
Araştırma Makalesi / Research Article

Atıktan Türetilmiş Yakıtın Demineralizasyonu

Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAKCI^{1*}, Gizem GENÇ ÇELİKÇİ²

¹Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, 77200 Yalova

²Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570 Ankara
(ORCID: 0000-0001-9717-5111) (ORCID: 0000-0002-5483-9720)

Öz

Çalışma, atıktan türetilmiş yakıtın (ATY) yapısındaki kül oluşturan elementlerin su ve farklı konsantrasyonlarda asit çözeltileri ile özütlenerek yakıtın modifiye edilmesini ve bu demineralizasyon işleminin yakıtın temel özelliklerine (elementel analiz, ısıl değer, piroliz ve yanma karakteristikleri) etkisinin incelenmesini içermektedir. Su, HCl (%2, %5 ve %10) ve HNO₃ (%2, %5 ve %10) çözeltileri ile yapılan özütlemelerden sonra kurutulan ATY'ların yakıt özelliklerine bakıldığında, özütlemenin, yakıt özelliklerinden kül içeriğini, elementel bileşimini, piroliz kademelerini, tutuşma sıcaklığı ve tükenme sıcaklığını etkilediği görülmüştür. Özütleme işleminin gerçekleştiği karıştırma süresinin etkin bir parametre olmadığı belirlenmiştir. Fakat özütlemenin su, HCl ya da HNO₃ çözeltileri ile gerçekleştirilmesinin ve özellikle asit konsantrasyonunun yakıtın özelliklerinde etkin bir parametre olduğu gözlemlenmiştir. Özütleme işleminde kullanılan asit çözeltisinin türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak kül içeriğinin %34'ten %14'e kadar indiği (%5 HCl çözeltisi); ısıl değerinin %13 oranında arttığı (%5 ve %10 HCl çözeltisi); karbon yüzdesinin ise %38 oranında arttığı (%10 HCl çözeltisi) gözlemlenmiştir. Asit çözeltileriyle yapılan özütleme sonrası ATY'ların pirolizinin iki adımda gerçekleştiği, tutuşma sıcaklıklarının 4-24°C ötelendiği, tükenme sıcaklığının ise 32-140°C azaldığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Atıktan Türetilmiş Yakıt, Özütleme (liç), Piroliz, Yanma Karakteristikleri.

Demineralization of Refuse-Derived Fuel

Abstract

The study involves the modification of Refuse-Derived Fuel (RDF) by leaching the ash-forming elements in the structure of fuel with water and different concentrations of acid solutions and investigation of the effect of this demineralization on the basic properties (elemental analysis, heating value, pyrolysis and combustion characteristics) of the fuel. As the fuel properties of RDF, which was leached with water, HCl (2%, 5% and 10%) and HNO₃ (2%, 5% and 10%) examined, it was seen that leaching affected fuel properties including ash content, elementary composition, pyrolysis steps, ignition temperature and burnout temperature. It was determined that the mixing period during which the leaching was carried out was not an effective parameter. However, it was observed that leaching either with water, HCl or HNO₃ solution and especially the acid concentration was an effective parameter in the properties of fuel. Depending on the type and concentration of the acid solution used in the leaching process, it was observed that the ash content decreased from 34% to 14% (5% HCl solution); heating value increased by 13% (5% and 10% HCl solution); carbon content increased by 38% (10% HCl solution). After leaching with acid solutions, it was determined that the pyrolysis of RDF carried out in two steps, the ignition temperatures were shifted by 4-24°C, and the burnout temperatures decreased by 32-140°C.

Keywords: Refuse Derived Fuel, Leaching, Pyrolysis, Combustion Characteristics.

1. Giriş

Tüketimin zamanla artması ve çeşitlenmesi, farklı karakterlerde ve miktarlarda atığı ortaya çıkarırken aynı zamanda bu talebi karşılayacak arzın üretimi için gerekli olan enerji ihtiyacının da artmasına neden olur. Artan enerji ihtiyacını karşılamının en uygun yolu enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi ve bu

*Sorumlu yazar: sibel.kabakci@yalova.edu.tr

Geliş Tarihi: 19.11.2018, Kabul Tarihi: 13.03.2019

çeşitlilik içinde çevre ile dost, yenilenebilir ve çevreye duyarlı enerji üretim metotlarının kullanılmasıdır. Alternatif bir enerji kaynağı olarak evsel katı atıkların ayrı bir önemi vardır [1]. Çünkü iyi yönetilen bir atık maksimum geri dönüşümü mümkün kılar, madde ve enerji geri kazanımı sağlar [2, 3, 4].

Evsel katı atıkların doğrudan yakılması suretiyle enerji elde edilmesi bazı dezavantajları içerir. Evsel katı atığa herhangi bir ayrıştırma yapılmaması durumunda içeriğinin çok değişken olduğu, yüksek nem ve kül içeriğine sahip olduğu ve taşıma-depolama işlemlerinin zorlaştığı bilinmektedir [5]. Evsel katı atığın işlenerek geri dönüşüme ayrılacak kısımlarının alınmasıyla, metallerin ayrıştırılmasıyla ve boyut küçültülmesiyle işlenmemiş evsel katı atığa kıyasla daha homojen, daha yüksek ısı değere ve daha düşük nem değerine sahip bir yakıt elde etmek mümkündür [6, 7]. Atıktan Türetilmiş Yakıt (ATY) olarak bilinen bu yakıt, evsel katı atığın içerisinden biyobozunabilir kısım, cam ve metal gibi kısımların ayrıştırılması sonrasında kalan ve ısı değeri olan bir yakıttır. Bu yakıtın kalitesini, uygulanan ön işlemler (parçalama, eleme, farklı ayırma yöntemleri gibi) belirler [8, 9].

Atıktan türetilmiş yakıt, farklı oranlardaki kâğıt, plastik, tahta, tekstil ve bahçe atıklarının karışımından oluşur [10, 11]. Bu karışım, fiziksel bir karışım olduğu için her atığın yapısındaki bileşenler ATY'nin özelliklerini etkiler. ATY'nin çimento sanayii dışında yakma tesislerinde yakıt veya ek yakıt olarak kullanılması söz konusu olduğunda özellikle alkali metal ve ağır metal içeriği dikkat çeken bir husustur. ATY içindeki inorganik materyaller ve bunların karakterizasyonunun önemli olmasının nedeni yanma sonrasında bu inorganiklerin kül, partikül emisyonu ya da uçucular yoluyla atmosfere karışmasıdır [12]. Emisyonların yanı sıra inorganik partiküllerin aglomerasyon ve korozyona da neden olduğu bilinmektedir. Davidsson ve ark. [13] yapmış olduğu çalışmada atık biyokütle içindeki alkali metallerin %9'unun suda çözünebilir veya iyon değişimi yapabilir formda olduğunu ve ısıtma sırasında da gaz fazına geçtiğini belirtmiştir. Alkali bileşenlerin gaz fazında olması ısıtıcı yüzeylerde, uçucu külün yüzeylerinde ve yatak malzemelerinde ergimiş tuz karışımlarının oluşumuna sebep olabilir [14, 15]. Bunun sonucu olarak ısı transfer hızlarında düşüş ve şiddetli korozyon görülebilir [13]. Jensen ve ark. [16] tarımsal atık ve artıkların kazanlarda yakılmasını çalışmış ve ısıtıcı tüplerin üstünde biriken cüruflları incelemişlerdir. Bu cürufllarda potasyum, klor, kükürt, silisyum, kalsiyum ve magnezyum bulmuşlardır. Yakma sistemlerinde alkali bileşenlerin zararlı etkilerini minimize etmek için farklı çalışmalar yapılmıştır. Davidsson ve ark. [13] odun atıkları ve tarımsal atıklar ile yaptığı çalışmada yıkama ve asitle özütleme işlemini bir ön işlem olarak önermiş ve deneysel olarak çalışmıştır. Çalışmada 200-500°C arasında gerçekleştirilen piroliz işleminde su ile yıkamanın %30 oranında alkali salınımını azalttığı, asitle özütlemenin ise %90 oranında azalttığı belirtilmiştir. Jenkins ve ark. [17] pirinç saplarının su ile yıkanmasını incelemiş ve yıkamanın külün ergime noktasına etkisini incelemiştir. Yıkamanın potasyum, klor ve kükürt azaltmada etkili olduğunu yıkama sonucunda füzyon sıcaklığının arttığını belirtmişlerdir. Hsisheng ve Chou [18] ile Raveendran ve ark. [19] yaptıkları çalışmalarda demineralizasyonun uçucu verimini, başlangıç bozunma sıcaklığını ve piroliz hızını arttırdığını göstermişlerdir. Blasi ve ark. [20] tarımsal atıkların yıkanarak termokimyasal işleme alınmasını ve su ile yıkamanın piroliz ve yanma karakterizasyonuna etkisini araştırmıştır. Su ile yıkamanın, kokun hava ile yanma reaksiyonundaki reaktivitesini azalttığını ve inert atmosferde de sıvı miktarının arttığını ve kok oluşumunun da azaldığını göstermiştir. Bunun nedeni alkali metallerin (özellikle potasyumun) uçucuların oluşumunda ve kok oluşumunda katalizör görevi görmesi olarak belirtilmiştir. Aynı şekilde Lv ve ark. [21] özellikle toprak alkali metallerin piroliz ve yanma süreçlerinde kuvvetli bir katalitik etki olduğunu belirtmiştir. Deng ve ark. [15] altı farklı biyokütle kökenli atığı kullanarak su ile yıkamanın yakıt özelliklerine, piroliz ve yanma karakteristiklerine ve kül ergime sıcaklığına etkisini araştırmıştır. Su ile yıkamanın yakıt özelliklerini iyileştirdiğini, suyun sıcaklığının artması durumunda da potasyum ve SiO₂ giderme veriminin arttığını belirtmiştir. Yıkamanın ısı değeri üzerinde çok etkin bir rolü olmadığı, sadece bir miktar kül uzaklaştırılması nedeniyle bir katkısı olduğu söylenmiştir. Yıkamanın, külün ergime sıcaklıklarını fark edilir ölçüde arttırdığı görülmüştür [22]. Yıkama ve özütleme işlemleri kömür ve biyokütle için araştırılmışken atıktan türetilmiş yakıtlarda bu incelemenin yapılmadığı görülmüştür.

Mevcut çalışma, literatürdeki bu eksikliği gidermek adına, atıktan türetilmiş yakıtın su ve farklı konsantrasyonlardaki asit varlığında özütlenmesini, bu özütlenmenin yakıt özellikleri (ısı değeri, C, H, N, S içerikleri ve kül içeriği) üzerindeki etkisini ve özütlenmenin piroliz ve yanma karakteristiğine etkisini incelemiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri

Deneylerde kullanılan atıktan türetilmiş yakıt, Türkiye’de evsel katı atıklardan mekanik-biyolojik işlem kullanarak üretim yapan bir firmadan alınmıştır. Üretim, evsel katı atıkların üretim tesisine getirilmesi ve tartılmasıyla başlar. Tartılan atıklara tarayıcılarla radyoaktif kontrol yapılır. Ara depolamaya alınmak üzere içerisinde bulunan büyük atıklar (beyaz eşya, mobilya vb.) ayrılır. Ara depolamada koduna ve cinsine göre ayrılan atıklar daha sonra kaba kırıcıya alınıp büyük parçaların küçültülmesi sağlanır. Ardından biyolojik kurutma bölgesine sevk edilir. Kademeli olarak biyolojik süreçten geçen atıkların nem oranlarının %20’ye düşürülmesi sağlanır. Daha sonra ultrasonik ayırıcılardan geçirilir ve metaller ayrıştırılır. Ardından ön kırıcıda bulunan bıçaklar aracılığıyla bağlı poşetler kesilerek atıkların serbest kalması sağlanır. Tekrar manyetik ayırıcıdan geçirilen atıklar ardından toz tutucudan geçirilerek içerisindeki küçük partiküllerden arındırılır. Bir sonraki adımda sert malzemelerin ayrılıp ayrılmadığı elle kontrol edilir. Birbirine paralel iki manyetik ayırıcıdan daha geçtikten sonra son kırıcıya getirilen atıklar boyutları 30 mm’den küçük olacak şekilde ara kırıcıdan geçirilir. Tüm bu işlemler sonucunda geri dönüştürülemeyen ve temel bileşenleri poşet, kağıt ve tekstil malzemelerinden oluşan kısım, kaba kırıcı, ayırıcı ve son kırıcı aşamaları sonrasında atıktan türetilmiş yakıtı oluşturur.

DeneySEL çalışmalara başlamadan önce ATY 105°C’de 24 saat kurutulmuş, Waring markalı parçalayıcıda parçalanmış ve RETSCH AS 200 marka titreşimli elekten 250µ (60 mesh’lik elek) olacak şekilde elenmiştir.

Özütleme için saf su ve ağırlıkça %2, %5 ve %10’luk HCl ve HNO₃ çözeltileri kullanılmıştır. Özütleme işlemi için ATY/çözelti oranı 6 g/200 ml’dir. Karışımlar sırasıyla 1 saat, 5 saat, 7 saat, 12 saat ve 24 saat süreyle VELD JLT6 markalı Jar testte karıştırılmıştır.

2.2. Analizler

Isıl değer tayini IKA C5000 markalı bombalı kalorimetre cihazında ASTM D 5865 standardı uygulanarak yapılmıştır. Nem tayini ASTM 3302 metoduna uygun olarak yapılmıştır. Uçucu madde analizi için ASTM D7582 metodu kullanılmış, numune azot atmosferi altında 10°C/dk ısıtma hızında 105°C’ye getirilmiş 10 dakika bu sıcaklıkta tutulmuş sonra 40°C/dk ısıtma hızında 900°C’ye çıkarılarak 7 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. Kül analizi için ASTM E 1755-01 metodu kullanılmış, fırın (Carbolite-301) 10°C/dk ile ısıtılarak fırın sıcaklığı 575°C’e ulaştıktan sonra 4 saat boyunca yakılmıştır. Elementel analiz ASTM D 5373 metoduna göre Leco CHN-S 628 Series markalı cihaz ile yapılmıştır. Termal bozunma karakteristikleri için termogravimetrik analiz cihazı (Exstar SII TG/DTA 6300) kullanılmıştır. Tüm karakteristikler, 20°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 900°C’ye çıkılarak, piroliz profili için azot ortamında, yanma profili için de oksijen ortamında, 900°C’ye ulaşıldıktan sonra 15 dakika bekletilerek yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Özütlemenin ATY’ın Elementel, Isıl Değer ve Kül İçeriği Özelliklerine Etkisi

ATY heterojen bir karışımdır. Bu nedenle içeriği çok değişkendir. Tablo 1’de, mevcut çalışmada kullanılan ATY’ın ve farklı çalışmalarda kullanılan ATY’ın karşılaştırmalı karakterizasyonu verilmiştir. Çalışmalar incelendiğinde ATY’ların farklı özelliklere sahip olduğu ve özellikle nem, uçucu madde içeriği, karbon yüzdesi ve ısıl değer gibi önemli yakıt özelliklerinin birbirinden çok farklı olduğu görülmektedir. Bunun en büyük nedeni ATY üretim metodunun (hangi mekanik işlemlerin seçildiği ve bu mekanik işlemlerin sırası) ATY’ın içeriğini ve kalitesini doğrudan etkilemesidir [23]. Mevcut çalışmada kullanılan atıktan türetilmiş yakıtın uçucu madde oranı ortalama %56,3 olarak bulunmuştur. ATY’ın sabit karbon içeriğinin (ortalama %5,9) Tablo 1’deki diğer atıktan türetilmiş yakıtlarla kıyaslandığında daha düşük olduğu, buna karşılık yüksek oranda (ortalama %34,2) kül içerdiği görülmektedir. Isıl değerleri söz konusu olduğunda, bu değerlerin de ayırma metotlarına ve özellikle biyolojik kurutmanın varlığına oldukça bağlı olarak değiştiği [23] ve ortalama 2390 cal/g - 3585 cal/g [24] olduğu belirtilmektedir. Mevcut çalışmada ise ısıl değer ortalama 3460 cal/g olarak bulunmuştur.

Tablo 1. Atıktan türetilmiş yakıt karakterizasyonu

| Hammadde | Yaklaşık analiz (%ağırlık) | | | | Elementel analiz (% ağırlık) | | | | Kaynak |
|--|----------------------------|-------|----------|--------------|------------------------------|------|------|------|-----------------------|
| | Nem | Kül | Uçucular | Sabit karbon | C | H | N | S | |
| ATY (sadece mekanik yöntem uygulanmış evsel katı atık) | 4,2 | 12,8 | 73 | 10 | 43,5 | 5,9 | 0,6 | - | [25] |
| SRF (biyolojik mekanik işlem uygulanmış atık) | 3 | 10,57 | 79,63 | 6,8 | 46,31 | 5,9 | 0,16 | 0,1 | [1] |
| ATY (sadece mekanik yöntem uygulanmış evsel katı atık) | 30,4 | 16,2 | 46,1 | 7,3 | 28,1 | 3,36 | 0,98 | 0,32 | [1] |
| ATY (sadece mekanik yöntem uygulanmış evsel katı atık) | 4,1 | 15,5 | 80,4* | | 58,5 | 21,2 | 0,5 | 0,1 | [26] |
| SRF (biyolojik mekanik işlem uygulanmış atık) | 3 | 11,1 | 79,6 | 6,3 | 40,5 | 5,3 | 0,03 | 0,07 | [27] |
| ATY (sadece mekanik yöntem uygulanmış evsel katı atık-kuru bazda) | 17,4 | 59,9 | 18,8 | 3,9 | 47,6 | 5,31 | 2,12 | 0,38 | [28] |
| SRF (ağırlıklı olarak plastik ve tekstil atıkları karışımı)-kuru bazda | - | 18,2 | 74,8 | 7 | 50,5 | 7,08 | 0,96 | 0,22 | [29] |
| SRF (ağırlıklı olarak plastik, kağıt ve biyokütle karışımı)-kuru bazda | - | 9,5 | 88 | 2,5 | 61,6 | 8,95 | 0,79 | 0,37 | [29] |
| SRF (ağırlıklı olarak atık kağıt ve biyokütle karışımı)-kuru bazda | - | 28,5 | 66 | 5,5 | 40,9 | 5,5 | 1,57 | 0,65 | [29] |
| ATY (biyolojik-mekanik işlem uygulanmış atık) | 3,6 | 34,2 | 56,3 | 5,9 | 31,3 | 4,4 | 1,7 | 0,4 | Mevcut çalışma |

*Yanicılar olarak tek başlık altında verilmiştir.

Farklı şartlarda yapılan özütleme sonucu elde edilen ATY'lara ait elementel analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Gerek su gerekse asidik çözeltilerle yapılan özütleme işlemlerinden sonra elde edilen ATY'ların karbon yüzdelerinin arttığı görülmektedir. Ağırlıkça karbon yüzdesi dikkate alınırca asidik ortamda gerçekleşen özütlemenin karıştırma süresinden bağımsız olarak su ile yapılan özütlemeye daha iyi sonuç verdiği belirgindir. Orijinal ATY'a ait ortalama %31'lik karbon yüzdesi, asidik bir çözelti ile özütleme sonrası en fazla %43'e çıkmıştır. Su ile yapılan özütlemelerde karbon yüzdesinin %40 altında kaldığı görülmektedir.

Asit çözeltileri kendi aralarında kıyaslandığında ise HCl çözeltisi ile işlem görmüş ATY'ın karbon içeriğinin HNO₃ çözeltisi ile işlem görmüş ATY'ın sahip olduğu karbon içeriğinden ufak bir oranla daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Asit konsantrasyonunun ve karıştırma süresinin karbon yüzdesini arttırmada çok büyük bir etkisi olmadığı açıkça görülmektedir. Öyle ki, karbon yüzdesi olarak en iyi sonuçları veren %10'luk HCl çözeltisi ile yapılan özütlemelerde; 1, 5, 7, 12 ve 24 saatlik çalışmalarda %40'ta hemen hemen sabit kaldığı, sadece 24 saatlik karışırtmalarda %43 olduğu görülmüştür. Diğer konsantrasyonlarda da karıştırma süresinin etkisinin zayıflığı görülmektedir.

Özütleme işleminin kükürt azaltımında da etkisi olduğu görülmektedir. Bu etkinin asit konsantrasyonundan ve karıştırma süresinden etkilenmediğini söylemek mümkündür. Azot için aynı sonuca varmak mümkün olmamaktadır. Özütlemenin azot azaltımına hiçbir etkisi olmadığı, aksine HNO₃ kullanılan denemelerde azot konsantrasyonunun arttığı söylenebilir. ATY ve farklı özütleme işlemleri görmüş ATY'a ait ısı değer değişimi Şekil 1'de görülmektedir.

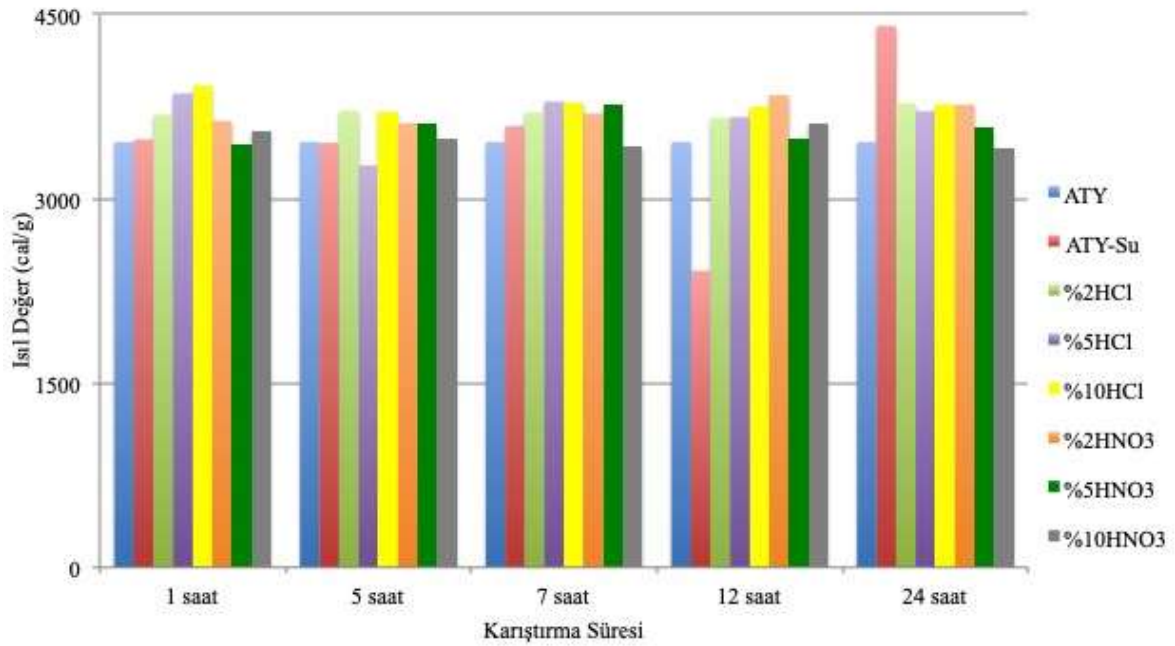
Tablo 2. Özütleme şartlarının değişiminin ATY'ın elementel içeriğine etkisi

| | | % C | % H | % N | % S |
|----------------------|--------------------------|-------|------|-----|------|
| ATY | | 31 | 4,4 | 1,7 | 0,43 |
| Özütleme ortamı | Karıştırma Süresi (saat) | % C | % H | % N | % S |
| Su | 1 | 32,15 | 4,5 | 6,7 | * |
| | 5 | 38,8 | 5,5 | 1,5 | * |
| | 7 | 34,3 | 4,6 | 1,3 | 0,22 |
| | 12 | 36,0 | 4,8 | 1,5 | 0,22 |
| | 24 | 37,4 | 4,9 | 1,6 | 0,21 |
| %2 HCl | 1 | 38,8 | 5,4 | 1,9 | 0,26 |
| | 5 | 39,4 | 5,3 | 1,7 | 0,27 |
| | 7 | 40,4 | 5,3 | 1,4 | 0,32 |
| | 12 | 41,2 | 5,6 | 1,6 | 0,28 |
| | 24 | 39,7 | 5,3 | 2,0 | 0,36 |
| %5 HCl | 1 | 40,2 | 5,6 | 1,7 | 0,26 |
| | 5 | 33,3 | 4,9 | 1,4 | 0,24 |
| | 7 | 42,1 | 5,5 | 1,3 | 0,26 |
| | 12 | 40,4 | 5,4 | 1,9 | 0,28 |
| | 24 | 41,3 | 5,5 | 1,9 | 0,36 |
| %10 HCl | 1 | 40,3 | 5,4 | 1,9 | 0,24 |
| | 5 | 40,2 | 5,5 | 2,0 | 0,27 |
| | 7 | 40,4 | 5,4 | 1,3 | 0,41 |
| | 12 | 40,05 | 5,2 | 2,2 | * |
| | 24 | 43,1 | 5,6 | 1,5 | 0,25 |
| %2 HNO ₃ | 1 | 38,0 | 5,23 | 2,9 | 0,27 |
| | 5 | 38,4 | 5,2 | 2,4 | 0,37 |
| | 7 | 40,7 | 5,4 | 2,2 | * |
| | 12 | 42,9 | 5,6 | 2,6 | 0,22 |
| | 24 | 43,4 | 5,5 | 2,4 | 0,21 |
| %5 HNO ₃ | 1 | 36,5 | 4,9 | 3,1 | 0,23 |
| | 5 | 38,5 | 5,3 | 2,1 | 0,22 |
| | 7 | 42,3 | 5,7 | 2,6 | 0,17 |
| | 12 | 39,5 | 5,2 | 2,4 | * |
| | 24 | 38,5 | 5,1 | 2,6 | 0,21 |
| %10 HNO ₃ | 1 | 38,9 | 5,0 | 3,1 | 0,22 |
| | 5 | 38,3 | 5,1 | 1,8 | 0,20 |
| | 7 | 40,1 | 5,3 | 2,5 | 0,16 |
| | 12 | 40,5 | 5,4 | 2,5 | 0,22 |
| | 24 | 41,0 | 5,0 | 2,8 | 0,23 |

*Ölçüm alınmamıştır.

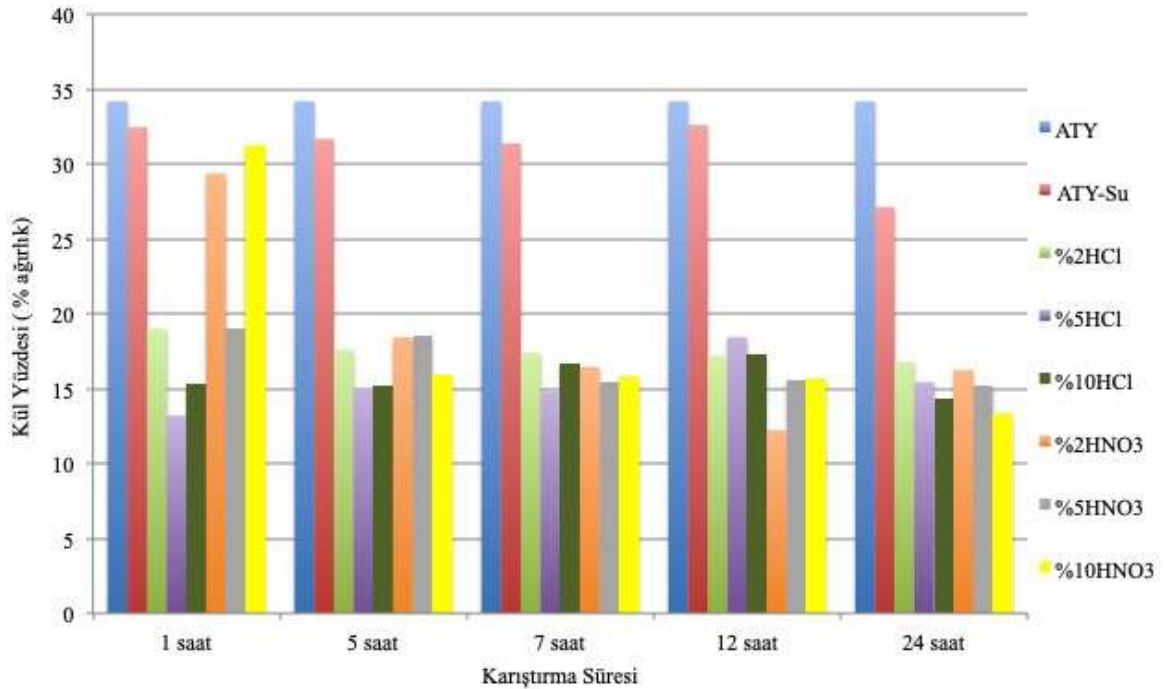
Asidik ortamda çözünebilir inorganiklerin uzaklaşması ve ATY içinde bulunan biyokütle kökenli atıkların hemiselülozik yapılarının bir miktar parçalanması, ATY'ın ısıl değerinde değişime neden olmuştur. Fakat bu fark oldukça azdır. Öyle ki ATY'ın ısıl değeri ortalama 3460 cal/g civarında iken su ile işlem görmüş ATY'ın ısıl değeri ortalama 3500 cal/g'dır. Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde asit konsantrasyonunun artmasının çözünen kısmı arttırdığı ve dolayısıyla ısıl değerinin arttığını söylemek mümkündür. Farklı asitlerde özütleme yapmanın ısıl değere etki etmediği görülmektedir.

Farklı karıştırma sürelerinde HCl ile özütlenmiş ATY'lar için özellikle %2 ve %10'luk derişimler arasında yaklaşık 100 cal/g civarında değişimler gözlemlenmiş olsa da orijinal ATY'a karşı kıyaslama yapıldığında ısıl değerinin yaklaşık % 7-10'luk bir artışla ortalama 3700 cal/g'lık değerlere çıktığı saptanmıştır. Karıştırma süresinden bağımsız olarak %2 ve %5'lik ve %10'luk HNO₃ çözeltileri ile ön işlem görülmesi sonucunda ısıl değerlerin 3551 cal/g ile 3416 cal/g arasında olup, zamanla pek değişmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 1. ATY ve farklı özütleme işlemleri görmüş ATY'lara ait ısıl değer değişimi

Isıl değer değişimini gözlemlerken aynı zamanda kül değişimini de incelemek sonuçları daha anlamlı kılmaktadır. ATY ve farklı özütleme işlemleri görmüş ATY'lara ait ağırlıkça kül yüzdesinin değişimi Şekil 2'de görülmektedir. Yapılan her özütleme işlemi orijinal ATY içindeki kül yüzdesini düşürmüştür. Asidin türünden bağımsız olarak asidik ortamda yapılan tüm özütlemelerden elde edilen ATY'lar su ile özütlenen ATY'lara kıyasla daha düşük kül oranına sahiptir. Öyle ki, asidik ortamda özütlemenin orijinal ATY'nin kül içeriğine kıyasla yaklaşık %50 oranında azalttığı görülmüştür. Asit konsantrasyonu ise çok etkin bir parametre değildir. Şöyle ki, %2'lik HCl çözeltisi ile yapılan özütlemelerden elde edilen ATY, %5 ve %10'luk HCl çözeltilerinin özütlediği ATY'ların kül içeriğinden ancak %2 daha fazla kül barındırmaktadır.



Şekil 2. ATY ve farklı özütleme işlemleri görmüş ATY'lara ait ağırlıkça kül yüzdesinin değişimi

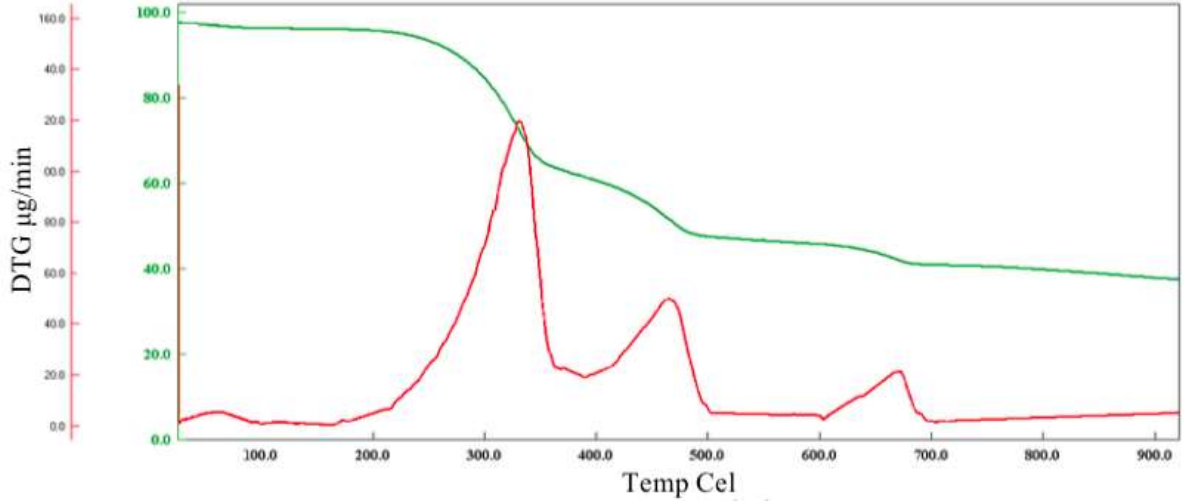
Sabit HCl konsantrasyonlarında karıştırma süresinin kül miktarına etkisi oldukça azdır. İncelenen üç konsantrasyonda da aynı durum gözlemlenmiştir. HNO₃ çözeltileri ile özütlenen ATY'ların, HCl çözeltileri ile özütlenen ATY'lara kıyasla daha fazla kül içerdiği görülmektedir. HNO₃ çözeltileri ile yapılan özütlemenin en önemli farklılığı, karıştırma süresinin 1 saatin üstünde olması durumunda, kül içeriğinin azalmasıdır.

Literatürde benzer çalışmalarla kıyaslandığında sonuçların doğruluğu desteklenmektedir. Shi ve ark. [30], su ve asitle ön işlem görmüş biyokütle atıklarının piroliz davranışlarını incelemiştir. Biyokütle örneklerinin pek çoğunun içerisinde bulunan inorganik madde ve özellikle alkali metal ve toprak alkali metal gibi minerallerin, ön işlemlerle giderildiğini, kül içeriğinin ve char oluşumunun azaldığını gözlemlemiştir.

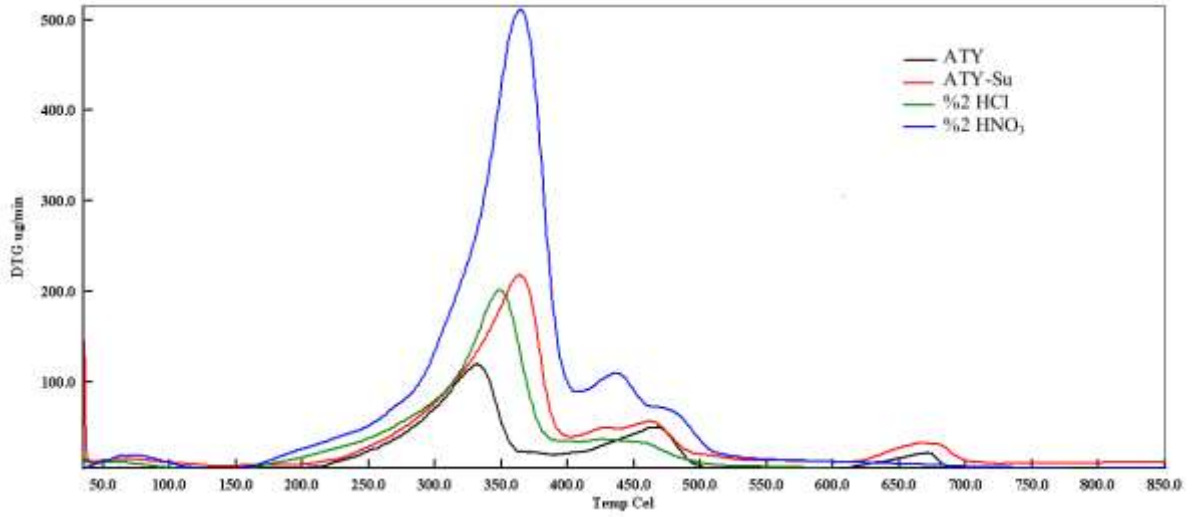
3.2. Özütlemenin Piroliz ve Yanma Karakterizasyonuna Etkisi

ATY'nin piroliz profili Şekil 3'te verilmiştir. ATY'nin üç aşamada bozunduğu görülmüştür. 105°C'ye kadar görülen ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı için bozunma aşamaları içine alınmamıştır. Düşük sıcaklık bölgesinde görülen ilk aşama (200-400°C), ATY içindeki hemiselüloz ve kısmi olarak selüloz ve ligninin termal bozunmasıdır. Bu aşamada kütle kaybı %34,6 olarak görülmüş, bozunma hızının maksimum olduğu sıcaklık 332°C olarak saptanmıştır. Biyokütle ile yapılmış çalışmalarda, en geniş bilgi lignoselülozik malzemeler üzerine verilmiştir. Yapılan çalışmalarda, lignoselülozik yapılarda hemiselüloz, selüloz ve ligninin termal bozunma davranışları arasında farklılıklar olduğu tespit edilmiştir [31]. Termal bozunmaya ilk başlayan bileşenin hemiselüloz olduğu gözlemlenmiş ve yaklaşık 220-315°C arasındaki sıcaklıklarda görülen kütle kaybının hemiselüloz kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada selülözün termal bozunmasının daha yüksek sıcaklık aralığında (315-400°C) gerçekleştiği ve çoğu zaman hemiselülozun degradasyonu ile birleşerek devam ettiği görülmektedir. Mevcut çalışmada görülmüş olan ilk degradasyon sıcaklık aralığının selüloz ve hemiselülozdan farklı olarak lignin, termal bozunması geniş bir aralığa yayılan tek bileşendir. Çoğu çalışmada bozunmanın 160°C ile 900°C'ye kadar sürdüğü belirtilmektedir. McKendry [32], Rao ve Sharma [33], yapmış olduğu çalışmada selüloziklerin termal bozunmalarının farklılığı yapısal özelliklerinin ve yapı bileşenlerinin farklı olmasıyla açıklanmıştır. ATY'nin pirolizindeki kütle kaybının ikinci aşaması 400-500°C arasında olmuştur. ATY içindeki polimerik malzemelerin degradasyonu %15'lik kütle kaybına neden olmuştur. Bu fraksiyona ait maksimum kütle kaybı 468°C'de gerçekleşmiştir. Plastiklerin termal bozunmasının, lignoselülozik malzemelerle kıyaslandığında daha yüksek sıcaklıklarda meydana geldiği Grammelis ve ark. [34] çalışmasında da görülmüştür. Plastik malzemeler ısıl dayanım bakımından selülozik bazlı malzemelerden daha karardır, bu nedenle daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaktadırlar. Grammelis ve ark. [34] yaptığı çalışmada plastik numunelerin termal kararlılığını dönüşüm oranı eğrilerinden türetmiş ve termal kararlılığın polikarbonat > yüksek yoğunluklu polietilen > düşük yoğunluklu polietilen > polipropilen > poliamid > polistiren > polivinilklorür olarak tespit edildiğini belirtmiştir. ATY'nin pirolizindeki kütle kaybının üçüncü aşaması 606°C-685°C arasında görülmüştür. Plastik ve kağıt üretiminde katkı maddesi olarak kullanılan karbonat kökenli inorganik bileşenlerin bu sıcaklık aralığında bozunduğu bilinmektedir [35, 36]. Bu aşamadaki bozunma yaklaşık %6,8'lik kütle kaybına neden olmuştur. Üçüncü aşamadaki bozunma hızının maksimum olduğu sıcaklık 671,6°C olarak bulunmuştur.

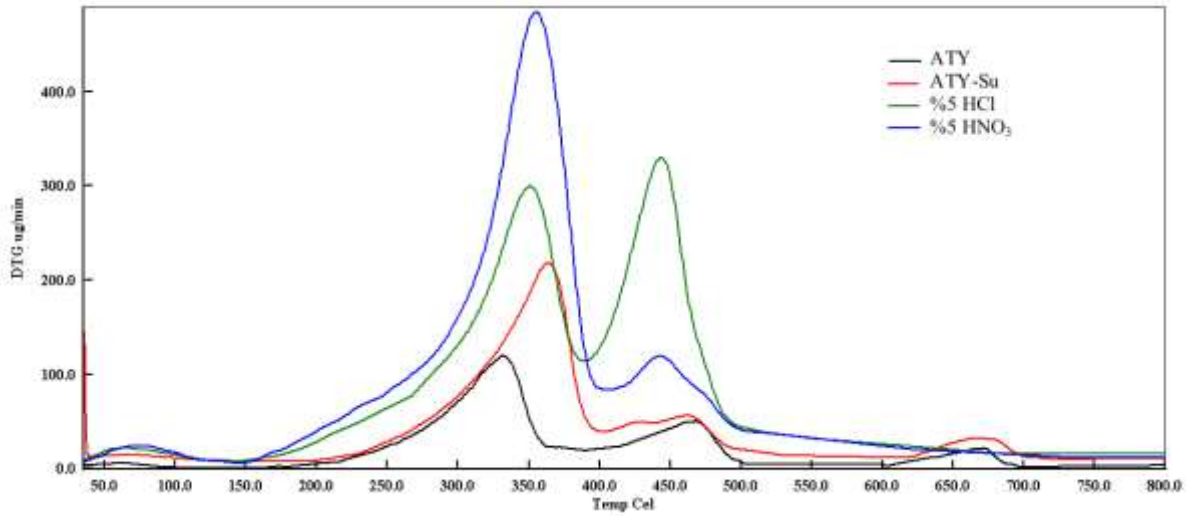
ATY ve özütlenmiş ATY'a ait piroliz profilleri Şekil 4, Şekil 5, Şekil 6'da görülmektedir. Asidik ortamda gerçekleştirilen özütlemelerde iki sonuç dikkat çekmektedir: karbonat bazlı inorganik bileşenlerin çözünmesi nedeniyle piroliz iki kademe gerçekleşmektedir (daha düşük sıcaklıklarda piroliz sonlanmaktadır), bozunma hızının maksimum olduğu pik sıcaklıklar ötelenmiştir.



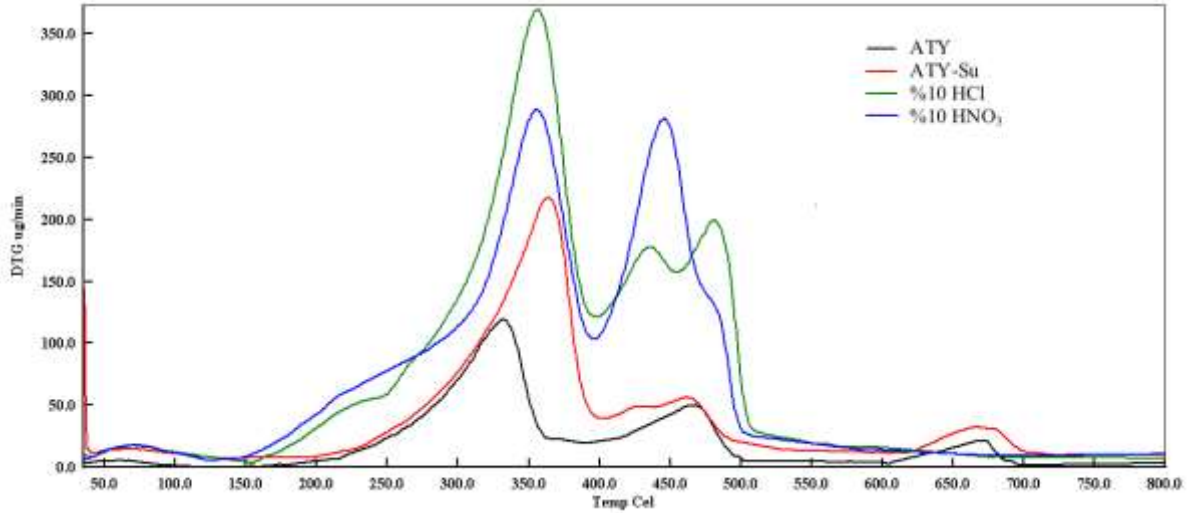
Şekil 3. ATY'nin piroliz profili



Şekil 4. Su ve %2'lik asidik çözeltilerde özütlenen ATY'ların piroliz profilleri.



Şekil 5. Su ve %5'lik asidik çözeltilerde özütlenen ATY'ların piroliz profilleri



Şekil 6. Su ve %10'luk asidik çözeltilerde özütlenen ATY'ların piroliz profilleri

1, 5 ve 24 saatlik karıştırma sürelerinde, %2 HCl ile özütlenmiş ATY'a ait piroliz dönüşüm oranları sırası ile %59,9; %62,9; %62,4 olarak hesaplanmıştır. Her üç karıştırma süresinde %2'lik HCl ile özütlenen ATY'ın pirolizinin iki kademede gerçekleştiği görülmüştür. Maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıklara bakıldığında, 1 saatlik karıştırma süresinde bu sıcaklıkların 340°C ve 460°C; 5 saat için 348°C ve 427°C, 24 saat için 348°C ve 425°C olduğu görülmektedir. %10 HCl çözeltisi ile özütlenmiş ATY'ın piroliz dönüşüm oranı 1, 5 ve 24 saatlik karıştırma süreleri için sırasıyla %65,5; %63,8; %70,7 olduğu görülmüştür. DTG verileri incelendiğinde ise maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklıkların 1 saatlik karıştırma süresi için 348°C ve 460°C; 5 saatlik karıştırma süresi için 346°C ve 460°C; 24 saat için 386°C ve 480°C'dir.

%5'lik HNO₃ çözeltisi ile özütlenmiş ATY'ların pirolizine dair toplam dönüşümler 1, 5 ve 24 saatlik karıştırma süreleri için sırasıyla %63; %68; %75 olarak hesaplanmıştır. Aynı HCl ile yapılan özütlemelerden elde edilen ATY'ların gösterdiği piroliz davranışı gibi HNO₃ ile yapılan özütleme sonucu alınan ATY'lar da iki kademede termal bozunma göstermektedir. Bu kademelere ait maksimum kütle kaybının görüldüğü pik sıcaklıkları ise sırasıyla 349°C ve 465°C, 5 saat için ilk pik 343°C, ikinci pik 460°C; 24 saat için ise 354°C ve 442°C'dir. %10'luk HNO₃ çözeltisi ile özütlenmiş ATY'ların pirolizine ait toplam dönüşümleri sırasıyla %65, %70 ve %69 olarak hesaplanmıştır. Maksimum kütle kayıplarının görüldüğü pik sıcaklıkları ise 1 saatlik karıştırma süresi için 350°C ve 423°C, 5 saatlik karıştırma süresi için 353°C ve 462°C; 24 saatlik karıştırma süresi için ilk pik 355°C ve 445°C'dir.

24 saatlik karıştırma süresi esas alınarak gerçekleştirilen özütlemelerden elde edilen ATY'ların piroliz profilleri Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da görülmektedir. Böylece aynı konsantrasyondaki farklı asitlerin ve su ile özütlemenin sonucunda elde edilen ATY'ların piroliz davranışını karşılaştırmak daha mümkündür. Şekil 4'e göre, %2'lik HNO₃ çözeltisinin aynı konsantrasyondaki HCl çözeltisine kıyasla daha iyi sonuç verdiği DTG piklerinin şiddetinden anlaşılmaktadır. Şekil 5'te görüldüğü üzere su ile özütleme yine inorganik dolgu malzemelerin giderilmesinde başarılı olamamıştır. Şekil 6'da görüldüğü üzere, %10'luk HCl çözeltisi özütlenen ATY'ın termal bozunması daha şiddetli olsa da devolatilizasyon %10'luk HNO₃ çözeltisi ile özütlenmiş ATY'ta daha erken başlamış ve hemen hemen benzer sıcaklıklarda reaksiyon sonlanmıştır.

24 saat karıştırma süresinin sabit olduğu özütlemelerden sonra elde edilen ATY'ların pirolizinde maksimum kütle kayıplarının görüldüğü sıcaklıklar ve pirolizin toplam dönüşümleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. 24 saatlik işlem sonrasında piroliz profili karakteristikleri

| | Maksimum Kütle Kayıp Sıcaklıkları (°C) | | | Toplam Dönüşüm Oranı (%) |
|------------------------|--|----------------|----------------|--------------------------|
| | T ₁ | T ₂ | T ₃ | |
| ATY | 332 | 468,5 | 671 | 60 |
| ATY-Su | 363,2 | 461 | 666 | 72 |
| %2 HCl * | 348 | 425 | - | 62 |
| %2 HNO ₃ * | 363 | 437-475 | - | 70 |
| %5 HCl * | 350 | 443 | - | 75 |
| %5 HNO ₃ * | 354 | 442 | - | 75 |
| %10 HCl * | 356 | 434-480 | - | 71 |
| %10 HNO ₃ * | 355 | 445 | - | 70 |

* ATY'ların işlem gördüğü asit çözeltileri

Yanma sürecini adım adım değerlendirmek mümkündür. Bu adımlar sırasıyla nemin uzaklaşması, uçucuların oluşması ve uçucuların homojen bir şekilde yanması ve son olarak da geride kalan yarı-kokun heterojen tükenme reaksiyonu olarak söylenebilir.

Orijinal ATY'nin ve farklı şartlarda özütlenmiş ATY'ların yanma reaksiyonu birbirinden farklı profiller göstermiştir. Tablo 4, 24 saatlik sabit karıştırma süresinde farklı asitlerde ve farklı konsantrasyonlarda özütlenmiş ATY'nin yanma profillerine dair karakteristik sıcaklıkları vermektedir. T_i, tutuşma sıcaklığını; T_f ise tükenme sıcaklığını göstermektedir. Hava varlığında gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonuçları ve TG-DTG grafikleri kullanılarak hesaplanmış bu sıcaklıklar yanmaya dair önemli ipuçları sunmaktadırlar. Yanmanın karakteristiği tutuşma, pik (maksimum kütle kaybı sıcaklıkları) ve tükenme sıcaklıklarına bakarak tanımlanır [37, 38, 39]. Özellikle tutuşma ve tükenme sıcaklıklarının yakıtın reaktivitesini karakterize etmekte kullanıldığı belirtilmektedir [40]. Tutuşma sıcaklığı bir yakıtın ne kadar kolay tutuştuğunun bir göstergesidir [41]. Tükenme sıcaklığı ise termogramdaki kütle kaybının sabitlendiği ve hiç değişmediği sıcaklığa karşılık gelir.

Tablo 4. 24 saatlik sabit karıştırma süresinde farklı asitlerde ve farklı konsantrasyonlarda özütlenmiş ATY'nin yanma profillerine dair karakteristik sıcaklıkları ve toplam dönüşümleri

| | T _i (°C) | T _f (°C) | T ₁ (°C) | T ₂ (°C) | T ₃ (°C) | Toplam Dönüşüm Oranı (%) |
|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|
| ATY | 260 | 680 | 303 | 464,8 | 664,5 | 75 |
| ATY-Su | 288 | 700 | 333,3 | 460,4 | 674,8 | 66,4 |
| %2 HCl * | 264 | 576 | 309,6 | 421,7 | 523,5 | 80,3 |
| %2 HNO ₃ * | 284 | 584 | 324,3 | 421 | 511,7 | 85 |
| %5 HCl* | 260 | 540 | 306 | 424,2 | 528,3 | 83 |
| %5 HNO ₃ * | 280 | 648 | 325,2 | 421 | 634 | 85,5 |
| %10 HCl * | 264 | 600 | 307,9 | 424,9 | - | 87 |
| %10 HNO ₃ * | 264 | 560 | 319,8 | 441,5 | - | 79 |

* ATY'ların işlem gördüğü asit çözeltileri

ATY'nin asidik ortamda demineralizasyonu, tutuşma sıcaklığını 4-24°C ötelemiş, tükenme sıcaklığını ise 32-140°C öne çekmiştir. Benzer şekilde uçucuların oluştuğu sıcaklık ileriye ötelenirken kokun yanmasına dair sıcaklıkların öne geldiği görülmüştür. Tutuşmanın daha geç başlaması ile demineralizasyon arasındaki ilişki farklı çalışmalarda da belirtilmiştir. Shi ve ark. [30], alkali ve toprak alkali metallerin varlığının pirinç saplarının pirolitik karakterizasyonuna etkisini araştırmış ve asitle

yikanmış, dolayısıyla K, Na, Ca ve Mg gibi alkalilerinden arınmış bir biyokütlenin termal bozunma sıcaklıklarını ileriye ötelediğini belirtmişlerdir.

4. Sonuçlar

Yapılan deneysel çalışma ile şu sonuçlara varılmıştır:

Özütleme işlemi ATY içinde bulunan çözünebilir inorganiklerin uzaklaştırılmasında etkindir. Asidik ortamda yapılan özütleme, su ile yapılan özütlemeye kıyasla daha fazla inorganik yapıyı çözmüştür.

Su ve asidik çözeltilerle yapılan özütleme işlemlerinden sonra elde edilen ATY'ların ağırlıkça karbon içeriklerinin arttığı görülmüştür. Ağırlıkça karbon yüzdesi dikkate alınırca asidik ortamda gerçekleşen özütlemenin karıştırma süresinden bağımsız olarak su ile yapılan özütlemeden daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

Asidik çözeltilerle özütleme, ATY'lardaki kükürt miktarının azalmasında etkindir. ATY içindeki kükürt miktarının azalması, kullanılan asit çözeltilisinin konsantrasyonundan ve karıştırma süresinden etkilenmemektedir. Özütlemenin azot azaltımına hiçbir etkisi olmadığı, aksine HNO₃ kullanılan denemelerde azot konsantrasyonunun arttığı görülmüştür.

Asidik ortamda çözünebilir inorganik fraksiyonun uzaklaşması ve ATY içinde bulunan biyokütle kökenli atıkların hemiselülozik fraksiyonunun bir miktar parçalanması, ATY'ın ısı değerinde %7-10 arasında değişime neden olmuştur.

Asidin türünden bağımsız olarak asidik ortamda yapılan tüm özütlemelerden elde edilen ATY'lar su ile özütlenen ATY'lara kıyasla daha düşük kül oranına sahiptir. Orijinal ATY'ın kül içeriğine kıyasla, asidik çözeltilerle özütlenen ATY'ların yaklaşık %50 oranında daha az kül içerdiği görülmüştür.

Asit türünden, konsantrasyonundan ve karıştırma süresinden bağımsız olarak asidik ortamda gerçekleştirilen özütlemelerde karbonat bazlı inorganik bileşenlerin çözünmesi nedeniyle piroliz iki kademede gerçekleşmektedir (daha düşük sıcaklıklarda piroliz sonlanmaktadır) ve maksimum kütle kayıplarının görüldüğü sıcaklıklar ötelenmiştir.

ATY'ın asidik ortamda demineralizasyonu, tutuşma sıcaklığını 4-24°C ötelemiş, tükenme sıcaklığını ise 32-140°C öne çekmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2013/YL/024 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Garg A., Smith R., Longhurst P.J., Pollard S.J.T., Simms N., Hill, D. 2007. Comparative Evaluation of SRF and RDF Co-combustion with Coal in a Fluidized Bed Combustor. Proceedings of the Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium, paper 411, 1-5 October, Cagliari, Italy.
- [2] Porteous A., 2005. Why Energy from Waste Incineration is an Essential Component of Environmentally Responsible Waste Management. Waste Management, 25: 451-459.
- [3] Fodor Z., Klemes J.J. 2012. Waste as Alternative Fuel-Minimising Emissions and Effluents by Advanced Design. Process Safety and Environmental Protection, 90: 263-284.
- [4] Lombardi L., Carnevale E., Corti A. 2015. A Review of Technologies and Performances of Thermal Treatment Systems for Energy Recovery From Waste. Waste Management, 37: 26-44.
- [5] Usón A.A., López-Sabirón A.M., Ferreira G., Sastresa E.L. 2013. Uses of Alternative Fuels and Raw Materials in the Cement industry as Sustainable Waste Management Options. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 23: 242-260.
- [6] Rocca S., Zomeren A., Costa G., Dijkstra J.J., Comans R.N.J., Lombardi F. 2012. Characterisation of Major Component Leaching and Buffering Capacity of RDF Incineration and Gasification Bottom Ash in Relation to Reuse or Disposal Scenarios. Waste Management, 32: 759-768.

- [7] Vekemans O., Chaouki J. 2016. Municipal Solid Waste Cofiring in Coal Power Plants: Combustion Performance. *Developments in Combustion Technology*. Chapter 5, INTECH Publishing, 117-142.
- [8] Chang N., Chang Y., Chen W.C. 1997. Evaluation of Heat Value and Its Prediction for Refuse-Derived Fuel. *The Science of the Total Environment*, 197: 139-148.
- [9] Velis C., Wagland S., Longhurst P., Robson B., Sinfield K., Wise S., Pollard S. 2012. Solid Recovered Fuel: Influence of Waste Stream Composition and Processing on Chlorine Content and Fuel Quality. *Environmental Science & Technology*, 46: 1923-1931.
- [10] Marsh R., Griffiths A.J., Williams K.P., Wilcox S.J. 2007. Physical and Thermal Properties of Extruded Refuse Derived Fuel. *Fuel Processing Technology*, 88: 701-706.
- [11] Krüger B., Mrotzek A., Wirtz S. 2014. Separation of Harmful Impurities from Refuse Derived Fuels (RDF) by a Fluidized Bed. *Waste Management*, 34: 390-401.
- [12] Ollila H.J., Moilanen A., Tiainen M.S., Laitinen R.S. 2006. SEM-EDS Characterization of Inorganic Material in Refuse-Derived Fuels. *Fuel*, 85: 2586–2592.
- [13] Davidsson K.O., Korsgren J.G., Petterson J.B.C., Jaglid U. 2002. The Effects of Fuel Washing Techniques on Alkali Release from Biomass. *Fuel*, 81: 137-142.
- [14] Baerenthaler G., Zischka M., Haraldsson C., Obernberger, I. 2006. Determination of Major and Minor Ash-forming Elements in Solid. *Biofuels, Biomass and Bioenergy*, 30: 983-997.
- [15] Deng L., Zhang T., Che D. 2013. Effect of Water Washing on Fuel Properties, Pyrolysis and Combustion Characteristics and Ash Fusibility of Biomass. *Fuel Processing Technology*, 106: 712-720.
- [16] Jensen P.A., Frandsen F.J., Hansen J., Dam-Johansen K., Henriksen N., Horlyck S. 2004. SEM Investigation of Superheater Deposits from Biomass-Fired Boilers. *Energy & Fuels*, 18: 378-384.
- [17] Jenkins B.M., Bakker R.R., Wei J.B. 1996. On the Properties of Washed Straw. *Biomass and Bioenergy*, 10 (4): 177-200.
- [18] Hsisheng T., Chou W.Y. 1998. Thermogravimetric Studies on the Kinetics of Rice Hull Pyrolysis and the Influence of Water Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37: 3806-3811.
- [19] Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C. 1995. Influence of Mineral Matter on Biomass Pyrolysis Characteristics. *Fuel*, 74: 1812-1822.
- [20] Blasi C.D., Branca C., D'Errico G. 2000. Degradation Characteristics of Straw and Washed Straw. *Thermochimica Acta*, 364: 133-142.
- [21] Lv D., Xu M., Liu X., Zhan Z., Li Z., Yao H. 2010. Effect of Cellulose, Lignin, Alkali and Alkaline Earth Metallic Species on Biomass Pyrolysis and Gasification. *Fuel Processing Technology*, 91: 903-909.
- [22] Fang X., Jia L. 2012. Experimental Study on Ash Fusion Characteristics of Biomass. *Bioresource Technology*, 104: 769-774.
- [23] Caputo A.C., Pelagagge P.M., 2002. RDF Production Plants: I Design and Costs. *Applied Thermal Engineering*, 22: 423-437.
- [24] Bessi C., Lombardi L., Meoni R., Canovai A., Corti A. 2016. Solid Recovered Fuel: An Experiment on Classification and Potential Applications. *Waste Management*, 47: 184-194.
- [25] Efika, E.C., Onwudili, J. A., Williams, P.T., 2015. Products from the high temperature pyrolysis of rdf at slow and rapid heating rates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112: 14-22.
- [26] Miskolczi, N., Borsodi, N., Buyong, F., Angyal, A., Williams, P.T., 2011. Production of Pyrolytic Oils by Catalytic Pyrolysis of Malaysian Refuse-Derived Fuels in Continuously Stirred Batch Reactor. *Fuel Processing Technology*, 92: 925-932.
- [27] Wagland, S.T., Kilgallon, P., Coveney, R., Garg, A., Smith, R., Longhurst, P.J., Pollard, S.J.T., Simms, N., 2011. Comparison of Coal/Solid Recovered Fuel (SRF) with Coal/Refuse Derived Fuel (RDF) in a Fluidised Bed Reactor. *Waste Management*, 31: 1176-1183.
- [28] Manya, J.J., Garcia-Ceballos, F., Azuara, M., Latorre, N., Royo, C., 2015. Pyrolysis and Char Reactivity of a Poor-Quality Refuse-Derived Fuel (RDF) from Municipal Solid Waste. *Fuel Processing Technology*, 140: 276-284.
- [29] Montane, D., Abello, S., Farriol, X., Berruoco, C., 2013. Volatilization Characteristics of Solid Recovered Fuels (SRFs). *Fuel Processing Technology*, 113: 90-96.

- [30] Shi L., Yu S., Wang F., Wang J. 2012. Pyrolytic Characteristics of Rice Straw and Its Constituents Catalyzed by Internal Alkali and Alkali Earth Metals. *Fuel*, 96: 586-594.
- [31] Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. 2007. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel*, 86: 1781-1788.
- [32] McKendry P. 2002. Energy Production from Biomass (Part 1): Overview of Biomass. *Bioresource Technology*, 83: 37-46.
- [33] Rao T.R., Sharma A. 1998. Pyrolysis Rates of Biomass Materials. *Energy*, 23: 973-8.
- [34] Grammelis P., Basinas P., Malliopoulou A., Sakellariopoulos G. 2009. Pyrolysis Kinetics and Combustion Characteristics of Waste Recovered Fuels. *Fuel*, 88: 195-205.
- [35] Skreiberg A., Skreiberg Ø., Sandquist J., Sorum L. 2011. TGA and Macro-TGA Characterisation of Biomass Fuels and Fuel Mixtures. *Fuel*, 90: 2182-2197.
- [36] Lai Z., Tang X., Ma Y., Lin H. 2012. Thermogravimetric Analysis of the Thermal Decomposition of MSW in N₂, CO₂ and CO₂/N₂ Atmospheres. *Fuel Processing Technology*, 102: 18-23.
- [37] Li X.G., Lv Y., Ma B.G., Jian S.W., Tan H.B. 2011. Thermogravimetric Investigation on Co-Combustion Characteristics of Tobacco Residue and High-Ash Anthracite Coal. *Bioresource Technology*, 102: 9783-9787.
- [38] Idris S.S., Rahman N.A., Ismail K. 2012. Combustion Characteristics of Malaysian Oil Palm Biomass, Sub-Bituminous Coal and Their Respective Blends via Thermogravimetric Analysis (TGA). *Bioresource Technology*, 123: 581-591.
- [39] Jayaraman K., Gökalp I. 2015. Pyrolysis, Combustion and Gasification Characteristics of Miscanthus and Sewage Sludge. *Energy Conversion and Management*, 89: 83-91.
- [40] Qin K., Thunman H. 2015. Diversity of Chemical Composition and Combustion Reactivity of Various Biomass Fuels. *Fuel*, 147: 161-169.
- [41] Haykırı-Açma H. 2003. Combustion Characteristic of Different Biomass Materials. *Energy Conversion and Management*, 44: 155-162.