

ZEYTİNYAĞI FABRİKASI ATIKLARININ ENERJİ AMAÇLI KULLANIMI

Özün GÖREL, İbrahim DOYMAZ, Nalan A.AKGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Davutpaşa Cad. No127, 34210, Esenler-İstanbul
Tel : (212) 449 17 32, Fax : (212) 449 18 95
e-mail : ozungorel@yahoo.com

ÖZET

Zeytin, hem meyvesinin hem de atıklarının değerlendirilmesi açısından Akdeniz ülkeleri için son derece önemli ekonomik değere sahip bir üründür. Kaliteli zeytinyağı üretimini içeren çalışmaların yanı sıra son yıllarda sıvı ve katı fabrika atıklarının değerlendirilmesi üzerine de pek çok araştırma gözlenmeye başlamıştır. Bu konuda yapılan çalışmalar, daha çok zeytinlerin temizlenmesi sırasında açığa çıkan “yıkama sularının” ve yağ eldesi sırasında çıkan “karasuyun” arıtılması ile “prinanın” enerji amaçlı kullanılması üzerine yoğunlaşmaktadır. Özellikle prinanın enerji amaçlı kullanımı, piroliz ve gazlaştırma teknikleri kullanılarak gerçekleştirildiği ve bu yöntemlerde prinanın %5 nemli olarak kullanılması söz konusu olduğu için bu çalışmada prinanın kurutulması ve kurutma kinetiğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Fabrikadan alındığı orijinal partikül büyüklüğü ve nem içeriğinden yola çıkılarak prina örnekleri, 50-110°C sıcaklıklar arasında kabin kurutucuda kurutulmuştur. Ayrıca kurutmanın ısıl değer, kül içeriği ve yağ içeriği üzerindeki etkileri incelenmiştir.

1.GİRİŞ

Prina, zeytinden yağ çıkartılması sırasında elde edilen çekirdek ve etli kısımdan oluşan, %3-6 oranında zeytinyağı ve %40-65 oranında nem içeren katı atıktır. Eski Roma zamanlarında yabancı otların büyümesine engel olan doğal bir ilaç olarak kullanılmasına rağmen günümüzde kullanım alanı oldukça geniştir. Yakıt, gübre, büyükbaş hayvanlar için yem olarak, hatta bitümlerle karıştırıldığında yol yapımında katkı malzemesi olarak değerlendirilebilen prinanın en yaygın kullanım alanı sahip olduğu enerji içeriği nedeniyle “yakıt amaçlı” kullanımındadır. Zeytin ağaçlarının tipine, toprağın yapısına, iklim ve topraktaki besleyicilere, yağ üretim teknolojisine de bağlı olmak üzere prinanın içeriği dolayısıyla ısıl değeri değişse de yakıt amaçlı olarak kullanılmasından büyük avantajlar sağlanır. Bunlar ;

☞ ENERJİ AÇISINDAN

- Üretilen birim enerji başına düşen yakıt maliyetinin birincil yakıtlara göre düşük olması,
- Depolanmadan kaynaklanan bir sorun olmaması yani birkaç sene önceki prinanın dahi kullanılabilmesi,
- Kül içeriğinin (yaklaşık %1.5) düşük olması,

☞ ÇEVRE AÇISINDAN

- Atığın tamamen değerlendirilerek ekolojik dengenin korunması,
- Yanma sonucu oluşan emisyonların fosil yakıtlara göre daha az olması,
- 800'den fazla küçük ve orta ölçekte yağ sıkma işletmesinin olmasından kaynaklanan katı atık miktarı ve depolama problemlerinin yaşanmaması,

Dezavantajları ise şu şekilde özetlenebilir ;

- Üretimin yapıldığı yerlerde kullanılması gerekliliği (nakliye masraflarının enerji üretim maliyetine olumsuz etkisi),
- Üretimin mevsimlik olması (zeytin hasadı Kasım-Mart ayları arasında gerçekleşir),
- Yıllık rekoltenin (zeytin meyvesinin yaklaşık 1/3'üne karşılık gelir) “var” ve “yok” yılına bağlı olarak düzensiz olması (Tablo 1)

Tablo 1. Yağlık zeytinin yıllık üretim potansiyeli (1)

YIL	YAĞLIK ZEYTİN ÜRETİMİ (bin ton)
1994/95	1050
1995/96	309
1996/97	1365
1997/98	320
1998/99	1220
1999/00	360

Prinanın enerji amaçlı kullanımı ile ilgili örneklere bakıldığında bu çalışmaların daha çok yakma tekniğini içerdiği gözlenir. Partikül büyüklüğü taraması yapılarak ya “tutuşturucu” özelliğinden yararlanılmak üzere kömürle birlikte yakılmış ya da ekmek fırınlarında, küçük seramik ve tuğla işletmelerinde direkt olarak yakılmıştır. %0'dan %90'a kadar değişen aralıkta prina-şist karışımları hazırlayarak şistleri tutuştırmanın ekonomik boyutunu araştıran Alkamis ve Kablan'a göre bu oran %30'dan sonra başlamaktadır. Karışımda prina içeriği arttıkça karışımın hem ısıl değeri artmakta hem de tam yanma sağlanmaktadır (2).

Prinanın ısıl dönüşüm teknikleri kullanılarak sıvı ya da gaz ürünler haline dönüştürülmesi ile ilgili çalışmalarda ise en önemli parametre sıcaklık ve partikül büyüklüğü olup nem içeriği genellikle %5 değerine çekilmiştir. Pek çok araştırmacı ise ısıl dönüşüm teknikleri kullanılmadan önce kül içeriğinin azaltılması gerektiğine dikkat çekmişler bunun için de partikül büyüklüğünün küçültülmesinden değişik ön işlemlere varan aralıkta parametreler üzerinde çalışmışlardır. Arvelakis ve Koukios, kül içeriğinin azaltılmasında partikül büyüklüğünün önemli olduğunu vurgulamıştır (3). Partikül büyüklüğünün 1 mm'den büyük olması halinde kül içeriği %2.58 iken partikül büyüklüğünün 1 mm'nin altına düşmesi halinde kül içeriği %5.93 değerine ulaşmaktadır. Oysa akışkan yatakta gazlaştırma tekniği kullanıldığında hem prinanın direkt yanmasından çok daha büyük avantajlar elde edilmekte hem de partikül büyüklüğü üzerinde değişiklik yapmanın önemli bir etkisi gözlenmemektedir (4). Piroliz ise yüksek sıcaklıkta, hava veya azot ortamında ısıl bozunma prosesi olup sonuçta katı (yarı-kok), sıvı (oksijen içerikli piroliz yağları) ve gaz (CH₄, CO, CO₂ vb.)

ürünler oluşmaktadır. Rajeswara-Rao ve Sharma'ya göre ürün dağılımı ise prinanın içeriğine bağlı olarak değişmektedir (5).

$$\text{ürünler} = a(\text{selüloz}) + b(\text{lignin}) + c(\text{yarı-selüloz})$$

Di Blasi ve ark. ürün dağılımının prinanın H/C oranına (6.3/50.9), partikül büyüklüğüne ve sıcaklığa bağlı olarak değiştiğini vurgulamaktadır (6). 1000°C'ye ulaşan piroliz deneyleri sonucunda, sıcaklık arttıkça yarı-kok miktarının azaldığı (%37-%25), elde edilen gaz (%17-%29) ve sıvı ürün (%35-%45) miktarlarının arttığı gözlenmiştir.

Vitolo ve ark. (7) zeytinyağı fabrikası atıklarının değerlendirilmesine farklı bir bakış açısı kazandırmışlardır. Zeytin meyvesinin sıkılması sırasında çıkan karasuyun (%96 su, %3.5-15 organik madde, %0.5-2 mineral tuz, (8)) buharlaştırılması sonucu elde edilen yüksek organik içerikli katı atık (A) ile prınayı (B) harmanlayarak piroliz yöntemine tabi tutmuşlardır. Bu iki atık ile ilgili TGA sonuçları (A) atığının 300°C'de maksimum vermesine karşılık 200-550°C arasında iki kademeli bir yanma profiline sahip olduğunu, (B)'nin ise 350°C'de maksimum vermesine karşılık 200-500°C arasında tek kademeli bir yanma profiline sahip olduğunu göstermektedir. 800°C'de gerçekleştirilen piroliz reaksiyonları sonucunda ise (A) örneklerine ait ürünlerin dağılımının gaz (%25.5) ve yarı-kok ağırlıklı (%35) olduğu gözlenirken (B) örnekleri için ürün bileşimi %15 gaz, %57 sıvı+katran ve %26 yarı-kok olarak değişmektedir. Ayrıca, (A) örneklerinin (B) örneklerinden çok daha yüksek kül içeriğine (%17'ye karşılık %1) sahip olduğu ve külün de çok yüksek konsantrasyonlarda potasyum (%17'ye karşılık yaklaşık %40) içerdiği gözlenmiştir.

Zeytin çekirdekleri ile ilgili uygulamada ise Blanco Lopez ve ark., örnekleri %4 civarına kuruttuktan sonra piroliz etmişlerdir (9). 500°C üzerindeki sıcaklıklarda çok az miktarda H₂ çıkışı gözlenmiş olup gaz ürün dağılımı O₂, N₂, CO, CO₂ ve CH₄, C₂H₄, C₂H₆ gibi hafif hidrokarbonlar içermektedir. CO₂ (%40-50) ve CO'e (%20) ait maksimum konsantrasyonlar 350°C'de elde edilmekte ve sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Hafif hidrokarbonların konsantrasyonu ise 500°C'ye kadar artmakta 600°C'den sonra ise mevcut H₂'nin azalması nedeniyle azalmaktadır. Pirolizle ilgili farklı çalışmalarda ise değişen miktarlarda (0.1-0.7 g) Na₂CO₃ - K₂CO₃ ve ZnCl₂ katalizör kullanılarak çıkan gaz ürünlerde H₂ konsantrasyonunun artırılmasına çalışılmıştır. Sıcaklık arttıkça artan gaz verimine ilaveten en yüksek (%70.3) hidrojen konsantrasyonuna %13 ZnCl₂ katalizörü eşliğinde 1025 K'de ulaşılmıştır.

Masghouni ve Hassairi %3-6 arası yağ içeren prınayı kuruttuktan sonra hekzanla tekrar ekstrakte ederek içerdiği yağ miktarını uzaklaştırmıştır (10). Yağsız prınayı (posa) (alt ısı değeri 16.5 MJ/kg) yakıt olarak kullanmanın ekonomik ve çevresel boyutunu, briketledikten sonra tuğla fabrikasının statik fırınında, 2 no'lu fuel oil (alt ısı değeri 43.5 MJ/kg) yerine direkt olarak kullanarak araştırmışlardır. Ekonomik değerlendirme sırasında fuel oil kullanıldığı zaman "yakıtın ön ısıtılması, yakıcıların bakımı, yakıtın pompalanması ve filtrelerin düzenli temizliği" ile ilgili harcamalar da dikkate alınmıştır. Sonuçta "posa" kullanımının %63.8 oranında ekonomik, ayrıca katı partikül, karbon isi, CO ve SO_x emisyonları açısından daha çevre dostu olduğu gözlenmiştir.

Zeytinyağı fabrikası katı atıklarından çevreci olarak yararlanmayı gösteren en güzel yaklaşım, hiç kuşkusuz kojenerasyona yönelik uygulamalardır. İspanya'da kurulan 16 MW'lık bir tesis, yılda 105 bin ton prınayı yakıt olarak kullanmakta ve yaklaşık 50 bin konutun elektrik enerjisi ihtiyacını karşılamaktadır. Bu tesiste 1 kWh elektrik enerjisi üretmek için yakıt olarak 0.8 kg prınaya ihtiyaç vardır. Ülkemizde ise benzer bir uygulamanın Sel Enerji grubu tarafından gerçekleştirilmesi planlanmaktadır.

DENEYSEL ÇALIŞMA

Zeytinyağı fabrikası katı atıklarından prınanın enerji amaçlı kullanımı sağlamak üzere yapılan tüm çalışmaların nem içeriğinin %5 civarına düşürülmesinden sonra gerçekleştirilmiş olması nedeniyle bu çalışma, esas olarak prınanın kurutma kinetiğinin incelenmesini hedeflemektedir. Deneylerde, Aydın yöresinden temin edilen (Ocak, 2003) taze sıkılmış prına örnekleri (Tablo 2) kullanılmış olup bu yörede özellikle kalıplanarak güneşte kurutulduktan sonra ekmek fırınlarında yakılmaktadır (Şekil 1). Prına, zeytin çekirdekleri ve etli kısımdan meydana gelmektedir ve partikül büyüklüğü ile ilgili hiçbir ön işleme tabi tutulmamıştır. İçinde kalan yağ miktarı ise destile edilmiş hekzan ile Soxlet ekstraksiyonuna tabi tutularak tespit edilmiştir. Nem ve kül içerikleri ASTM standartlarına uygun olarak tayin edilmiştir. Isıl değeri ise IKA Calorimeter C 4000 model (Almanya) bomba kalorimetresinde 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve ortalama değeri alınmıştır. Tablo 2'den de görüldüğü üzere prınanın ısıl değerine en büyük katkı etli kısımdan kaynaklanmaktadır.

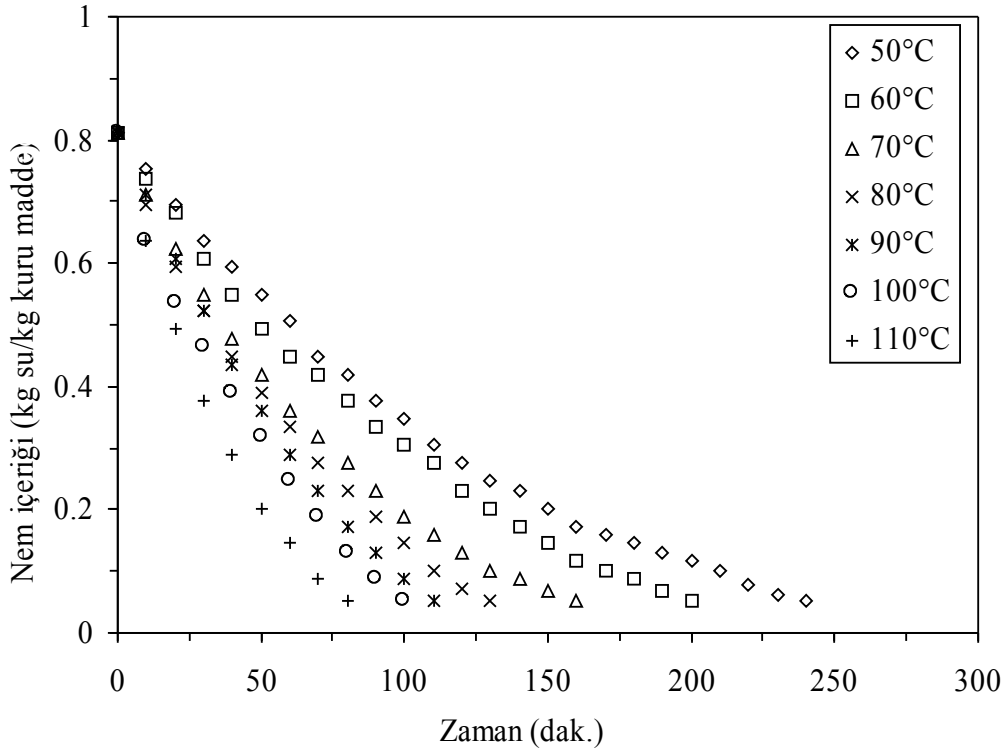
Tablo 2. Prınanın özellikleri

Özellikleri	%	Isıl değeri	kcal/kg
Nem içeriği	44.78	Çekirdek	4674
Yağ içeriği	12.5	Etli kısım	5302
Kül içeriği	1.55	Prına	5000



Şekil 1. Ekmek fırınlarında yakılmak üzere kalıplanmış ve güneş altında kurutulmaya bırakılmış prına

Kurutma deneyleri ise 50-110°C sıcaklık aralığında kabin kurutucu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler %5 nem içeriğine ulaşıncaya kadar devam etmiştir. Sıcaklığın nem içeriği üzerindeki etkisi Şekil 2’de yer almakta olup sıcaklık arttıkça kuruma süresi azalmaktadır. Kurutmanın enerji içeriği üzerindeki etkisini görmek amacıyla yapılan ısı değer ölçümlerinde ise hiçbir değişime rastlanmamıştır.



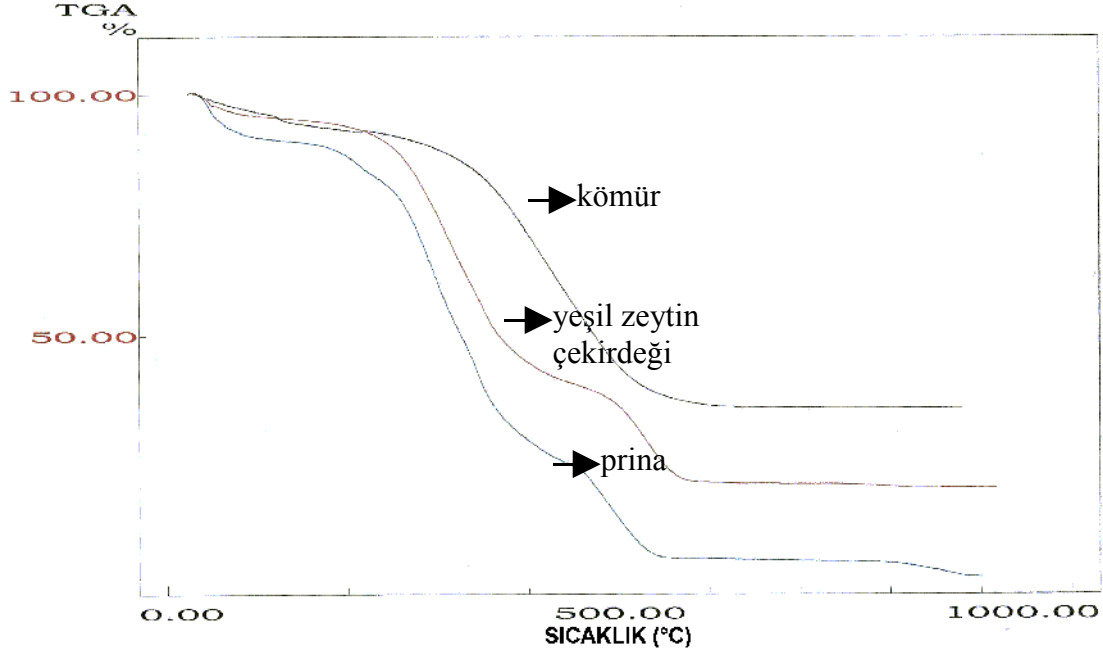
Şekil 2. Sıcaklığa bağlı olarak kurutma zamanının değişimi

Prinaya uygulanacak ön işlemin enerji içeriğine olacak katkısını incelemek amacıyla ise orijinal prina örnekleri çeşme suyuyla yıkandıktan sonra kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Yıkayıp kurutulan bu örneklerin ısı değeri artmış, kül içeriği ise azalmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. Ön işleme tabi tutulmuş prinanın özellikleri

Özellikleri	%
Nem içeriği	%5
Yağ içeriği	%13.6
Kül içeriği	%1.16
Isıl değeri	5109 kcal/kg

Şekil 3, prinanın TG analizini (Nicolet Impact 400D model) yeşil zeytin çekirdekleri ve kömür numunesi ile karşılaştırmalı olarak göstermektedir. TGA sonucu, izlediği yol ne olursa olsun benzer yapıdaki biokütle kaynaklarda en yüksek sıvı verimine ulaşmada 550°C'nin uygun olduğunu vurgulamaktadır.



Şekil 3. Prina, yeşil zeytin çekirdeği ve kömür örneklerine ait TGA sonuçlarının karşılaştırması

SONUÇ VE YORUM

Isıl dönüşüm prosesleri kullanılarak sıvı veya gaz ürün elde edilebilmesi için biokütlenin belli bir kuruluk derecesine sahip olması gereklidir. Bu nedenle bu çalışma, prinanın piroliz öncesi kurutulmasını ve kurutma kinetiğinin incelenmesini esas almıştır. Yapılan araştırma sonucunda yüksek sıcaklıklarda kurutmanın prina üzerinde gerek ısıl gerekse kül içeriği açısından bir fark yaratmadığını buna karşılık zamandan tasarruf sağlanabileceğini göstermiştir. Musluk suyu ile yıkama sonucunda ise kül içeriğinde bir miktar azalma, ısıl değerinde ise artma gözlenmiştir.

Ülkemizdeki mevcut prina rekoltesi yaklaşık 50 MW'lık bir potansiyele sahip olup özellikle Ege Bölgesinde bu konuda yatırımların teşvik edilmesi gerekmektedir. Düşük kül ve kükürt içerikli bu tür bir yan ürünün yakma dışında ısıl bir dönüşüm prosesi kullanılarak en etkin şekilde değerlendirilmesiyle hem ülke ekonomisine önemli bir katkı sağlanmış olacaktır hem de depolanma alanlarının azaltılması açısından çevreci bir yaklaşım kazanılmış olacaktır.

TEŞEKKÜR

Projeyi maddi olarak destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje no: 23-07-01-06) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. DİE, Tarım İstatistikleri, 1999.
2. Alkamis, T.M., Kablan, M.M., “Olive Cake as an Energy Source and Catalyst for Oil Shale Production of Energy and Its Impact on the Environment”, *Energy Conversion and Management*, 40, ISBN 0196-8904, 1863-1870, 1999.
3. Arvelakis, S., Koukios, E.G., “Physicochemical Upgrading of Agroresidues as Feedstocks for Energy Production via Thermochemical Conversion Methods”, *Biomass and Bioenergy*, 22, ISBN 0961-9534, 331-348, 2002.
4. Arvelakis, S., Gehrmann, H., Beckmann, M., Koukios, E.G., “Effect of Leaching on the Ash Behavior of Olive Residue During Fluidized Bed Gasification”, *Biomass and Bioenergy*, 22, 1, ISBN 0961-9534, 55-69, 2002.
5. Rajeswara-Rao, T., Sharma, A., “Pyrolysis Rates of Biomass Materials”, *Energy*, 23, ISBN 0360-5442, 973-978, 1998.
6. Di Blasi, C., Signorelli, G., Di Russo, C., Gennaro, R., “Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues”, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 38, ISBN 0888-5885, 1999.
7. Vitolo, S., Petarca, L., Bresci, B., “Treatment of Olive Oil Industry Wastes”, *Bioresource Technology*, 67, ISBN 0960-8524, 129-137, 1999.
8. Greco Jr., G., Toscano, G., Cioffi, M., Gianfreda, L., Sannino, F., “Dephenolisation of Olive Mill Wastewaters by Olive Husk”, *Wat. Res.* 33, 13, 3046-3050, 1999.
9. Blanco Lopez, M.C., Blanco, C.G., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D., “Composition of Gases Released During Olive Stones Pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65, 2, ISBN 0165-2370, 313-322, 2002
10. Masghouni, M., Hassairi, M., “Energy Applications of Olive-Oil Industry By-products: The Exhaust Foot Cake”, *Biomass and Bioenergy*, 18, ISBN 0961-9534, 257-262, 2000.