

ODUNUN FLASH PİROLİZİ

Melek YILGIN, Neslihan Deveci DURANAY, Dursun PEHLİVAN

Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, ELAZIĞ

myilgin@firat.edu.tr, nduranay@firat.edu.tr, dpehlivan @firat.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, meşe, çam ve kavak gibi odun türlerinin farklı sıcaklıklardaki flash pirolizi araştırıldı. Yenilenebilir bir enerji ve kimyasal hammadde kaynağı olan odunun flash pirolizi ile elde edilen sıvı ve diğer ürünlerin verimi üzerine sıcaklığın (400, 500 ve 600°C), tane boyutunun (8, 10 ve 12 mm) ve odun türünün etkisi incelendi. Sıvı ürün verimi, piroliz sıcaklığının artması ile artarken tane boyutunun artması ile azaldı. Odun türünün piroliz ürün verimleri üzerinde etkili olduğu görüldü. Lignin içeriği yüksek meşe odununda katı ürün veriminin, selüloz içeriği yüksek kavak odununda ise sıvı ve gaz ürün verimlerinin yüksek olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Odun, biyokütle, piroliz.

1.GİRİŞ

Fosil yakıtlar hariç biyokütle, tarım, orman ve deniz ürünlerini içeren bütün organik atıklar ile lağım suyunu ve siyah likörden elde edilen pulpu da içeren bir terimdir. Bir enerji kaynağı olarak biyokütle iki yönden önemlidir. İlk olarak biyokütle yenilenebilir ve en bol bulunan tek kaynaktır. İkinci olarak biyokütle fotosentez yolu ile atmosferdeki karbondioksiti sabitler. Biyokütlenin çeşitli türleri içerisinde, odun geçmişten günümüze kadar odun kömürü elde etmede bir enerji kaynağı olarak kullanılmıştır [1]. Günümüzde biyokütlenin kullanımı üzerine yapılan çalışmalar başlıca kimyasallar (bioyakıtları da içeren) ve güç üretimi ile ilgilidir. Odun temelli materyaller pek çok endüstrilerde girdi olarak kullanılmaktadır. Odun pirolitik işlemler ile odun kömürüne dönüştürülebilir. Odun kömürü de direkt eritme işlemleri için metalik cevherli karışımlarda veya demir yapımına uygun kok olabilir [2,3].

Piroliz teknolojisi, gaz, sıvı, sulu organik bileşikler ve katı ürün (char) üretimi için eski zamanlardan beridir bilinmektedir. Son yüzyıla kadar piroliz yalnızca asetik asit, metanol ve evsel amaç için katı ürün üretiminde tek yöntem olmuştur. Gaz, sıvı ve katı ürünlerin oranı kullanılan piroliz tekniğine ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır[4]. Piroliz gibi termokimyasal prosesler, biyokütlenin daha faydalı biçimlere dönüşümüne uygundur. Piroliz havasız ortamda biyokütlenin katı, sıvı ve gaz ürüne parçalanması şeklinde tarif edilir. Piroliz işlemi yavaş ısıtma hızı, orta sıcaklıklar ve uzun kalma zamanlarını içeren yavaş piroliz ile daha yüksek ısıtma hızını içeren hızlı veya flash piroliz olarak ikiye ayrılabilir. Uzun sürelerde gerçekleştirilen yavaş ısıtma prosesleri, orta miktarlarda sıvı ürün ve maksimum miktarlarda katı ürün verirken yüksek ısıtma hızları ve kısa kalma süreleri ile yüksek miktarlarda sıvı ürün elde edilebilmektedir [5]. Yüksek sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz akışkan yatak reaktörlerinde gazlaştırmada da ilk adımdır. Ürünlerin dağılımı ısıtma hızı, kalma zamanı, gaz fazın özellikleri ve sıcaklığa bağlıdır. Aynı zamanda biyokütle türleri de, hem uçucu bileşenlerin giderilmesi hem de katı ürün dönüşümünde etkilidir. Piroliz koşulları katı ürün verimi ve reaktivitesini de etkilemektedir [6]. Flash piroliz kinetik mekanizma çok karmaşık olan hızlı bir işlemdir. Odundan salınan sıvı ve gaz+katı ürünler iki paralel reaksiyona göre parçalanmakta ve sıvı ürün daha sonra gaz ürün vermek üzere ikincil homojen parçalanma reaksiyonlarına uğramaktadır [7].

Bu çalışmada, farklı odun türlerinin flash pirolizinden elde edilen katı (char), sıvı ve gaz halindeki ürünlerin miktarları üzerine odun türünün, sıcaklığın ve tane boyutunun etkisi incelendi.

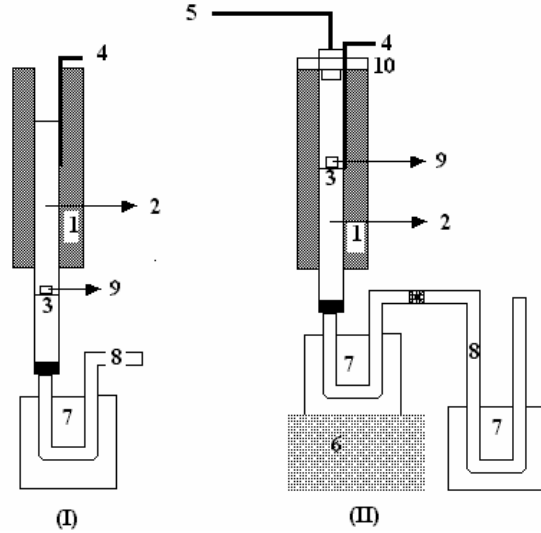
2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada Elazığ odun ambarından temin edilen meşe, çam ve kavak odunları kullanıldı. Odun örnekleri 8, 10 ve 12 mm tane boyutlarında küp haline getirilerek 105°C'deki etüvde kurutuldu. Piroliz işlemi 400, 500 ve 600°C'lık sıcaklıklarda 15 dakikalık kalma zamanlarında yürütüldü.

Piroliz deneyleri, içinde paslanmaz çelikten sepet bulunan 2.4 cm çaplı 33 cm uzunluğunda kuvars bir boruda yapıldı. Boru, içinden direnç telleri geçirilmiş refrakter tuğlalarla kaplı dikey bir fırın kullanılarak ısıtıldı. Piroliz ortam sıcaklığını ölçmek için kuvars boru içine bir termocift (NiCr) yerleştirildi. Piroliz sırasında oluşan sıvı ürünün toplanması için deney düzeneğine buz banyosuna yerleştirilmiş U biçimli bir cam boru eklendi. Pirolizin inert atmosferde yürütülmesi sistemden sürekli olarak N₂ gazı geçirilerek sağlandı. Deneysel düzenek Şekil 1'de görülmektedir.

Ağırlığı önceden duyarlıkla ölçülen kurutulmuş odun tanesi sıvı ürün tuzağına birleştirilmiş olan pirolizin gerçekleştirildiği ağırlığı bilinen kuvars boru içerisindeki sepet üzerine düşürüldü ve fırının çalışma sıcaklığına ulaşması beklendi. Bu durumda odun tanesi fırının dışında soğuk bölgede bulunmaktadır (I. Pozisyon). Fırın bir transformatör yardımıyla çalışma sıcaklığına ulaştığında, içine sıvı ürün tuzağının yerleştirildiği buz banyosunu bulunduran kabın altındaki kriko kullanılarak odunun bulunduğu yer fırının ortasındaki ısıtma bölgesine yükseltildi (II. Pozisyon). Kuvars piroliz borusunun kapağı hemen kapatılıp, sabit bir hızda (100ml/dakika) azot gazı geçirilerek piroliz başlatıldı. Piroliz sırasında odundan salınan gaz ve sıvı bileşikler azot gazı ile birlikte sürüklenerek sıvı ürünler tuzaklarda tutulurken, yoğunlaşmayan gaz ürünler dışarı verildi. Piroliz işlemi 15 dakika sürdürüldükten sonra ısıtma işlemine son verilip, kuvars boru ilk konumuna getirilerek (I. Pozisyon) tamamen soğuyuncaya kadar azot gazı akışı sürdürüldü.

Piroliz borusunun kapağı açılıp sepet üzerindeki odun kömürü tartılarak katı ürün (char) verimi hesaplandı. Kuvars boru ve tuzaklarda yoğunlaşan sıvı miktarından ise sıvı ürün verimi bulundu. Gaz miktarı farktan bulundu. Kuvars boru ve soğutucu sistem üzerindeki sıvı ürün toluenle yıkanıp uzaklaştırılarak düzenek bir sonraki deney için hazırlandı.



Şekil 1. Piroliz düzenek, 1. Isıtma fırını, 2. Kuvars boru, 3. Sepet, 4. Termocift, 5. Azot gazı girişi, 6. Destek, 7. Buz banyosu, 8. Sıvı ürün toplama kısmı, 9. Odun tanesi, 10. Kuvars ve fırın kapağı

3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Piroliz koşullarının her üç odun türünde de sıcaklık ve tane büyüklüğüne bağlı olarak, ürün verimleri üzerinde hemen hemen benzer etkiye sahip olduğu Tablo 1'de görülmektedir. Bu nedenle yalnızca meşe odununun

400°C’de tane boyutuna bağılı olarak ürün verimleri ile 8mm tane boyutundaki meşe odununun sıcaklığa bağılı olarak ürün verimleri grafiksel olarak Şekil 2’de verildi. Diğer deney sonuçları tablo içinde belirtildi.

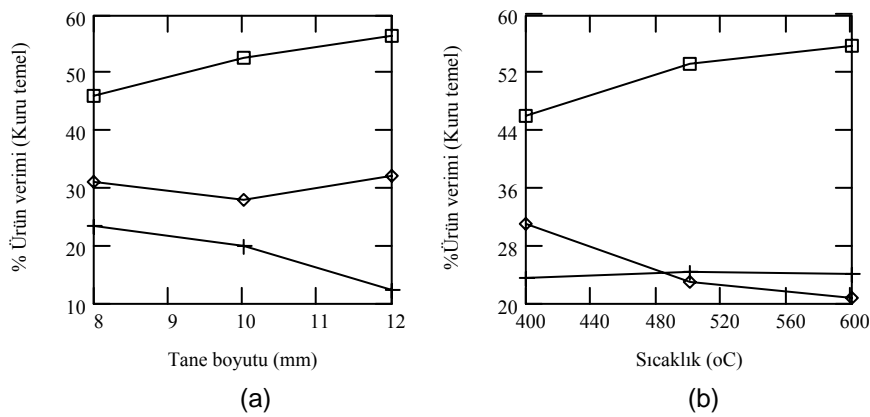
Odun türü, tane boyutu, ısıtma hızı ve kalma zamanı piroliz ürün verimleri üzerinde etkilidir. Lignin içeriği yüksek meşe odununun, özellikle 400°C piroliz sıcaklığında, katı ürün veriminin diğer odun türlerine göre oldukça yüksek olduğu Şekil 2 ve Tablo 1’de görülmektedir. Selüloz içeriği yüksek kavak odununun ise bu sıcaklıkta sıvı ve gaz ürün verimleri yüksektir. Selülozun düşük parçalanma sıcaklığında yüksek hızla parçalanmasının sıvı ve gaz ürün miktarındaki artış ile kendini gösterdiği söylenebilir [8]. Odunun yapısında bulunan hemiselülozun 470-530K, selülozun 510-620K ve en son 550-670K sıcaklıklarda ligninin parçalandığı ve lignin içeriği yüksek materyallerde katı ürün veriminin yüksek olduğu görülmüştür [9]. Çam odununda sıvı ürün veriminin yüksek olmasının reçine yapısındaki bileşenlerden kaynaklandığı söylenebilir.

Elektron mikroskobu ile yapılan incelemede odunun oyuk silindir şekline sahip fiberlerden oluştuğu görülmüştür. Tane yüksek sıcaklığa maruz kaldığında, kondüksiyon, konveksiyon ve radyasyon mekanizmalarının her üçü ile de taneye ısı iletilir. Tanenin sıcaklığı hızlı bir şekilde arttığı için her bir fiberin iç yüzeyinde başlayan piroliz bozunma reaksiyonları fiberin dış yüzeyine ulaşmaya kadar devam eder. Oluşan gaz ve buhar fiberin delikli bölümü içindeki gözenekli katı ürün (char) tabakası boyunca hareket ederek tane dış yüzeyine oradan da gaz akımına transfer olur. Aynı zamanda oyuk silindirler ve gaz akımı içinde homojen ikincil parçalanma reaksiyonları meydana gelir. Reaksiyon ilerlerken, tanenin büzülmesi veya şişmesi taşınımı etkiler[7]. Tane boyutu 12 mm olduğu zaman her bir sıcaklıkta katı ürün miktarında artış, gaz ve sıvı ürün miktarlarında ise azalma görülmektedir. Sıvı ürün miktarındaki azalma flash pirolizdeki ikincil reaksiyonlardan kaynaklanabilir. Pirolizin yalnızca sıcaklığa değil aynı zamanda ısı ve kütle transferine de bağılı olduğu bilinmektedir.

Her bir piroliz sıcaklığında tane boyutunun artması ile odunun katı, sıvı ve gaz ürün miktarlarının farklı olduğu görülmektedir. Katı ürün verimi, özellikle meşe odununda hem lignin içeriğinin yüksek olması, hemde tane büyüklüğündeki artış nedeni ile daha fazla olmaktadır.

Meşe odununda her bir piroliz sıcaklığında sıvı ürün verimi tane büyüklüğüne bağılı olarak düzenli bir değişim sergilememektedir. Buna karşın kavak odununda sıvı ürün verimi artarken çam odununda sabit kalmaktadır. Kavak odununda katı ürün verimi sabittir. Aynı zamanda kavak odununda 400 °C’de gerek sıvı ürün verim artışı gerekse katı ürün verim azalması diğer odunlara göre daha fazladır.

Her bir tane boyutunda sıcaklık artışı ile sıvı ürün verimi artmakta katı ürün verimi belirgin olarak azalmaktadır. Bu da yüksek sıcaklıklarda odun bileşimindeki hemiselüloz ve selülozun pirolizinin hemen hemen tamamlandığını gösterebilir [10].



Şekil 2. Meşe odununun piroliz ürün verimleri: □, sıvı ürün; ◇, katı ürün; +, gaz ürün (a) 400°C piroliz sıcaklığında tane boyutuna bağılı olarak piroliz ürün verimleri, (b) 8 mm tane boyutundaki meşe odununun sıcaklığa bağılı olarak piroliz ürün verimleri

Tablo 1. Piroliz ürün verimleri (Kuru temel)

Sıcaklık		400°C			500°C			600°C		
Odun türü	Tane boyutu(mm)	%Sıvı	%Katı	%Gaz	%Sıvı	%Katı	%Gaz	%Sıvı	%Katı	%Gaz
Meşe	8	45.87	30.84	23.29	53.15	22.68	24.17	55.56	20.61	23.84
	10	52.53	27.83	19.64	60.63	21.19	18.18	62.10	18.56	19.34
	12	56.03	31.94	12.03	57.47	26.12	16.41	58.29	22.88	18.83
Çam	8	50.76	24.80	24.44	50.55	22.44	27.01	51.48	18.74	29.78
	10	63.87	22.68	13.44	63.33	24.13	12.54	63.90	19.51	16.59
	12	64.29	26.92	8.79	63.07	24.48	12.45	64.33	20.27	15.40
Kavak	8	50.58	23.21	26.21	54.85	22.17	22.98	53.66	17.26	28.72
	10	54.75	26.09	19.16	57.23	19.51	23.26	60.49	20.26	19.25
	12	61.62	25.41	12.97	62.21	22.82	14.97	66.76	18.28	14.96

4.SONUÇLAR

Sıvı ürün odunun pirolizinden elde edilebilir. Amaç sıvı ürün miktarını artırmak ise ani bir ısıtma ve kısa kalma zamanı seçilebilir. Piroliz sıcaklığındaki artışı ile sıvı ürün miktarı artarken katı ürün miktarı azaldı. Odunun bileşimindeki lignin içeriğinin yüksek olması ve tane boyutu artışı özellikle katı ürün verimini artırdı.

5. KAYNAKLAR

1. Demirbaş, A., "Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass", Energy Conversion & Management, 41, s. 633-646, 2000
2. Strezov, V., Moghtaderi, B., Lucas, J.A., Computational calorimetric investigation of the reactions during thermal conversion of wood biomass, Biomass and Bioenergy, 27, s. 459-465, 2004
3. Kumar, M. Ve Gupta, R.C., "Convolution of reactivity and properties of wood chars", Fuel, 73(11), s.1805-1806
4. Maggi, R. ve Delmon, B., "Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass", Fuel, 73(5), s.671-677, 1994
5. Demirbaş, A., "Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (in press)
6. Zanzi, R., Sjöström, K., Björnbom, E., "Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature", Biomass & Bioenergy, 23, s. 357-366, 2002
7. Hastaoglu, M.A., Berruti, F., "A gas-solid reaction model for flash wood pyrolysis", Fuel, 68, s.1408-1415, 1989
8. Demirbaş, A., "Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunk bars", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72, s.215-219, 2004
9. Demirbaş, A., "Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72, s.243-248, 2004
10. Schröder, E. "Experiments on the pyrolysis of large Beachwood particle in fixed beds", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71, s. 669-694, 2004