

Kısa Analiz Verileri Kullanılarak Biyokütlenin Üst Isı Değerinin Hesaplanması

*Neslihan DURANAY(0000-0001-7259-1864), Melek YILGIN(0000-0002-4177-8025)

Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ELAZIĞ
nduranay@firat.edu.tr, myilgin@firat.edu.tr

Geliş Tarihi: 11.10.2017

Kabul Tarihi: 31.05.2018

Öz

Biyokütle küresel ısınmaya katkıda bulunmayan, alternatif enerji kaynaklarından biridir. Biyokütlenin yakıt olarak kullanımının, fosil yakıtlardan kaynaklanan sorunlara çözüm olacağı düşünülmektedir. Biyokütle ile çalışan bir tesis tasarlanacağı zaman ısı değerinin belirlenmesi gerekmektedir. Çünkü ısı değer tesisin kapasitesini belirlemede en önemli parametredir. Bu çalışmada bölgemizde fazla miktarda bulunan on farklı biyokütlenin kısa analiz verileri kullanılarak üst ısı değerleri (ÜİD) hesaplandı. Hesaplamalarda dört farklı eşitlik kullanıldı. Eşitlik E1, E2, E3, E4 sırasıyla biyokütlenin kül, uçucu madde, kül ve uçucu madde, uçucu madde ve sabit karbon içeriklerini dikkate alarak ÜİD'ni tahmin etmek için kullanıldı. Ayrıca, adyabatik kalorimetre bombası kullanılarak numunelerin ÜİD'leri deneysel olarak belirlendi. Deneysel ve tahmin edilen ÜİD'leri her bir numune için karşılaştırıldı ve standart sapmanın 0.5 ila 1.87 kJ/g aralığında değiştiği tespit edildi. Tahmin edilen değerler, deneysel değerlere karşı grafiğe geçirildiğinde R^2 değerlerinin yakın olduğu belirlendi. Ayrıca hesaplanan ve deneysel olarak belirlenen üst ısı değerlerinin biyokütlenin uçucu madde ve kül oranlarından etkilendiği tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, üst ısı değeri, kısa analiz.

Estimation of Higher Heating Value of Biomass Using Proximate Analysis Data

Neslihan DURANAY*, Melek YILGIN

Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ELAZIĞ
nduranay@firat.edu.tr, myilgin@firat.edu.tr

Abstract

Biomass is one of the alternative energy sources that do not contribute to global warming. The use of biomass as fuel is thought to be a solution to problems arising from fossil fuels. When designed a plant that works with biomass, the calorific value should be determined. Because the calorific value is the most important parameter in determining the capacity of the plant. In this study, higher heating value (HHV) were estimated using proximate analysis data of ten different biomass. Four different equations were used in estimations. The equations are used to estimate the HHV by considering the contents of the ash (E1), volatile matter (E2), ash and volatile matter (E3) and volatile matter and fixed carbon (E4) of the biomass. In addition, the HHV's of the samples were experimentally determined by using an adiabatic calorimeter bomb. The experimental and estimated HHV's were compared for each sample and the standard deviations were found to vary from 0.5 to 1.87 kJ/g. When estimated values were plotted against experimental values, it was determined that R^2 values were close to each other. In addition, it was detected that estimated and experimentally determined HHV's were affected from the volatile matter and ash ratios of the biomass.

Keywords: Biomass, higher heating value, proximate analysis

*Sorumlu Yazar: Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ELAZIĞ
nduranay@firat.edu.tr

Doi: 10.21541/apjes.342951

1. GİRİŞ

Enerji, sosyal ve ekonomik kalkınmanın ana kaynaklarından biridir. Son yüz yılda, dünyadaki enerji tüketimi yaklaşık 17 kat artmıştır [1,2]. Artan enerji ihtiyacı, toplumları ucuz, bol ve çevre üzerinde daha az etkiye sahip alternatif enerji kaynakları bulmaya yönlendirmiştir. Hızla tüketilen fosil yakıtlar, bu gereksinimleri karşılamaktan çok uzaktır. Bu yüzden, biyokütle bol miktarda, bulunması kolay, yenilenebilir ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak görülüyor [3]. Bu niteliklerin sonuncusu olan sürdürülebilirlik, uzun menzilli taşımalarından kaçınmak için yerel olarak tedarik edilen hammaddelerden yakıtların geliştirilmesi; gıda ve elyaf üretimi için kullanılan toprak ve su ile rekabet etmeyen; ve sera gazı emisyonlarını azaltması anlamına gelmektedir [4]. Bu yüzden biyolojik kütlelerin sürdürülebilir bir enerji kaynağı olma potansiyeli, tüm dünyada önemli bir araştırma konusu olmuştur.

Biyokütlelerin enerjiye biyolojik veya termokimyasal dönüşümünün verimini belirlemek için, biyokütlelerin potansiyel enerji içeriği bilinmelidir [4]. Bir yakıtın ısı değeri, alt ısı veya üst ısı değerinden biri kullanılarak verilir. Yakıtın üst ısı değeri, yakıtın birim kütlesi tamamen yakıldığında normal suyun yoğunlaşma derecesini standart koşullar altında yanma ürünü olarak hesaplayan ısı miktarına eşittir. Yüksek üst ısı değerine sahip yakıtlar yandığında yüksek enerji çıkışı elde edilir. Bu özellik biyokütle yakma sistemlerinin tasarımı ve işletilmesi açısından çok önemlidir.

Yakıt olarak ele alınan biyokütlelerin üst ısı değeri, bir reaktan ile ürünlerin entalpisi arasındaki değişikliklerin basit ve doğru bir ölçümü olan adyabatik bir oksijen bombası kalorimetresi kullanılarak deneysel olarak belirlenebilir. Basit olmasına rağmen, üst ısı değerini deneysel olarak analiz etmek her zaman mümkün olmayabilir [5,6]. Literatürde kömür ve biyokütle için üst ısı değerini yakıtın elementel bileşimine (C, H, N, O, S) dayandıran birçok model bulunmaktadır [5-9]. Yin [5] özellikle lignoselülozik bileşiklerden oluşan biyokütlelerin üst ısı değerlerinin kısa ve elementel analiz verileri kullanılarak hesaplanması için doğrusal regresyonla iki denklem geliştirmiş ve bu denklemlerin üst ısı değerinin hızlı hesaplanmasına katkıda bulunacağını belirtmiştir. Bununla birlikte, elementel analiz, masraflı ve zaman alıcı olabilir, bu nedenle araştırmacılar biyokütle gibi katı yakıtların üst ısı değerini tahmin etmek için deneysel yöntemlere yönelmiştir [1-4,7-11]. Garcia ve ark [1] hem elementel hem de kısa analiz verilerini kullanarak üst ısı değerlerini hesaplamışlar. Örneğin nem içeriğinin kullanılacak denklemin belirlenmesinde etkili olduğu ve kısa analiz verileri ile belirlenen üst ısı değerlerinin daha iyi sonuç verdiğini belirtmişlerdir. Biyokütlelerin ısı değerinin tahmininde kısa analiz verilerinin kullanılmasının en ucuz ve kolay yöntem olduğunu belirten Erol ve ark.[7] geliştirdikleri korelasyonların ısı değerinin tahmininde kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Uzun ve ark.[4] ise sadece kısa analiz verileri kullanılarak biyokütlelerin üst ısı değerinin doğru olarak tahmin edilmesinin, yenilenebilir yakıt üretimi için biyokütle ve biyokütle karışımlarının belirlenmesine yardımcı olacağını vurgulamışlardır. Üst ısı değerini tahmin etmek için 131 biyokütle numunesi veri seti kullanarak bir yapay sinir ağı modeli oluşturmuşlardır. Bu tür matematiksel modeller, katı yakıtın nem, uçucu madde, sabit karbon ve külünün ağırlık yüzdelere (ağırlıkça%) dayanmaktadır. Katı bir yakıtın nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon içeriğinin belirlendiği kısa analizi basit bir şekilde [6] ve daha ayrıntılı analizlerden ucuz ve kısa sürede yapılabilir. Böylece kısa analiz gibi basit faktörlere dayanılarak üst ısı değeri hızlı bir şekilde hesaplanır ve ısı verimi yüksek karışımlar elde edilir. Bir yakıt veya yakıt karışımına ait üst ısı değerinin hızlı tahmin edebilme özelliği, biyokütlelerin ön işlenmesi gerekliliğini belirler.

Sunulan çalışmada, farklı kaynaklardan (tarım, orman ve gıda endüstrisi) elde edilen ve bölgemizde önemli potansiyele sahip lignoselülozik yapıdaki atık biyokütlelerin sadece kısa analiz verileri kullanılarak üst ısı değerlerinin belirlenmesi amaçlandı. Kısa analiz verileri ile yapılacak hesaplama için literatürde verilen dört farklı denklem kullanıldı. Denklemler, üst ısı değerinin hesaplanmasında biyokütlelerin içerdiği külün (E1), uçucu maddenin (E2), kül ile uçucu maddenin birlikte (E3) ve sabit karbon ile uçucu maddenin birlikte (E4) etkisini belirlemek üzere seçildi [2,5,12]. Hesaplanan üst ısı değerleri biyokütle numunelerinin literatürde verilen ve adyabatik oksijen kalorimetresi kullanılarak tespit edilen deneysel değerleri ile karşılaştırıldı.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada on biyokütle örneği kullanıldı. Biyokütle örnekleri bölgemizde kolayca elde edilebilen tarımsal, orman ve gıda endüstrisi atıklarından seçildi. Bu çalışmada; ceviz kabuğu, fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, pamuk kozası, ay çekirdeği kabuğu, şarap fabrikası atığı, mobilya fabrikası atık tozu, meşe talaşı, çam kozalağı ve çam talaşı kullanıldı.

Nemli olan numuneler laboratuvar ortamında kurutuldu ve mobilya tozu dışındaki biyokütleler parçalayıcı kullanılarak öğütüldü ve elendi. Elenen numuneler kilitli poşetlerde nem almayacak şekilde muhafaza edildi. Elenen numunelerin 75 µm (100 mesh elek altı) parçacık boyutundaki taneler çalışmada kullanıldı.

2.2.Kısa (Proximate) Analiz

Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin öncelikle nem tayini yapıldı. Bu tayin 105°C'de Mettler LJ16 nem tayin cihazında (± 0.01 hassasiyet) gerçekleştirildi. Numunenin uçucu madde (UM) ve kül oranı ASTM standardına [13,14] göre belirlendi. Sabit

karbon (SK) miktarı aşağıda verilen Eşitlik (1) ile hesaplandı.

$$\% SK = 100 - (\% UM + \% Nem + \% Kül) \quad (1)$$

Deney verilerinin doğruluğunun kontrolü için, analizler birkaç kez tekrarlandı. $\pm\%5$ 'den daha düşük sapma görülen paralel çalışmaların sonuçlarının ortalaması alındı.

2.3. Üst Isı Değerinin (ÜİD) Tayini

Biyokütle örneklerinin deneysel olarak ÜİD belirlemek için JULIUS PETERS İBERLİN adyabatik kalorimetresi kullanıldı. Analiz yapılırken kapsül, tel ve numunelerin tartımı yapıldı. Kapalı sistem içinde ağırlıkları bilinen örneklerin yanması sonucunda açığa çıkan ısı, ısı sensörleri yardımıyla tespit edildi. Üst ısı değerleri kalorimetrenin kullanım kılavuzunda belirtilen aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı.

$$\text{ÜİD} = \frac{(2370.18 \times \Delta T - 4713 \times m_{\text{kap}} - 577.3 \times m_{\text{tel}})}{m_{\text{numune}}} \quad (2)$$

Bu eşitlikte; m_{kap} ; kapsül kütlesi (g), m_{tel} ; yakma için kullanılan telin kütlesi (g) ve m_{numune} ; numune kütlesi (g) olarak verilmektedir. ÜİD'nin belirlendiği deneyler de birçok defa tekrarlandı ve sapması $\pm\%5$ 'in altında olan değerlerin ortalaması alındı.

Ayrıca Tablo 1'de verilen eşitlikler kullanılarak biyokütle numunelerinin ÜİD'leri hesaplandı.

Tablo 1. Kısa analiz verilerinden ÜİD ($\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$) hesaplamada kullanılan eşitlikler.

	Eşitlik
E1	ÜİD = $20.086 - 0.261 \times \text{Kül}$ [2,12]
E2	ÜİD = $-13.173 + 0.416 \times \text{UM}$ [2,12]
E3	ÜİD = $-2.057 - 0.092 \times \text{Kül} + 0.279 \times \text{UM}$ [2,12]
E4	ÜİD = $0.1905 \times \text{UM} + 0.2521 \times \text{SK}$ [2,5]

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tablo 2'de on biyokütlenin kısa analiz sonuçları verilmektedir. Genel olarak uçucu madde yüzdesinin yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek uçucu madde oranı çam talaşında tespit edildi. Bu durumun çamın reçineli bir biyokütle olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. En düşük uçucu madde oranı ise nem ve kül içeriği yüksek olan pamuk kozasında tespit edildi. Şarap fabrikası atığı ve pamuk kozasının kül içeriği biyokütle olarak oldukça yüksek bulunurken diğer biyokütlelerin beklenen sınırlar içerisinde olduğu belirlendi. Biyokütle örneklerinin sabit karbon oranlarının ise %14 ile %20 arasında olduğu tespit edildi.

Tablo 2 : Kısa analiz verileri.

Numune	% Nem	%Uçucu Madde	% Kül	% Sabit Karbon*
Ceviz kabuğu	6.7	70.6	4.7	18.0
Şarap fabrikası atığı	4.9	65.1	11.1	18.9
Mobilya atık tozu	5.1	74.7	1.5	18.7
Meşe talaşı	6.0	74.3	2.7	17.0
Fındık kabuğu	6.4	69.1	7.3	17.2
Kayısı çekirdeği	5.0	76.7	0.6	17.7
Pamuk kozası	9.5	58.2	13.6	19.7
Çam kozalağı	7.1	71.8	1.9	19.2
Çam talaşı	5.3	80.1	0.5	14.1
Ay çekirdeği kabuğu	5.5	73.3	6.9	14.3

*Farktan hesaplandı.

Denklemlerden hesaplanan ÜİD'leri aynı tür biyokütleler için literatürde verilen ve deneysel olarak bulunan değerler ile Tablo 3'de karşılaştırılmaktadır. Hesaplanan ÜİD'nin literatürde verilen ve deneysel olarak tespit edilenler ile uygunluk içinde olduğu belirlendi.

En yüksek ÜİD çam talaşı için hesaplandı ve deneysel olarak bulunan değere oldukça yakın olduğu (ortalama % 2.25 hata) tespit edildi. Bu durum çam talaşının reçineli yapısı ve dolayısıyla uçucu madde miktarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan en düşük

üst ısı değeri, nem ve kül içeriği yüksek, uçucu madde oranı düşük olan pamuk kozasında elde edildi ve bu numunenin deneysel ısı değeri de düşük bulundu. Her bir numunenin kısa analiz verilerinden hesaplanan ve deneysel olarak bulunan ÜİD'nin standart sapması hesaplandı ve 0.5 ile 1.87 kJ/g arasında değiştiği tespit edildi.

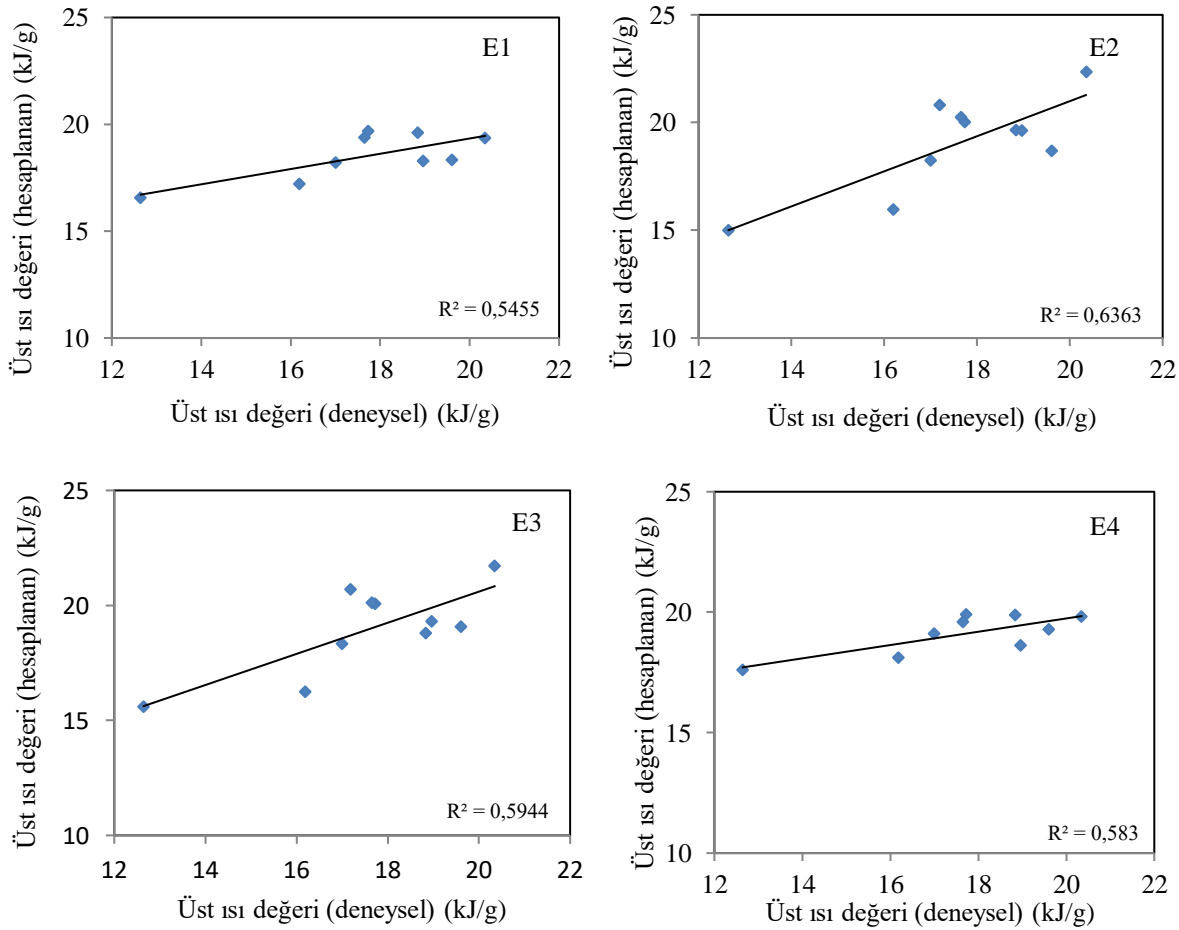
Meşe, çam kozalağı ve şarap fabrikası atığı için deneysel olarak tespit edilen ÜİD'nin literatürde verilenlere [2] yakın olduğu görüldü. Diğer taraftan ceviz, fındık ve kayısı çekirdeği kabuğu ile şarap fabrikası atığının

hesaplanan ÜİD'nin literatürle uygunluk gösterdiği tespit edildi. Şarap fabrikası atığının hesaplanan ÜİD'nin hem literatür hem de deneysel olarak belirlenen ÜİD ile

uygunluk içinde olması, bileşiminin üretildiği bölgeye göre değişmediğini göstermektedir.

Tablo 3. Kısa analiz verilerinden hesaplanan üst ısı değerleri

Numune	Eşitlik No:				Deneysel ÜİD (kJ/g)	Standart Sapma (kJ/g)	Literatür [2] ÜİD (kJ/g)
	E1	E2	E3	E4			
Ceviz kabuğu	18.32	18.68	19.07	19.28	19.61	0.504	18.38
Şarap fabrikası atığı	17.19	15.95	16.24	18.10	16.19	0.898	16.46
Mobilya fabrikası atık tozu	19.68	20.02	20.06	19.89	17.73	0.978	18.80
Meşe talaşı	19.38	20.23	20.10	19.59	17.65	1.034	17.18
Fındık kabuğu	18.19	18.24	18.33	19.11	17.00	0.755	18.87
Kayısı çekirdeği	19.93	20.81	20.68	20.01	17.19	1.470	19.59
Pamuk kozası	16.54	14.99	15.58	17.60	12.64	1.866	16.54
Çam kozalağı	19.59	19.65	19.78	19.87	18.84	0.528	18.63
Çam talaşı	19.35	22.35	21.72	19.81	20.35	1.274	18.50
Ay çekirdeği kabuğu	18.28	19.61	19.29	18.61	18.96	0.528	18.00

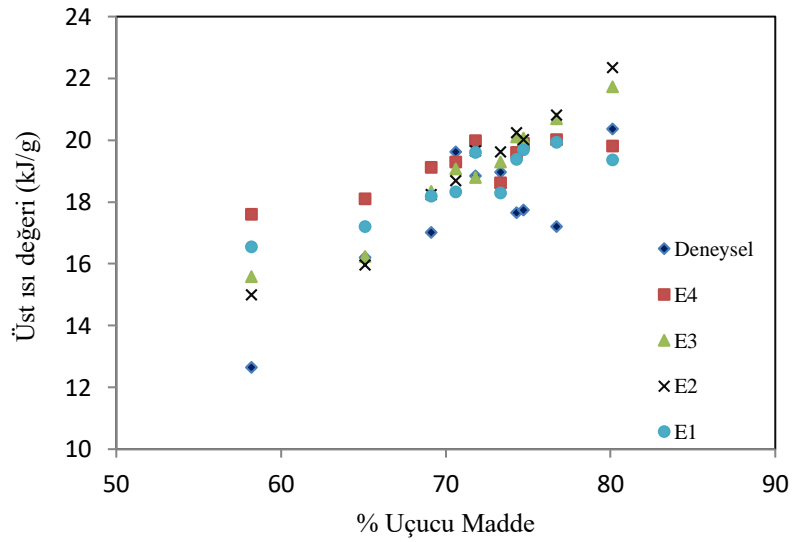


Şekil 1. Deneysel ve hesaplanan üst ısı değerleri arasındaki ilişki.

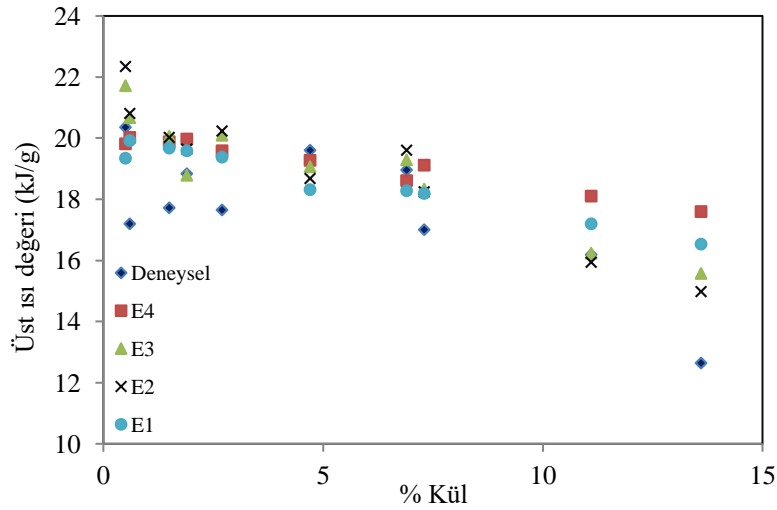
Denklemlerden elde edilen ÜİD'leri deneysel olarak belirlenenlere karşı grafiğe geçirildi ve R^2 değerleri hesaplandı (Şekil1) ve birbirine yakın olduğu tespit edildi. R^2 ve standart sapma değerleri birlikte ele alınırsa, bu çalışmada kullanılan denklemlerin, biyokütle örneklerinin kısa analiz verileri kullanılarak ÜİD'nin hesaplanabileceği söylenebilir. Uçucu madde termal bozunumu ve tesis tasarımını etkileyen önemli bir bileşendir. Yüksek uçucu içeriği düşük sıcaklıklarda ateşlemeyi kolaylaştırır, bu da yüksek reaktiviteye neden olur ve yanma sürecini zenginleştirir [2]. Şekil 2'de biyokütlerin dört farklı denklemden hesaplanan ve deneysel olarak belirlenen ÜİD'nin uçucu madde konsantrasyonu ile değişimi verilmektedir. Biyokütlerin uçucu madde konsantrasyonu arttıkça üst ısı değerinin arttığı hem hesaplanan hem de deneysel değerlerde açıkça görülmektedir. Bu durumda bir biyokütlerin kısa analiz verilerinden ÜİD tahmin

edilecekse uçucu madde oranının tek başına yeterli olabileceği söylenebilir.

Sabit karbon yanmasından sonra kalan inorganik atıkları kül olarak tarif edebiliriz. Kül yanma teknolojisini belirlemede önemli parametrelerden biridir. Çünkü artan kül oranı biyokütleyle oksijen difüzyonunu etkilediğinden oluşan yetersiz yanma ÜİD'ni ve yanma verimini düşürür [2]. Şekil 3'de deneysel ve hesaplanan ÜİD'nin biyokütlerin kül oranıyla değişimi verilmektedir. ÜİD'nin artan kül miktarı ile azaldığı tespit edildi. Bu durum hem deneysel hem de hesaplanan ısı değerlerinde görüldü. En yüksek oranda kül içeren pamuk kozası ve şarap fabrikası atığının ÜİD'nin diğer numunelerden düşük olduğu, diğer taraftan kül içeriği en düşük olan çam talaşının deneysel ve hesaplanan ÜİD'nin yüksek olduğu tespit edildi.



Şekil 2. Biyokütlerin uçucu madde içeriğinin üst ısı değerine etkisi.



Şekil 3. Biyokütlerin kül içeriğinin üst ısı değerine etkisi.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada araştırılan denklemlerin, biyokütle örneklerinin kısa analiz verileri kullanılarak ÜİD'nin hesaplanabileceği tespit edildi. Her bir numunenin kısa analiz verilerinden belirlenen ÜİD'nin standart sapması hesaplandı ve 0.5 ile 1.87 kJ/g arasında değiştiği ve R² değerlerinin birbirine yakın olduğu tespit edildi.

Hesaplanan ÜİD'nin literatürden alınan ve deneysel olarak tespit edilenler ile uygunluk içinde olduğu belirlendi.

Biyokütlenin uçucu madde içeriğinin yüksek olması ısı elde edilmesinde kullanımı için bir avantaj olacağı belirlendi. En yüksek ısı değeri çam talaşı için hesaplandı ve deneysel olarak bulunan ısı değeriyle oldukça yakın olduğu (ortalama % 2.25 hata) tespit edildi.

Ayrıca kül oranının da biyokütlenin ısı değeri üzerinde etkili olduğu açıkça görüldü. En düşük ÜİD, kül içeriği yüksek olan pamuk kozasının deneysel ve hesaplanan ısı değerinde elde edildi.

Sonuç olarak enerji üretimi için biyokütlenin kullanılacağı sistemlerin tasarımı yapılırken, ÜİD'nin kısa analiz verilerinden hızlı ve orijinal değerine yakın olarak elde edilebileceği tespit edildi.

KAYNAKLAR

- [1] R. García, C. Pizarro, A.G. Lavín and J.L.Bueno, "Characterization of Spanish biomass wastes for energy use", *Bioresource Technol.*, vol.103, pp. 249–58, 2012.
- [2] R. García, C. Pizarro, A.G. Lavín, J.L. Bueno, "Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis Data", *Fuel*, vol.117, pp. 1139–1147, 2014.
- [3] E. Akkaya, "ANFIS based prediction model for biomass heating value using proximate analysis components", *Fuel*, vol.180, pp.687–693, 2016.
- [4] H.Uzun, Z. Yıldız, J. L. Goldfarb, S. Ceylan, "Improved prediction of higher heating value of biomass using an artificial neural network model based on proximate analysis", *Bioresource Technology*, vol.234, pp.122–130, 2017.
- [5] C.-Y. Yin, "Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses", *Fuel*, vol.90, pp.1128–1132, 2011.
- [6] A.J. Callejón-Ferre, J. Carreño-Sánchez, F.J. Suárez-Medina, J. Pérez-Alonso, B. Velázquez-Martí, "Prediction models for higher heating value based on the structural analysis of the biomass of plant remains from the greenhouses of Almería (Spain)", *Fuel*, vol.116, pp.377–387, 2014.
- [7] M. Erol, H. Haykiri-Acma, S.Küçükbayrak, "Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data", *Renew. Energy*, vol.35, pp.170–173, 2010.
- [8] D.R. Nhuchhen, P.A. Salam, "Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: a new approach", *Fuel*, vol.99, pp.55–63, 2012.
- [9] J. Shen, S.Zhu, X. Liu, H. Zhang, J. Tan, "The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis", *Energy Convers. Manag.*, vol.51, pp.983–987, 2010.
- [10] T. Cordero, F. Marquez, J. Rodriguez-Mirasol, J.J. Rodriguez, "Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis", *Fuel*, vol. 80, pp. 1567–1571, 2001.
- [11] J. Parikha, S.A. Channiwalab, G.K. Ghosal, "A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels", *Fuel*, vol. 84, pp. 487–494, 2005.
- [12] A.J. Callejón-Ferre, B. Velázquez-Martí, J.A. López-Martínez, F. Manzano-Agugliaro, "Greenhouse crop residues: Energy potential and models for the prediction of their higher heating value", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.15, pp. 948–955, 2011.
- [13] ASTM-E 872. Volatile matter in the analysis of particulate wood fuels. *Annual Book of ASTM Standards*; 1982.
- [14] ASTM-E 1755. Ash in biomass. *Annual Book of ASTM Standards*; 1995.