

FINDIK KABUKLARININ YB/YS MİNİ REAKTÖRDE SIVILAŞTIRILMASINDA TANE BOYUTUNUN VE REAKTÖR İÇİNDEKİ BASINCIN SIVILAŞTIRMA VERİMİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Ergün PEHLİVAN¹, Fadime TANER²

¹Selçuk Üniv., Müh. Mim. Fak. Çevre Müh. Bölümü, KONYA

²Mersin Üniv. Müh. Fak., Çevre Müh. Bölümü, MERSİN

Makalenin Geliş Tarihi: 07.03.2006

ÖZET: Bu çalışmada, potansiyel atık olan fındık kabuğunun, yüksek basınç ve yüksek sıcaklık (YB/YS) altında sıvı yakıtlara dönüştürülmesinde; tanecik boyutu ve mini reaktör iç basıncı, sıvılaştırma verimine etkileri araştırılmıştır. Hammaddeler kurutularak öğütülmüş ve elek analizi yapılarak, denemelerde farklı tanecik boyutunda numuneler kullanılmıştır. Hammaddelerin sulu karışımları (kütlece % 20 katı içeren), doğrudan ya da katının kütlece %10 u kadar NaOH kullanılarak, ergimiş tuz banyosunda ısıtılan ve manuel olarak karışımı sağlanan, yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı 25 mL'lik YB/YS mini reaktörde; 648 K' de, 1 MPa inert azot gazı başlangıç basıncında ve 15, 30 ve 60 min sıvılaştırma sürelerinde, sıvı yakıtta (yağa) dönüştürülme işlemleri uygulanmıştır. İşlem sırasında reaktördeki iç basınçlar ölçülmüş, işlem süresi sonunda reaktör soğuk suya daldırılarak soğutulmuş, reaktördeki çıkış musluğu açılarak alınan gaz örneğinin yanıcı olup olmadığı test edilmiştir. Gaz boşaltıldıktan sonra reaktörün içerisindeki karışım (sıvı-sulu-katı) doğrudan kartuşa alınarak, reaktör diklorometanla yıkanmış, yıkama suları da kartuşta toplanmış, sulu faz ve diklorometan fazı ayırma hunisine alınarak sulu fazdan ayrılmıştır. Sıvı faz ve katı faz beraberce soksolet cihazında 8 h süreyle, diklorometanla özütlenmiştir. Özütleme sonrası katı faz kurutularak, sıvı faz ise döner buharlaştırıcıda diklorometan ayrılarak gravimetrik olarak kütleleri belirlenmiştir. Hammaddenin ve elde edilen ürünlerin nemi, külü, uçucu maddesi ve ısı değerleri Standard Yöntemlere göre saptanmıştır. Fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında; en uygun tane boyu aralığı; 850 – 600 µm olduğu belirlenmiştir. Farklı sıvılaştırma koşullarında, farklı sıvılaştırma verimleri ve zamana bağlı farklı basınç değişimleri gözlenmiştir. Ancak, zamana karşı basınç değişimlerinin doğrusal veya doğrusala yakın olduğu, sıvılaştırma koşullarında, daha yüksek sıvılaştırma verimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fındık kabuğu, YB/YS mini reaktör, sıvılaştırma, tane boyu, reaktör iç basıncı, sıvılaştırma verimi.

Determination of Particle Size and Inner Pressure on Liquefaction Performance of Hazelnut Shell in HP/HT Small Reactor

ABSTRACT: In this study, the effects of particle size and operating pressure in small reactor of hazelnut shell on the yield of liquid fuel produced from thermochemical treatment in a high pressure and temperature (HP/HT) reactor. Dried samples were ground and different size particles screening were used for the further experiments. The aqueous suspensions of the samples (20 % solid by mass) have been treated either with NaOH (% 10 by mass of the solid) at 648 K, to liquefy in a 25mL high pressure and temperature (HP/HT) small reactor, mixing manually and heating in molten salt bath, by starting with 1 MPa initial nitrogen (inert) gas pressure directly or after pretreatment with microwave (MW) for 15, 30 and 60 minutes or after pretreatment of the mixture on a hot plate at boiling temperature of water under reflux. The reaction mixtures have been separated into aqueous phases and solid-oil phases by filtering or by extracting the solid-oil phases with acetone or dichloromethane for 8h by using Soxhlet apparatus and then separating aqueous phase from solvent extractables by separatory funnel. The

amount of liquid fuel obtained after evaporating the solvents in rotary evaporator was determined gravimetrically.. The solid and liquid products were analyzed to determine moisture, ash, volatile matter, and higher heating values according to Standard Methods. It can be concluded that optimum experimental conditions in liquefaction of hazelnut shell are 850-600 μm particle size. In different liquefaction conditions, different liquefaction performance and different pressure variations in terms of time were determined. On the other hand, much more liquefaction performance can be obtained in various liquefaction conditions as linear and near linear pressure variations in terms of time.

Keywords: Hazelnut shell, HP/HT small reactor, liquefaction, partical size, inner pressure in small reactor, yield of liquefaction.

GİRİŞ

Giderek artan dünya nüfusu ve sürekli gelişen teknoloji karşısında, artan enerji talebinin, hızla tükenmekte olan; fosil yakıtlarla karşılanamayacağı açıktır. Öte yandan, sürdürülebilir bir kalkınma için, sürdürülebilir enerji kaynaklarının sağlanması gerekmektedir. Sürdürülebilir enerji kaynakları her yıl üretilen, yenilenebilir kaynaklardır. Biyokütle, güneş enerjisinin doğal depolandığı her yıl üretilen bitkisel maddelerdir. Biyokütlenin, her yıl yenilenebilir olması, kül ve kükürt içeriklerinin az oluşu, atmosferdeki CO₂'nin kullanılmasıyla organik maddelerin sentezlemesi sonucu oluşması; sürdürülebilir enerji kaynağı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Ancak; bitkisel maddeler fosil yakıtlara göre, düşük ısı değerli olması ve enerji dönüşüm sistemlerinin fosil yakıtlara dayalı gelişmesi sebepleriyle doğrudan enerji çevirim sistemlerinde kullanılamamaktadır. Biyokütlenin fosil yakıtların yerini alabilecek yaygın yakıtlara dönüşümü ile ilgili çalışmaların artırılmasıyla enerji sorununa çözüm bulunacağı açıktır.

Ülkemiz, Dünya fındık üretiminin % 75'ini ve ihracatının yaklaşık % 85'ini gerçekleştirmekte, her iki alanda da en önemli belirleyici ülke konumunda bulunmaktadır 2004 yılı verileriyle 400 000 ton fındık üretilmiştir. Öte yandan, bu üretimin % 33' ünü iç fındık yani kabuksuz fındık oluşturmaktadır (Mızrak, 2005)

Halisdemir (2001), yapmış olduğu "Belediye Çöp Bileşenlerindeki Organik Maddelerin Isıl Değerlerinin Saptanması" konulu yüksek lisans tez çalışmasında, fındığın kütlelerinin yaklaşık % 15'ini çalışmada; kabukların oluşturduğunu saptamıştır. Tüm bu bilgiler ışığında yaklaşık bir

hesapla; 2004 yılı itibarıyla dış ülkelere ihraç edilen fındıktan, 16 830 ton kabuk oluştuğu görülmektedir. Bu kabuk fındık işleme tesislerinde gerçekleştirildiği için kolaylıkla ulaşılabilecek değerlendirilmeye hazır potansiyel bir kaynaktır. Oysa bu kabuğu; ülkemizde çeşitli sanayi kollarında, (kontralit, sunta, yer muşambası, Plastik, boya, parlatma yağı vs.) hammadde olarak kullanılabilirken, çoğunlukla yakacak maddesi olarak kullanılmaktadır.

Pehlivan (2005), yapmış olduğu çalışmada, fındık kabuklarının fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılabilme imkanlarını araştırdığı çalışmada; tuz banyosuyla ısıtılan YB/YS mini reaktörde fındık kabuklarını sıvılaştırarak, akaryakıt benzer yağa dönüşüm koşulları araştırmıştır. Burada ise yapılan bu çalışmada, fındık kabuğunun tane boyuna göre sıvılaştırılmasında sıvılaştırma verimine olan etkisi ve değişen işlem koşullarında, mini reaktör içerisinde oluşan basınç değişimleriyle sıvılaştırma verimi arasındaki ilişkiler ortaya konulmuştur.

1944 yılında, yeryüzüne ulaşan güneş enerjisinin %1,5'u ile, fotosentezle yılda yaklaşık 150 Gton toplam organik karbonun üretildiği ve sadece bu karbonun oksitlenmesiyle sağlanacak enerji (4,4 ZJ), 2000 yılı için hesaplanan dünya enerji gereksiniminin 100 katı kadar olduğu Riley tarafından tahmini olarak hesaplanmıştır (Riley, 1944). Bu çalışmalar, biyokütlenin önemli bir enerji kaynağı olduğunu ortaya koymuştur. Piroliz ve sıvılaştırma; biyokütlenin yaygın yakıtlara dönüşümünde geliştirilmeye çalışılan yöntemlerden iki tanesidir. Pirolizde hammadde su ilave edilmeden yüksek sıcaklık ve basınç altında direkt olarak işleme tabi tutulurken,

sıvılaştırmada ise; biyokütlenin sulu ortamda termokimyasal işlemlerle yağ, katı, gaz yakıtlara ve suda çözünen maddelere dönüştürülmesi söz konusu olmaktadır. Türkiye gibi ulusal gelirin büyük bir kısmını tarımdan sağlayan ülkeler, tarımsal atıklarını ve diğer kaynaklardan sağlanan biyokütleyi en etkin bir biçimde kullanmak durumundadırlar. Tarımsal atıkların geliştirilecek teknolojilerle, değerlendirilerek enerji kaynağı olarak kullanılması, bu tür atıkların sebep olacağı sorunları da ortadan kaldıracığı gibi var olan kaynakların da korunmasını sağlayacaktır.

Fındık kabuğunun pirolizinden üç ana ürün elde edilmektedir Bunlar % kuru kütle üzerinden; % 30,7 aktif kömür, % 20,0 sıvı ürünler ve % 49,3 gaz ürünler şeklindedir (Boocock ve diğ., 1982).

Demirbaş (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, çeşitli deneysel şartlar altında fındık kabuğunun flash (ani) pirolizinde elde edilen ürünleri etkileyen parametreler (sıcaklık, parçacık büyüklüğü, ısıtma hızı, kullanılan kataliz), araştırılmış, uygun piroliz reaktörünün dizayn edilmesi için piroliz kinetiğinin bilinmesi gerektiği vurgulanmış ve parametrelerle piroliz kinetiği belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmada, sıcaklık, kataliz, parçacık büyüklüğü ve ısıtma hızı; piroliz ürünlerini ve kinetik parametreleri önemli derecede etkilediği görülmüştür.

Demirbaş tarafından yapılan bir başka çalışmada, farklı sıcaklıklarda pirolizle, fındık kabuğu, odun kömürüne, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmüştür. Odun kömürünün verimi, kimyasal kompozisyonu, karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Üst ısıl değerler yaklaşık ve kesin analizler kullanılarak belirlenmiştir. Tutkal olarak, katran yada pirolitik yağ kullanılarak sıkıştırma (birikitlemeyle) odun kömürü elde edilmiştir. Tutkal malzemenin yüzdesi ve sıkıştırma basıncındaki artış ile biriket özellikleri iyileştirilmiştir. En iyi odun kömürü biriketi, 800 MPa basıncında ve 400 K sıcaklıkta elde edilmiştir (Demirbaş, 1999).

Pütün ve ark. parçacık büyüklüğü 0,424 ile 0,850 mm arasında değişen, fındık kabuğunun, 773 K'de ve 7 K/dak ısıtma hızında, azot gazı atmosferinde, karışık yataklı tüp reaktörde pirolizi deneyinde; % 23,1 biyo-yakıt elde etmişlerdir. Elde edilen piroliz ürünlerinin

elementel analiz ve çeşitli kromatografik spektroskopik yöntemlerle analizleri yapılarak neler olduğuna bakılmıştır. 15,49 MJ/kg ısıl değeri değere sahip fındık kabuğundan, 26,37 MJ/kg ısıl değere sahip biyo-yakıt elde edilmiştir. Biyo-yakıtın, ampirik molekül yapısının $CH_{1,202}N_{0,009}O_{0,322}$ olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen biyo-yakıtın H/C mol oranı yüksek, oksijen oranı düşük olarak bulunmuştur. Biyo-yakıt, pentanda çözünenler (kütlece % 31) ve diğer pentanda çözünmeyenler (asfaltenler) den olmak üzere iki fraksiyona sahip olduğu bulunmuştur. Fındık kabuğundan elde edilen biyo-yakıtın; kütlece % 16 alifatik, % 37 aromatik, yaklaşık % 27 ether (polar) ve yaklaşık % 20 metanol (daha polar) alt fraksiyonlara sahip olduğu bulunmuştur (Pütün ve diğ., 1999).

MATERYAL VE METOD

Hammadde, Numuneye Uygulanan İşlemler Ve Mini Reaktörde Sıvılaştırma

Giresun yöresi "Tombul Fındık (Corylusavellona)" türü fındık piyasadan sağlanarak, kırılmış ve içi çıkarıldıktan sonra kabuklar sıvılaştırma deneylerinde kullanılmıştır. Fındık kabuğu örneği orijinal hali ile, elle çalışan et kıyma makinesinde kabaca öğütülmüş ve bu şekliyle analiz edilerek bazı özellikleri saptanmış ve Tablo.1'de'de verilmiştir.

Öğütülmüş fındık kabuğu örnekleri daha sonra Retsch ASTM E11 eleklerden elenerek değişik tane boylarına ayrılmıştır. Denemelerde kullanılan fındık kabuklarının, elek analizi sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Sıvı ürünlere dönüştürülecek, fındık kabukları; elek analizinden geçirilerek deneylerde her bir elek altına geçen numuneler aynı sıvılaştırma koşulları altında sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuştur

Her bir elek numarasını temsil eden numuneler hammadde olarak alınmış ve mini reaktörde % 20 katı madde ihtiva edecek şekilde, kütlece katının % 10'u oranında NaOH ilave edilerek, 25 mL'lik mini reaktör içerisine konulmuş, reaktöre 1 MPa inert azot gazı basılarak tuz banyosuyla 648 K'e ısıtılan tuz banyosu içerisinde 1 saat sıvılaştırmaya tabi tutulmuştur. 1 saatlik sıvılaştırma işlemi süresince, her 10 dak'da bir reaktör içerisindeki

basınç ve tuz banyosundaki sıcaklık değerleri okunarak değerlendirilmek üzere kaydedilmiştir. Bu deneylerde kullanılan YS/YB, tuz banyolu mini sıvılaştırma reaktör düzeneği Şekil 1’de verilmiştir.

Sıvılaştırma Ürünlerinin Ayrılması ve Ürünlere Yapılan İşlemler

Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen sıvılaştırma ürünlerine ayırma işlemleri uygulanmıştır. Mini reaktör içinde oluşan katı, sulu ve sıvı ürünler; soksolet deney düzeneğinde soksolet kartuşu üzerine konulmuştur. Reaktör içerisi, yağı çözdüğü ve suyla beraber de iki ayrı faz oluşturduğu bilinen diklorometan ile yıkanmıştır. Reaktör yıkamada kullanılan diklorometan da kartuş içerisine ilave edilmiştir. Kartuş içrisinden süzülen sıvı ve su fazı ayırma hunisine alınarak, suyun sıvı fazdan ayrılması sağlanmıştır. Ayrılan suyun miktarı gravimetrik olarak saptanmış ve pH’sı da ölçülerek bu veriler kaydedilmiştir. Sıvı ürünler ise, tekrar soksole aletinde üzerine sifonlamaya yetecek kadar diklorometan ilavesiyle (doğrudan mikrodalga sıvılaştırma deney düzeneğinden elde edilen sıvı ürünlere aseton ilave edilmiştir.) özütleme işlemine tabi tutulmuştur. Özütlemeye soksole aletinde, kartuş kısmı renksizleşene kadar devam edilmiştir. Bu gözlendiği anda da, soksole düzeneğinde özütleme işlemine son verilmiştir. Katı ürünlerin bulunduğu soksole kartuşu, soksole aletinden çıkartılarak etüvde 376 K’de kurutulduktan sonra, sıvı faz ise; döner buharlaştırıcı kullanılarak çözücüsünden diklorometan için; 313 K’de ve atmosferik basınç altında diklorometandan uzaklaştırılmış, böylece elde edilen katı ve yağ ürünler gravimetrik

olarak kütleleri belirlendikten sonra kül, üst ısıl değer, vb analizler yapılmak üzere kaldırılmıştır.

Özütleme işlemi sonrasında elde edilen aseton yağ veya diklorometan yağ karışımlarından çözücüyü yani diklorometanı ayırmak için döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) kullanılmıştır.

Tüm analizler üçer paralelde yürütülerek, sonuç olarak bunların ortalamaları alınmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneylerde Kullanılan Fındık kabuklarının Yaklaşık (Kısa) Analiz Bulguları

Sıvılaştırma deneylerinde kullanılacak olan fındık kabuğu örneklerinin, nem ve kül uçucu madde ve üst ısıl değerlerine ait yaklaşık(kısa) analizler bulguları, Tablo 1’de verilmiştir.

Fındık Kabuğunun Tane Boyu Dağılımı İle İlgili Bulgular

Deneylerde kullanılmak üzere, kurutulup, öğütülen fındık kabuklarına ait elek analizi sonuçları Tablo 2’de verilmiştir.

Fındık Kabuğu Sıvılaştırılmasında, Etkin Tane Boyunun Belirlenmesi İle İlgili Bulgular

Fındık kabuklarının sıvılaştırılmasında, etkin tane boyunun ürünlerinin, tane boylarına göre kütlece belirlenmesi için yapılan deneylere ait bulgular, Tablo 3’de, sıvılaştırma % dağılımları Şekil 2’de, ürün üst ısıl değerlerindeki değişim Şekil 3’te ve hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde dağılımları Şekil 4’te görülmektedir.



Şekil 1. YB/YS Tuz banyolu mini sıvılaştırma düzeneği.

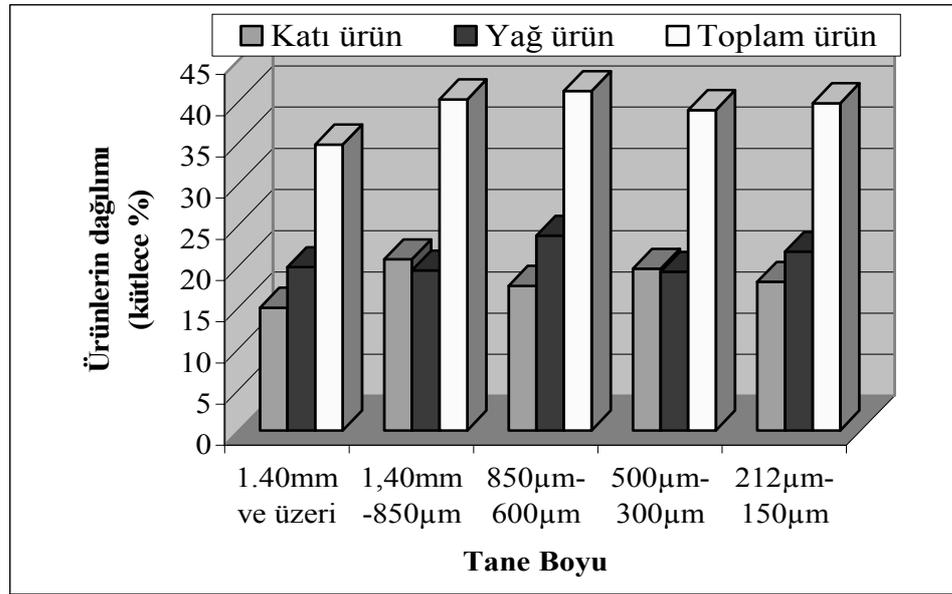
Figure 1. Experimental apparatus (HP/HT small reactor with molten salt bath).

Tablo 1. Fındık kabuğu hammaddenin örneklerinin, nem, kül ve üst ısıl değer sonuçları.
Table 1. Characteristics of hazelnut shell (Proximate analysis).

Özellikler	Bulgular
Nem (kütlece %)	8,96
Kül (kütlece %)	3,88
Uçucu madde (kütlece %)	79,41
Üst ısıl değer (MJ/kg) havada	21,13

Tablo 2. Fındık kabuğunun elek analizi sonuçları.
Table 2. Results of sieve analysis of hazelnut shell.

Elek (mesh) no	Tane boyu (Gözenek açıklığı)	Dağılım (Kütlece %)
14	1,40mm ve üzeri	68,14
20	1,40-850µm	15,19
30	850-600µm	4,85
35	600-500µm	2,03
50	500-300µm	4,35
70	300-212µm	2,55
100	212-150µm	2,16
Tava	<150µm	0,70



Şekil 2. Değişik tane boylarındaki fındık kabuklarının, sıvılaştırılmasında; katı ve yağ ürünlerin kütlece yüzdelilerindeki değişimi.

Figure 2. Variations (% by mass) of liquefaction products for different particle size of hazelnut shell.

Şekil 2 incelendiğinde; en fazla yağ ürün ve toplam ürün sırasıyla; % 23,62 ve % 41,18 değerleriyle, 30 nolu eleğe karşılık gelen 850 – 600 µm tanecik boyutundaki fındık kabuğu numunelerinin sıvılaştırılmasına aittir. Katı ürün açısından ise en fazla ürün % 20,77 değerleriyle

nolu eleğe karşılık gelen fındık kabuğu sıvılaştırılmasından elde edilmiştir.

Şekil 3'e göre; gerek katı ürün gerekse de sıvı ürün açısından en fazla üst ısıl değeri sırasıyla 29,95 MJ/kg ve 171735,09 MJ/kg değerleriyle, 14 nolu elek üstünde kalan fındık kabuğu sıvılaştırılmasından elde edilmiştir.

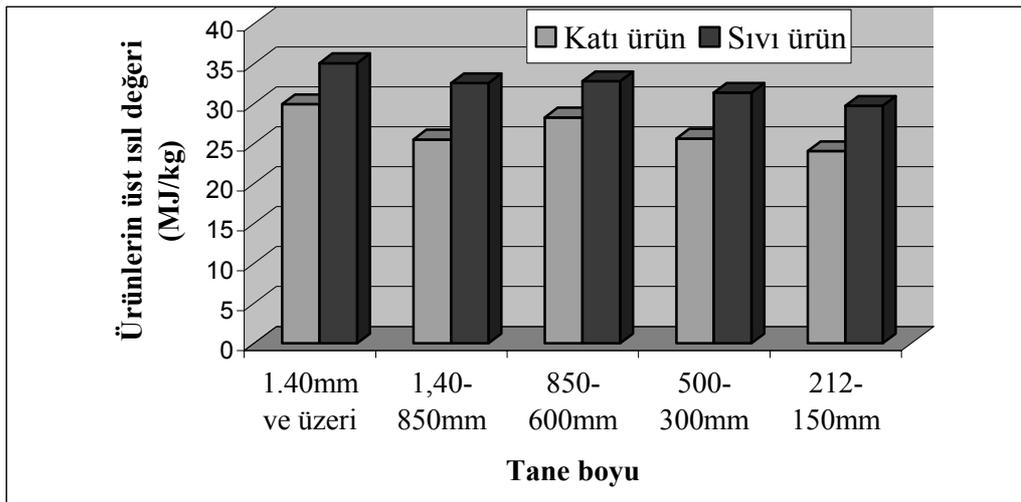
Tablo 3. Fındık kabuklarının sıvılaştırılmasında, etkin tane boyunun belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları.

Table 3. Determination of effective particle size of hazelnut shell in liquefaction.

Sıvılaştırma koşulları: Her bir tane boyunda, % 20 katı, katının % 10'u kadar NaOH, 648K'de 60 min sıvılaştırma					
	Tane Boyu				
	1,40mm ve üzeri	1,40 - 850µm	850- 600µm	500- 300µm	212- 150µm
Kullanılan numune kütlesi (g)	8g	8g	8g	8g	8g
Toplam hammadde enerjisi(kJ)	169,04	169,04	169,04	169,04	169,04
Yağ ürün (kütlece %)	19,81	19,40	23,62	19,25	21,68
Katı ürün (kül + sıvılaşmayan kömürleşen ürün) (kütlece %)	14,88	20,77	17,56	19,63	18,02
Toplam ürün (kütlece %)(katı+yağ)	34,69	40,17	41,18	38,88	39,70
Saptanamayan ürün* (kütlece %)	65,31	59,83	58,82	61,12	60,30
Katı ürün ısı değeri (MJ/kg)	29,95	25,54	28,30	25,66	24,09
Sıvı ürün ısı değeri (MJ/kg)	35,09	32,58	32,82	31,38	29,76
Hammadde enerjisinin katı ürünlerdeki yüzdesi	21,09	25,10	23,51	23,83	20,54
Hammadde enerjisinin yağ ürünlerdeki yüzdesi**	32,89	29,91	36,68	28,58	30,53
Hammadde enerjisinin katı ve yağ ürünlerdeki yüzdesi	53,98	55,01	60,19	52,42	51,07

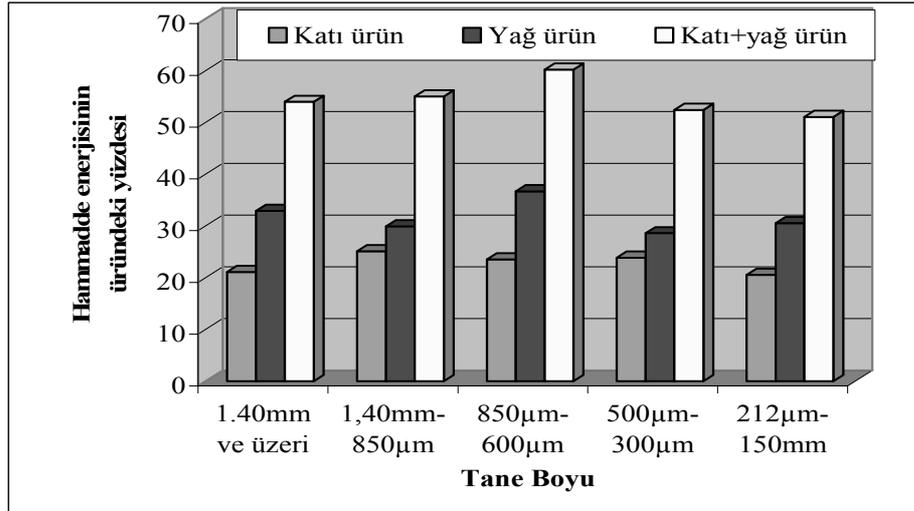
*Gaz faza geçen ürünler ve kayıpların tümü

**Hammadde enerjisinin yağ ürünlerdeki yüzdesi; oluşan yağ ürün kütlesinin yağ ürün ısı değeriyle çarpılması ve elde edilen rakamın, toplam hammadde enerjisine bölünerek 100 ile çarpılması neticesi elde edilmiştir. Bu değer çalışmada sıvılaştırma verimi olarak değerlendirilmiştir. En yüksek değere sahip veriler koyu renkle gösterilmiştir.



Şekil 3. Değişik tane boylarındaki fındık kabuğu sıvılaştırma ürünlerinin üst ısı değerlerindeki değişim.

Figure 3. Variations of high heating value of liquefaction products for different particle size of hazelnut shell.



Şekil 4. Değişik tane boylarındaki fındık kabuğu sıvılaştırmasında; hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde değişimi.

Figure 4. Variations in percentage of liquefaction product energy in raw material energy for different particle size of hazelnut shell.

Şekil 4'e bakıldığında ise; gerek yağ üründeki gerekse de katı+yağ üründeki, hammadde enerjilerinin ilgili ürünlerdeki yüzdeleri en fazla olan sıvılaştırma koşulu, 30 nolu elek üstünde kalan fındık kabuğu numunelerine aittir. Bu tane boyundaki fındık kabuklarının sıvılaştırılmasından elde edilen hammadde enerjisinin ilgili üründeki yüzdeleri, yağ ürün için; % 36,68, katı+yağ ürün için ise; % 60,19 olarak bulunmuştur. Yine bu tane boyundaki fındık kabuğu sıvılaştırmasında; hammadde enerjisinin katı üründeki yüzdesi açısından da % 23,51 değeri, en yüksek değer olan ve 50 nolu elek üstünde kalan fındık sıvılaştırmasına ait değere çok yakın bir değer elde edilmiştir.

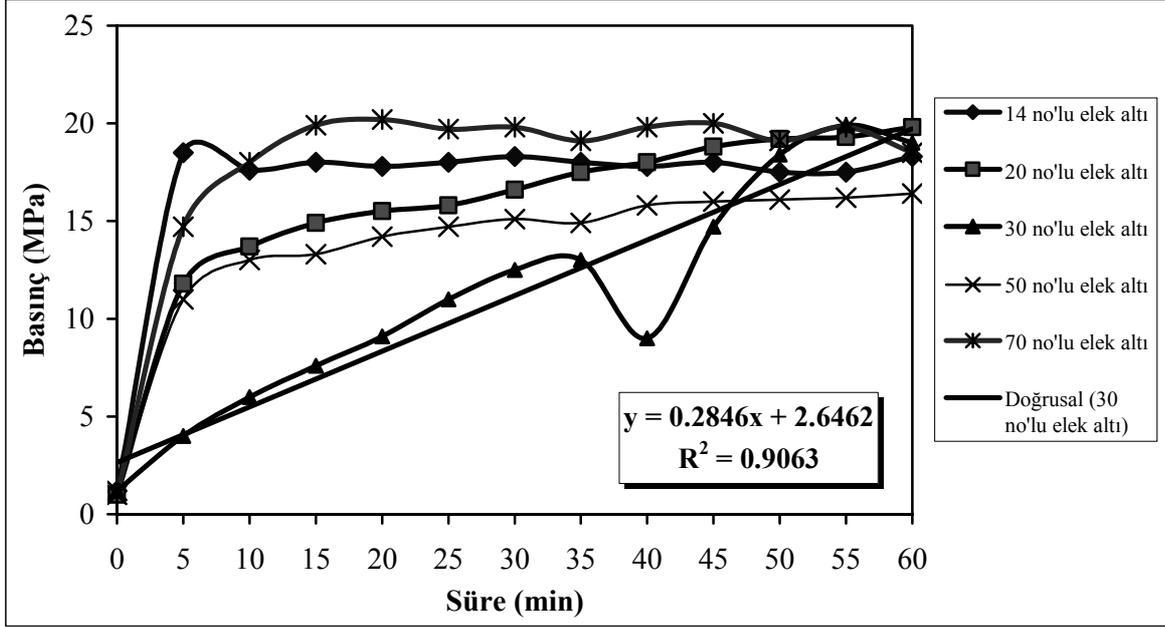
Fındık kabuğu sıvılaştırmasında; seçilen farklı tane boylarındaki fındık kabuğu örneklerinin, mini reaktör içindeki, zamana karşı basınç değişimleri Şekil.5'te verilmiştir.

Şekil 5'e göre, 30 nolu elek üstünde kalan fındık kabuğu sıvılaştırması verileri dışındaki sıvılaştırma koşullarında, basınç; ilk 5 – 10 dak içinde hızla artmış, ardından hız yavaşlamış ve sabit kalmıştır. Oysa 30 nolu elek üstünde kalan fındık kabuğunun sıvılaştırılmasında; 40 dakikada okunan basınç değeri dışında, basınç değişimi doğrusal bir artış göstermektedir. Bu doğrusal artışın bozulduğu 40. dak'daki basınç okuması sırasında, elle karıştırma dolayısıyla

reaktörün bir miktar tuz banyosu dışına çıkmış olabileceğinden basınç azalması olduğu düşünülmektedir. Fındık kabuğu sıvılaştırma çalışması ürün analiz bulgularına göre; 30 nolu elek üstünde kalan hammadde etkin tane boyu olarak belirlenmiştir. Aynı tane boyuna ait sıcaklık basınç değişiminin de diğer eğrilere göre doğrusal olması; zamana karşı basınç değişimlerinin doğrusal olduğu sıvılaştırma koşullarında, hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzdesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

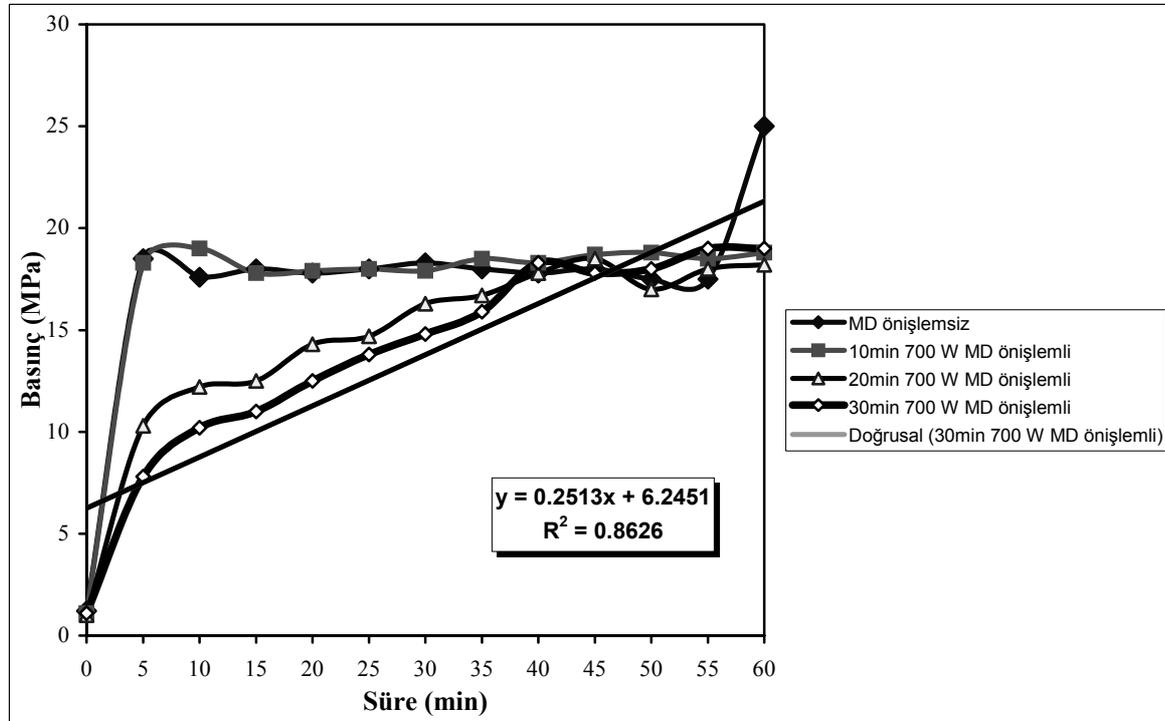
Tüm bu verilerden anlaşılacağı üzere; fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırmasında; en uygun tane boyu 30 nolu elek üstünde kalan 850 – 600 µm arasındaki fındık kabuklarına aittir.

Zamana karşı mini reaktör içerisindeki basınç değişimlerinin, sıvılaştırma verimi üzerine olan etkisi, yapılan tez çalışmasında; diğer optimum sıvılaştırma koşullarının belirlenmesi sırasında elde edilen verilerin değerlendirilmesinde de bulunmuştur. Bu durum, aşağıda Şekil 6 ve 7'de görülmektedir. Şekil 6'da, fındık kabuğunun mikrodalga (MD) önışlemleri olarak, mini reaktörde sıvılaştırmada, mikrodalga önışlem süresine göre; mini reaktörde basıncın zamana karşı değişimi Şekil 7'de ise; mini reaktörde sıvılaştırmada, fındık kabuğu hammadde katı madde derişimine göre, mini reaktörde basıncın zamana karşı değişimi eğrileri verilmiştir.



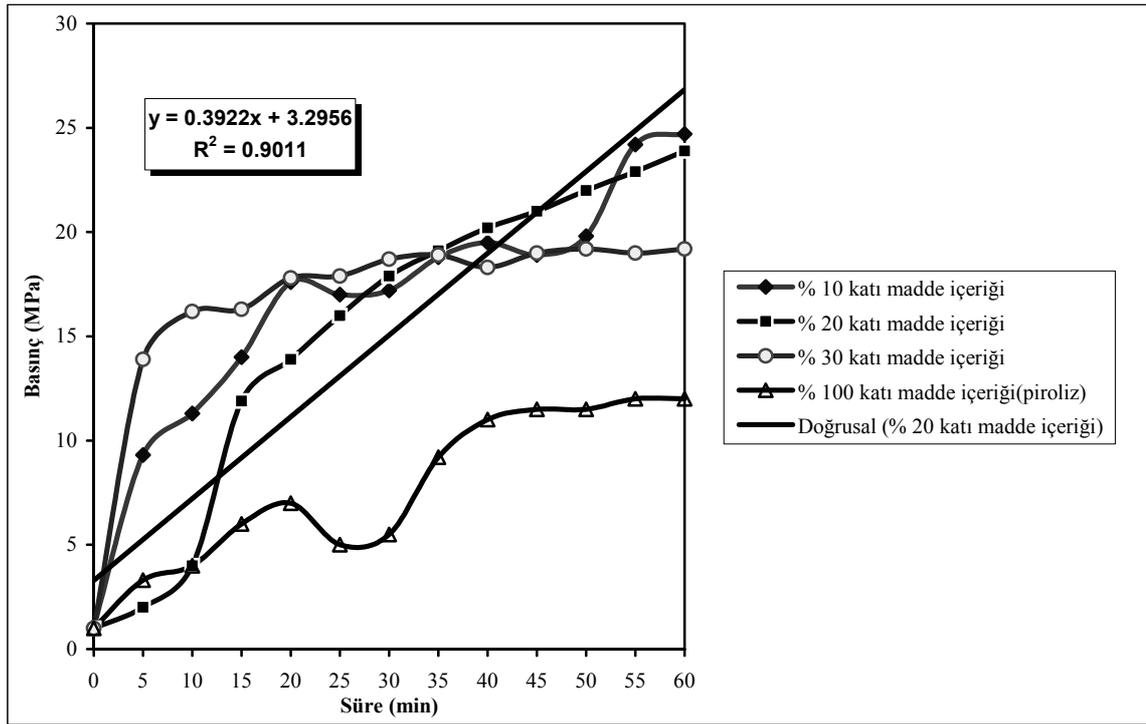
Şekil 5. Fındık kabuğu sıvılaştırması etkin tane boyu belirlenmesinde, tane boyuna göre mini reaktörde basıncın zamana karşı değişimi.

Figure 5. Pressure variations in terms of time for different particle size of hazelnut shell in determination of effective particle size of liquefaction.



Şekil 6. Fındık kabuğunun mikrodalga önışlemlı olarak, mini reaktörde sıvılaştırmada, mikrodalga önışlem süresine göre; mini reaktörde basıncın zamana karşı değişimi.

Figure 6. Pressure variations versus time in small reactor in relating with pretreatment of MW retention time in pretreated liquefactions.



Şekil 7. Mini reaktörde sıvılaştırmada, fındık kabuğu hammadde katı madde derişimine göre, mini reaktörde basıncın zamana karşı değişimi.

Figure 7. Pressure variations versus time in small reactor for percentage of solid matter of aqueous slurry in small reactor.

Her iki şekilde de optimum sıvılaştırma veriminin sağlandığı, 30 dakika süresinde gerçekleştirilen mikrodalga radyasyon önilem ve % 20 katı madde içeriğinde yapılan sıvılaştırma koşullarında en yüksek sıvılaştırma verimleri elde edilmiş, bu sıvılaştırma koşullarına ait zamana karşı mini reaktörde basınç değişim eğrilerinde de en doğrusala yakın değerler yine bu sıvılaştırma koşullarından elde edilmiştir. İlgili basınç eğrilerinin doğru denklemi ve korelasyon katsayısı şekil üzerinde gösterilmiştir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Fındık kabuğunun tuz banyosuyla ısıtılan YB/YS mini reaktör içerisinde sıvılaştırılmasında, en uygun tane boyutu; 30 nolu elek üstünde kalan 850-600 μm 'dir. Hammadde enerjisinin katı+yağ üründeki yüzdesinde 14 nolu elekten itibaren, 30 nolu elek üstündeki fındık kabuğu sıvılaştırmasına kadar artış gösterirken, tane boyutu düştükçe enerji verimi azalmaktadır. Sıvılaştırmada, en uygun tane boyu belirlemede; elek analizinde tam ortada olan 30 nolu elek üstü fındık kabuklarının, en fazla

sıvılaştırma verimine sahip olduğu görülmüştür. Buna etken, tane boyutunun küçüldükçe, kimyasal çözücü (NaOH) ve su kullanımıyla, hammaddenin yağa dönüşüm verimi artmaktadır. Tane boyu küçüldükçe; birim kütle başına düşen, tanecik sayısı, dolayısıyla da yüzey alanı artmaktadır. Böylelikle de çözücü ile katı tanecik arasında sıvı yüzeyi artacağından tepkime yaygınlaşacak ve kısa sürede tamamlanacaktır. 30 nolu elekten sonra hammadde parçacık boyutu daha da düşünc tanecikler bir araya gelerek topaklaşmakta ve ısı iletimi güçleştirdiğinden dolayı da, sıvılaştırma verimi de düşmektedir.

Fındık kabuklarının tuz banyolu YB/YS mini reaktörde sıvılaştırılmasında, gerek etkin tane boyunun belirlenmesi gerekse diğer optimum sıvılaştırma koşullarının belirlenmesi çalışmalarında, ilgili sıvılaştırma koşulunda, elde edilen sıcaklık basınç değişimine bakıldığında, sıvılaştırma veriminin yüksek olduğu işlem koşullarında zamana karşı basınç değişim eğrileri lineer veya lineere yakın bir seyir izlemektedir. 1 saatlik sıvılaştırma süresi sonunda elde edilen ürünlere yapılan işlemlerin çok uzun zahmetli ve masraflı olduğu

düşünülürse, bu sıvılaştırma verimi ve zamana karşı basınç değişimi ilişkisi, yapılacak işlemlerde önemli zaman ve maliyet azalmasına imkan sağlayacaktır.

Özellikle ülkemiz açısından büyük potansiyel oluşturan, fındık kabuğunun sıvı ürünlere dönüştürülmesiyle; şu faydalar sağlanabilecektir

- Net CO₂ üretiminin sıfır olmasını,
- İklim değişikliklerinin önlenmesi ve iklimin korunması
- Kaynakların korunması,
- Enerjinin korunması,
- Elde edilecek yağın kullanımıyla petrole olan gereksiniminin azaltılmasıdır.

- Ürün bileşenleri, petrol yerine; kimyasal madde kaynağı olarak kullanılabilir.

Sıvılaştırılma teknolojisi gelişme aşamasında olup, planlanan bilimsel araştırma verilerinin üretilmesi gerekmektedir. Bu bilgiler ülkemizde potansiyel olarak üretilen tarımsal atıkların petrole benzer yağ üretim koşullarının belirlenmesi, kendi teknolojimizi üretilmesi açısından önem taşımaktadır. Bir gün petrol kaynakları bittiğinde, var olan sistemlerin sürdürülebilirliğinin sağlanması için; petrol yerini tutabilecek sıvı yakıtların üretilebileceği teknolojilerin, şimdiden geliştirilmesi için temel veri üretme niteliği taşıyan planlanan burada sunulan çalışmaların desteklenerek, daha da artırılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Boocock, D.G.B., Mackay, D., Lee, P., 1982, Wood liquefaction extended batch reactions using raney nikel catalyst, *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 802-808.
- Demirbaş, A., 1998, Kinetics for non-isothermal flash pyrolysis of hazelnut shell, *Bioresource Technol.*, **66**, 247-252.
- Demirbaş, A., 1999, Properties of charcoal derived from hazelnut shell and the production of briquettes using pyrolytic oil, *Energy*, **24**, 141-150.
- Halisdemir, B., 2001, Belediye Çöp Bileşenlerindeki Organik Maddelerin Isıl Değerlerinin Saptanması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, s: 65, Mersin.
- Mızrak, G., 2005, Fındık İhtisas Borsası, s: 49, Ordu, http://www.ordutb.org.tr/dokumanlar/FiB_Rapor.doc
- Pehlivan, E., 2005, Portakal ve Fındık Kabuğunun Sıvı Yakıtı Dönüşüm Koşullarının Araştırılması, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Basılmış, s: 152, Mersin
- Pütün, A.E., Özcan, A., Pütün, E., 1999, Pyrolysis of hazelnut shell in a fixed-bed tubular reactor: Yields and structural analysis of bio-oil, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **52**, 33-49.
- Riley, G.A., 1944, The carbon metabolism and photosynthetic efficiency of the earth as a whole, *Am. Sci.*, **32**, 2, 129-134.