeri önemlidir. Fındık kabuğu özellikle ülkemiz için atık potansiyeli yüksek olan bir biyokütle kaynağıdır. Dünya fındık üretiminin yaklaşık %60-70'ini karşılayan ülkemizde 2005 yılında yaklaşık 500000 ton fındık üretilmiş ve bu üretim için yaklaşık 379000 hektar alan ekilmiştir (FAO, 2007).

Çeşitli biyokütle kaynakları ve farklı sistemlerde karbonizasyon ve/veya pirolizi konusunda birçok çalışma literatürde yer almaktadır (Tsai

vd., 2007; Özçimen ve Ersoy-Meriçboyu, 2007; Demirbaş vd., 2006; Ateş vd., 2006; Chen vd., 2003; Onay ve Koçkar, 2003; Pütün vd., 2003; Beis vd., 2002). Bu çalışmalarda genel olarak biyokütlenin tanecik boyutu, karbonizasyon sıcaklığı, ısıtma hızı, gaz atmosferi ve kalma zamanı ile katalizör kullanımı gibi parametrelerin katı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve yapıları üzerine önemli etkileri olduğu belirtilmiştir.

Bu çalışmada, bitkisel biyokütle kaynağı olan fındık kabuğunun farklı koşullardaki karbonizasyon davranımı ve karbonizasyon koşullarının katı ürün verimine etkisi incelenmiş ve faktöriyel deney tasarım yöntemi uygulanarak istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, elde edilen katı ürünün yakıt olarak kullanılabilirliğini belirlemeye yönelik analizler de yapılmıştır.

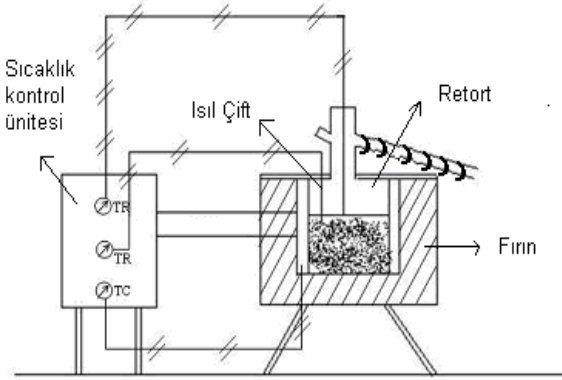
## **Materyal ve yöntem**

Karbonizasyon deneylerinde Giresun yöresinden sağlanan ve atık potansiyeli yüksek olan fındık kabuğu numunesi kullanılmıştır. Biyokütle numuneleri tanecik boyutu 0.250-0.355 mm ve 1-1.4 mm olacak şekilde öğütülüp, elenerek hazırlanmıştır. Her bir karbonizasyon deneyi için 30 gr numune kullanılmıştır.

Biyokütle numunelerinin karbonizasyonunun gerçekleştirildiği retort, hacmi 3580 cm<sup>3</sup> olan (Çap: 13 cm; Yükseklik: 27 cm) ve Şekil 1’de gösterilen sabit yataklı Jenkner tipi bir retorttur. Kullanılan retort kendisini çevreleyen ısıtıcı rezistanslı, izolasyonu yapılmış 15 cm iç ve 32 cm dış çapa sahip sıcaklığı ve ısıtma hızı kontrol edilebilen bir fırın ile ısıtılmaktadır. Retort çıkış borusu karbonizasyon sırasında oluşan gaz ürünün yoğunlaşmasını önlemek amacıyla bir ısıtıcı kemerle çevrelenmiş ve 423 K sabit sıcaklıkta tutulmuştur.

Jenkner tipi retortta gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinde, sıcaklık, ısıtma hızı ve tanecik boyutunun katı ürün verimine etkileri incelenmiş ve bu amaçla, biyokütle numunesinin karbonizasyon koşulları 2<sup>3</sup> faktöriyel tasarıma uygun olarak seçilmiştir. Biyokütle numunesi için incelenmiş olan 3 parametre ve bu paramet-

reler için seçilen seviyeler; sıcaklık (723 K ve 823 K), ısıtma hızı (5 K/dak ve 20 K/dak) ve tanecik boyutu (0.250-0.355 mm, 1-1.4 mm) olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. Jenkner tipi karbonizasyon retortu

Fındık kabuğu ve elde edilen katı ürün numuneleri yakıt özelliklerine göre karşılaştırılmıştır. Bu amaçla, karbonizasyon deneyleri için kullanılan fındık kabuğunun ısıl değer (Meteoğlu, 2006) ve kısa analiz ölçümü ile en yüksek verim değerinde elde edilen katı ürünün ısıl değer ve kısa analiz ölçümleri, ASTM standartlarına (ASTM-E 711, 1987; ASTM-D 4442, 1992; ASTM-E 872, 1982; ASTM-E 1755, 1995) uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

### Deneysel sonuçlar ve değerlendirme

Tablo 1’de fındık kabuğunun farklı koşullardaki karbonizasyonu için elde edilen katı ürün verim değerleri (kuru-külsüz temel) sunulmaktadır.

Tablo 1’de verilen deneysel sonuçlar faktoriyel tasarım tekniği kullanılarak incelenmiştir. Bu teknikte bütün deneysel parametrelerin sonuçlar üzerine olan tek başına etkileri ile birarada gösterdikleri etkiler araştırılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde,  $2^3$ , iki seviyeli ve üç parametrelili faktoriyel tasarım kullanılmıştır. Her karbonizasyon koşulunda, ikişer defa gerçekleştirilen deneylerin sonuçları ile temel seviye için belirlenen verim değerleri Tablo 1’de sunulmuştur. İncelenen deneysel parametreler ve seviyeleri ise Tablo 2’de sunulmaktadır.

Faktörlerin temel seviyeleri, üst ve alt seviye belirlendikten sonra aşağıdaki (1) numaralı eşitlik ile hesaplanmaktadır:

$$\text{Temel seviye} = \frac{\text{Üst seviye} + \text{Alt seviye}}{2} \quad (1)$$

Fındık kabuğunun retort sisteminde gerçekleştirilen karbonizasyonu için normalize edilmiş faktörlerin katı ürün verimine etkisi, “çoklu lineer regresyon” yöntemi uygulandığında (2) numaralı eşitlik ile elde edilmektedir.

$$y = A_0 + A_1 \cdot X_T + A_2 \cdot X_I + A_3 \cdot X_P + A_4 \cdot X_T \cdot X_I + A_5 \cdot X_I \cdot X_P + A_6 \cdot X_T \cdot X_P + A_7 \cdot X_T \cdot X_I \cdot X_P \quad (2)$$

Tablo 1. Fındık kabuğunun statik atmosferdeki karbonizasyon deney sonuçları

Deney Kodu	T (K)	I (K/dak)	P (mm)	Verim (%)
E <sub>1</sub>	723	5	0.250-0.355	50.68
E <sub>R1</sub>	723	5	0.250-0.355	50.11
E <sub>2</sub>	723	5	1-1.4	51.98
E <sub>R2</sub>	723	5	1-1.4	51.08
E <sub>3</sub>	723	20	0.250-0.355	50.34
E <sub>R3</sub>	723	20	0.250-0.355	50.13
E <sub>4</sub>	723	20	1-1.4	51.07
E <sub>R4</sub>	723	20	1-1.4	50.29
E <sub>5</sub>	823	5	0.250-0.355	44.45
E <sub>R5</sub>	823	5	0.250-0.355	42.10
E <sub>6</sub>	823	5	1-1.4	44.89
E <sub>R6</sub>	823	5	1-1.4	43.39
E <sub>7</sub>	823	20	0.250-0.355	41.39
E <sub>R7</sub>	823	20	0.250-0.355	42.38
E <sub>8</sub>	823	20	1-1.4	44.15
E <sub>R8</sub>	823	20	1-1.4	43.67
E <sub>0</sub>	773	12.5	0.600-0.850	45.39
E <sub>R0</sub>	773	12.5	0.600-0.850	45.02

Tablo 2. Fındık kabuğu karbonizasyon deney parametreleri

Parametre	Üst seviye	Alt seviye	Temel seviye
Sıcaklık (K)	823	723	773
Isıtma hızı (K/dak)	20	5	15
Tanecik boyutu (mm)	1-1.4	0.250-0.355	0.600-0.850

Tüm faktörler temel seviyeleri belirlendikten sonra (3) numaralı eşitlik kullanılarak normalize edilmektedir.

$$X_{Parametre} = \frac{Parametre - Temel seviye}{(\text{Üst seviye} - \text{Alt seviye})/2} \quad (3)$$

(1) ve (3) numaralı eşitlikler kullanılarak, fındık kabuğu numunelerinin retort sisteminde karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleri ile tasarım matrisleri oluşturulmuş ve Tablo 3'te sunulmuştur.

Tablo 3. Tasarım matrisi ve katı ürün verim değerleri

Deney Kodu	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	Verim (%)
E <sub>1</sub>	-1	-1	-1	50.68
E <sub>R1</sub>	-1	-1	-1	50.11
E <sub>2</sub>	-1	-1	1	51.98
E <sub>R2</sub>	-1	-1	1	51.08
E <sub>3</sub>	-1	1	-1	50.34
E <sub>R3</sub>	-1	1	-1	50.13
E <sub>4</sub>	-1	1	1	51.07
E <sub>R4</sub>	-1	1	1	50.29
E <sub>5</sub>	1	-1	-1	44.45
E <sub>R5</sub>	1	-1	-1	42.10
E <sub>6</sub>	1	-1	1	44.89
E <sub>R6</sub>	1	-1	1	43.39
E <sub>7</sub>	1	1	-1	41.39
E <sub>R7</sub>	1	1	-1	42.38
E <sub>8</sub>	1	1	1	44.15
E <sub>R8</sub>	1	1	1	43.67
E <sub>0</sub>	0	0	0	45.39
E <sub>R0</sub>	0	0	0	45.02

Faktoriyel tasarım ile denklemler türetilmeden önce deneysel hatanın hesaplanması, elde edilen verilerin istatistiksel olarak yorumlanabilirliğinin araştırılması gerekmektedir. Bunun için tüm biyokütle numunelerinin karbonizasyon katı ürün verim değerleri için varyans değerleri ( $S^2_{deneysel}$ ) ve bu değerler kullanılarak Cochran sabitleri ( $G_{deneysel}$ ) (4) ve (5) eşitlikleri ile hesaplanmıştır.

$$S^2_{deneysel} = \frac{\sum_{i=1}^n S_i^2}{n} \quad (4)$$

$G_{deneysel}$  her deneysel veri grubu için hesaplanan Cochran sayısıdır ve aşağıdaki (5) numaralı eşitlik ile hesaplanır:

$$G_{deneysel} = \frac{S_i^2(\max)}{\sum_{i=1}^9 S_i^2} \quad (5)$$

Cochran sabitleri hesaplandıktan sonra, karşılaştırma yapabilmek için, deneysel veri gruplarına Cochran testi uygulanır ve bulunan değerler tablodan okunan kritik G değeriyle karşılaştırılır (Kalıpsız, 1994). Deneysel veriler için bulunan  $G_{deneysel}$  ile tablodan bulunan  $G_{kritik}$  değeri karşılaştırıldığında  $G_{deneysel} < G_{kritik}$  ise varyansların homojen olduğu sonucuna varılmakta ve daha sonraki hesaplamalar mümkün olabilmektedir. Tablo 1'de verilen deneysel sonuçlar kullanılarak  $S^2_{deneysel}$  ile  $G_{deneysel}$  değerleri hesaplanmış ve sırasıyla 0.31 ve 0.50 olarak bulunmuştur. Bu çalışma için  $G_{kritik}$  değeri ise 0.63 olarak bulunmuştur. Bulunan  $G_{deneysel}$  değeri  $G_{kritik}$  değerinden düşüktür. Bu nedenle, bulunan sonuçlar için istatistiksel değerlendirme yapılabilir. Oluşturulacak model denkleminin katsayıları, (6) numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$a = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_{12} \\ a_{13} \\ a_{23} \\ a_{123} \end{bmatrix} = |x'x|^{-1} \cdot |x'y| \quad (6)$$

Model denkleminin katsayılarının hesaplanabilmesi için öncelikle  $|x'x|^{-1} \cdot |x'y|$  değerinin hesaplanması gerekmektedir. Bu çarpım matrisini belirleyebilmek için ise, öncelikle  $x$  tasarım

matrisi ve  $y$  matrisini oluşturmak gerekmektedir. Tüm katsayılar için oluşturulan  $x$  tasarım matrisi Tablo 4'te ve katı ürün verim değerleriyle oluşturulan  $y$  vektör kolonu ise (7) numaralı eşitlikte sunulmaktadır.

$$y = \begin{bmatrix} 50.68 \\ 51.98 \\ 50.34 \\ 51.07 \\ 44.45 \\ 44.89 \\ 41.39 \\ 44.15 \\ 50.11 \\ 51.08 \\ 50.13 \\ 50.29 \\ 42.10 \\ 43.39 \\ 42.38 \\ 43.67 \\ 45.39 \\ 45.02 \end{bmatrix} \quad (7)$$

Tablo 4.  $x$  tasarım matrisinin faktörleri

$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_2x_3$	$x_1x_2x_3$
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
1	1	1	1	1	1	1	1
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
1	1	1	1	1	1	1	1
1	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0

$x$  tasarım matrisi, (3) numaralı eşitlik kullanılarak belirlenen normalize edilmiş parametre değerleri kullanılarak aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur.

$x$  ve  $y$  matrisleri oluşturulduktan sonra, hesaplanan  $|x'x|^{-1}$  matrisi (8) numaralı eşitlikte ve  $|x'y|$  matrisi ise (9) numaralı eşitlikte verilmektedir.

$$|x'x|^{-1} = \begin{bmatrix} 0.056 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.06 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.06 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.06 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.06 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.06 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.06 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.06 \end{bmatrix} \quad (8)$$

$$|x'y| = \begin{bmatrix} 842.51 \\ -59.26 \\ -5.26 \\ 8.94 \\ -1.22 \\ 2.62 \\ 0.94 \\ 3.70 \end{bmatrix} \quad (9)$$

Sonuç olarak, (6) numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanan model katsayıları, aşağıda (10) numaralı eşitlikte verilmektedir.

$$a = \begin{bmatrix} 46.80 \\ -3.70 \\ -0.329 \\ 0.559 \\ -0.076 \\ 0.164 \\ 0.058 \\ 0.231 \end{bmatrix} \quad (10)$$

Varyans analizi sonrasında, bazı parametrelerin etkisinin ihmal edilebilecek boyutlarda olduğu

belirlendikten sonra, korelasyon katsayısı 0.953 olan (11) no'lu eşitlik türetilmiştir.

$$y_{Fındık} = 46.8 - 3.70X_T - 0.329X_I + 0.559X_P - 0.076X_TX_I + 0.164X_I X_P + 0.231X_TX_I X_P \quad (11)$$

( $y_{Fındık}$  = Fındık kabuğunun retort sisteminde karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi (%))

(11) numaralı eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan  $X_T$ (sıcaklık) parametresi, katı ürün verimini en çok etkileyen faktördür. Sıcaklık parametresinden sonra, katı ürün verimi üzerine olan etki sırasıyla, tanecik boyutu, ısıtma hızı, sıcaklığın ısıtma hızı ve tanecik boyutu ile etkileşimi ( $X_T.X_I.X_P$ ), tanecik boyutunun ısıtma hızı ile etkileşimi ( $X_I.X_P$ ) ve sıcaklığın ısıtma hızı ile etkileşimi ( $X_T.X_I$ ) şeklinde sıralanabilir. Katsayının pozitif ve/veya negatif olması, sırasıyla doğru ve/veya ters orantılı bir etkinin olduğunu göstermektedir.

Regresyon eşitliğinden, katı ürün verimi üzerine en büyük etkiyi yapan parametrenin sıcaklık olduğu açıkça görülmektedir. Orfao ve Figueiredo (2001), selüloz, ksilan (hemiselüloz) ve lignininin azot atmosferinde ve 5 K/dak ısıtma hızındaki ısıl bozunma davranımını inceledikleri çalışmalarında, hemiselülozun 475-600 K, selülozun 550-650K, ligninin ise 500-775 K sıcaklıkları arasında bozunduğunu belirlemiştir. Ayrıca, yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında, ikincil bozunmaların başladığı ve bunun sonucunda katı ürün veriminin düştüğü de çeşitli araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Katyal vd., 2003; Zandersons vd., 1999; Aiman ve Stubington, 1993).

Fındık kabuğu numunelerinin tanecik boyutunun artmasıyla birlikte katı ürün verim değerlerinin de arttığı (11) numaralı eşitlikten görülmektedir. Karbonizasyon gibi ısıl bozunma süreçlerini etkileyen en önemli parametrelerden biri, karbonize edilecek numunenin tanecik boyutudur. Isıl bozunma, taneciğin yüzeyinden merkezine ilerlediği için, büyük çaplı taneciklerin tamamen bozunması zordur ve fazla zaman gerektirir. Tanecik boyutunun küçülmesi ile katı

ürün veriminde meydana gelen azalmanın nedeni ise, küçük taneciklerin ısınmasının daha üniform olması sonucu ısı ve kütle transfer direnci ve etkilerinin azalmasıdır. Bu sebeple, aynı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinde küçük taneciklerde ısı etkisiyle kütle kaybı daha fazla olmakta ve katı ürün verimi azalmaktadır. Buna karşılık, iri taneciklerdeki ısı transfer direnci nedeniyle, tanecik içinde oluşan sıcaklık profili, uçucu madde verimini düşürürken, katı ürün verimini arttırmaktadır. Ayrıca, iri taneciklerin karbonizasyonu sırasında oluşan uçucu bileşenlerin, açığa çıkmak için geçeceği yol uzamakta ve tanecik temas süresi artmaktadır. Bunun sonucunda katı ürün verimini arttıran ikincil tepkimeler oluşmaktadır (Katyal vd., 2003).

Biyokütle numunelerinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verim değerlerinin, ısıtma hızının artmasıyla birlikte genel bir azalma gösterdiği görülmektedir. Isıtma hızı, karbonizasyon sırasında gerçekleşen uçucu madde çıkış hızını etkilemektedir. Isıtma hızının artmasıyla, biyokütle numunesinin ısıl parçalanması hızlanmakta ve uçucu madde çıkış hızı da artmaktadır. Karbonizasyon sonucu uçucu madde çıkış hızının artması, katı ürün oluşumuna katkıda bulunan tepkimelerin meydana gelmesini engellemekte ve katı ürün verimi düşmektedir. Isıtma hızının düşük olması halinde ise, uçucu maddenin karbonizasyon ortamında kalma süresi uzamakta ve bunun sonucunda katı ürün miktarını arttıran tepkimeler oluşmaktadır (Koçkar vd., 2000). Ayrıca, ısıtma hızının yüksek olması kütle transferini sınırlayıcı etkilerin azalmasını da sağlamaktadır (Demirbaş, 2004; Seebauer vd., 1997).

Statik atmosfer koşullarında yapılan deneyler göstermiştir ki, en yüksek katı ürün veriminin elde edildiği optimum koşul:  $T=723$  K,  $I=5$  K/dak ve  $P= 1-1.4$  mm olarak belirlenmiştir.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (12), (13), (14) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürülerek (15) numaralı gerçek regresyon eşitliği elde edilmektedir.

$$X_T = \frac{(T - 773)}{50} \quad (12)$$

$$X_I = \frac{(I - 12.5)}{7.5} \quad (13)$$

$$X_P = \frac{(P - 0.75)}{0.45} \quad (14)$$

$$y_{Fındık}^* = 95.8 - 0.0637T + 0.94I + 9.P - 0.00129T.I - 0.0102T.P - 1.08I.P + 0.00142T.I.P$$

Fındık kabuğu ve karbonizasyon katı ürününün ısı değer ve kısa analiz sonuçlarının karşılaştırıldığı Tablo 5 incelendiğinde, karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünün üst ısı değerinin, orjinal biyokütle numunesine göre arttığı görülmektedir. Orjinal biyokütle numunesi ile karbonizasyon katı ürününün sahip oldukları uçucu madde ve sabit karbon miktarları karşılaştırıldığında; karbonizasyon işlemi sonrasında uçucu madde miktarında azalma, sabit karbon miktarında ise artış gözlenmiştir. Karbonizasyon katı ürününün uçucu madde içermesi, karbonizasyon sırasında ısı bozunmanın tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Karbonizasyon katı ürününün orijinal biyokütle numunesine kıyasla daha fazla kül içerdiği belirlenmiştir. Bunun nedeni, külü oluşturan bileşenlerin karbonizasyon sırasında oluşan katı üründe kalmasıdır.

Tablo 5. Fındık kabuğu hammaddesi ve karbonizasyon katı ürününün üst ısı değer ve kısa analiz sonuçları (kuru temel)

Numune	Uçucu madde (%)	Sabit karbon (%)	Kül (%)	Üst ısı değer (MJ/kg)
Hammadde	71.67	21.51	1.83	18.33
Katı ürün	30.26	63.16	6.58	29.08

Çalışmada, faktöriyel tasarım yönteminin, karbonizasyon sonucu oluşan katı ürünün verimini etkileyen parametrelerin istatistiksel olarak değerlendirilmesi için uygulanabilir olduğu görülmüştür. Kullanılan faktöriyel tasarım yöntemi, az sayıda deneyle maksimum bilgiyi sağlayarak, proses davranışının belirlenmesini sağ-

lamıştır. Karbonizasyon deneyleri sonucunda, enerji içeriği yüksek ve çevreye dost katı ürün elde edilmiştir.

## Kaynaklar

- Aiman, S. ve Stubington, J.F., (1993). The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates, *Biomass and Bioenergy*, **5**, 113-120.
- ASTM-E 711, (1987). *Gross calorific value of refuse-derived fuel by the bomb calorimeter*, Annual book of ASTM standards, Easton, USA.
- ASTM-D 4442, (1992). *Direct moisture content measurement of wood and wood-base materials*, Annual book of ASTM standards, Easton, USA.
- ASTM-E 872, (1982). *Volatile matter in the analysis of particulate wood fuels*, Annual book of ASTM standards, Easton, USA.
- ASTM-E 1755, (1995). *Ash in biomass*, Annual book of ASTM standards, Easton, USA.
- Ateş, F., Pütün, A.E. ve Pütün, E., (2006). Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts, *Fuel*, **85**, 12, 1851-1859.
- Beis, S.H., Onay, Ö. ve Koçkar, Ö.M., (2002). Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions, *Renewable Energy*, **26**, 21-32.
- Chen, G., Andries, J., Luo, Z. ve Spliethoff, H., (2003). Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects, *Energy Conversion and Management*, **44**, 1875-1884.
- Demirbas, A., (2004). Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **72**, 215-219.
- Kalıpsız, A., (1994). *İstatistik Yöntemler*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Katyal, S., Thambimuthu, K. ve Valix, M., (2003). Carbonization of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics, *Renewable Energy*, **28**, 713-725.
- Koçkar, O.M., Onay, O., Putun, A.E. ve Putun, E., (2000). Fixed bed pyrolysis of hazelnut shell: a study on the mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil, *Energy Sources*, **22**, 913-24.
- Meteoğlu, M., (2006). Çeşitli biyokütle numunelerinin yanma özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Onay, O. ve Koçkar, O.M., (2003). Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed, *Renewable Energy*, **28**, 2417-2433.



- Orfao, J.J.M. ve Figueiredo, F., (2001). A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments, *Thermochimica Acta*, **380**, 67-78.
- Özçimen, D. ve Ersoy-Meriçboyu, A., (2007). Carbonization of apricot stone and statistical evaluation of the results, *Biomass&Bioenergy*, (gönderildi).
- Pütün, A.E., Apaydın, E. ve Pütün, E., (2003). Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean cake: product yields and composition, *Energy*, **27**, 703-713.
- Seebauer, V., Petek, J. ve Staudinger, G., (1997). Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis, *Fuel*, **76**, 1277-82.
- Şen, Z., (2002). *Temiz Enerji ve Kaynakları*, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Tsai, W.T., Lee, M.K. ve Chang, Y.M., (2007). Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions, *Bioresource Technology*, **98**, 22-28.
- Zandersons, J., Gravitis, J., Kokorevics, A., Zhurinsh, A., Bikovens, O., Tardenaka, A. ve Spince, B., (1999). Studies of Brazilia sugarcane bagasse carbonization process and products properties, *Biomass and Bioenergy*, **17**, 209-219.
- FAO Statistics Division, (2007). <http://www.fao.org>, (16/05/2007)
-