



Pamuk Atığı, Fındık Kabuğu ve Ceviz Kabuğu'nun Piroliz ve Oksidasyon Davranışlarının Kıyaslanması

Comparison of Pyrolysis and Oxidation Behaviors of Cotton Waste, Hazelnut Shell, and Walnut Shell

Arzu KANCA^{1,*}

¹ Kimya Mühendisliği, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye, *Orcid*: 0000-0001-9110-2691

Araştırma Makalesi

Gönderilme Tarihi : 04/02/2019

Kabul Tarihi : 01/04/2019

Anahtar Kelimeler

Biyokütle
Oksidasyon
Piroliz
TGA-FTIR

Özet

Türkiye, bir tarım ülkesi olması nedeniyle önemli bir biyokütle potansiyeline sahiptir. Fakat sahip olunan biyokütle kaynaklarının enerji üretmek amacıyla kullanımı yaygın değildir. Bu çalışma ile amaçlanan, enerji kaynağı olarak kullanılabilir üç tür biyokütlenin (fındık kabuğu, ceviz kabuğu ve pamuk bitkisi atıklarının) enerji değerlerinin piroliz ve oksidasyon prosesleriyle belirlenmesidir. Piroliz ve oksidasyon deneyleri öncesinde kullanılacak biyokütlenin nem, uçucu madde ve kül içerikleri proksimet analiz ile, karbon ve kükürt içerikleri ise C-S analizörü kullanılarak belirlenmiştir. Biyokütlenin ısı değerlerini belirlerken bomb kalorimetre cihazı kullanılmıştır. Piroliz ve oksidasyon deneyleri ise laboratuvar ölçeği temsil etmesi sebebiyle TGA analizörü ile takip edilmiştir. Piroliz prosesi azot gazı akışında ısıtma ile sağlanırken, oksidasyon prosesi için kuru hava kullanılmıştır. Oluşacak gazların analizini yapabilmek için FTIR entegreli bir TGA deney sistemi tercih edilmiştir. Bu sayede hem biyokütlenin termal davranışları hem de farklı iki proses esnasında açığa çıkan gazların analizi mümkün olmuştur. Sonuç olarak, bu çalışma ile Türkiye'nin üç önemli biyokütle kaynağının enerji potansiyeli, termal davranışları ve neden oldukları emisyon gazları belirlenmiş olacaktır.

Research Paper

Received Date : 04/02/2019

Accepted Date : 01/04/2019

Keywords

Biomass
Oxidation
Pyrolysis
TGA-FTIR

Abstract

Since Turkey is an agricultural country, it has important biomass potential. However, it is not common the utilization of biomass resources for the energy production. This study aims to determine the energy potential of three types of biomasses which are walnut shell, hazelnut shell and cotton waste by using the pyrolysis and combustion processes. Before the pyrolysis and oxidation experiments, volatile matter, moisture, and ash composition of biomasses were determined by proximate analysis, while C-S analyser was used to define their carbon and sulfur compositions. Since thermal gravimetric analysis (TGA) represents the lab-scale, semi-batch pyrolysis and oxidation experiments were followed by TGA. Pyrolysis experiments were conducted under N₂ flow, while dry air was used for the oxidation experiments. In order to analyze the gaseous products, Fourier Transform Infrared Spectroscopy combined TGA system was selected. Thus, both thermal behavior of biomasses and analysis of gases released during two different processes have been possible. As a consequence, the findings provide the fundamental information on the energy potentials of three important biomass resources of Turkey, their thermal behaviors under pyrolysis and oxidation conditions, and their emission gases during the processes.

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): akanca@atauni.edu.tr



1. Giriş

Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynağı tüketimi %7,5 olarak rapor edilmiştir. Bu oranın ise %67,4'ünü biyokütle ve hayvansal atıklar oluşturmaktadır [1-3]. 2013 yılı dünya enerji raporuna göre Türkiye 32 milyon ton petrole eşdeğer (Mtoe) biyokütle potansiyeline sahiptir ve bu potansiyelin 17 milyon ton petrol eşdeğeri biyokütle, enerji ihtiyaçları için kullanılmaktadır. Bu, %50'yi aşkın kullanım oranı Türkiye'de biyokütle kullanımının önemini açıkça gözler önüne sermektedir [4]. Biyokütle kaynaklarının bir tarım ülkesi olan Türkiye'de bolca bulunması, bu kaynakların ucuzluğu ve onların sürdürülebilirlik özellikleri, enerji üretimi amacıyla biyokütle kullanımını oldukça çekici hale getirmektedir. Bir diğer önemli üstünlükleri ise biyokütlelerin büyük çoğunluğunun SO₂ ve NO_x emisyonlarına neden olacak içeriğe sahip olmayışlarıdır. İlaveten, onların yanma sırasında açığa çıkardıkları CO₂ gazının, onların yaşamları boyunca yaptıkları fotosentez ile nötrlendiğini ve bu sebeple atmosferdeki CO₂ konsantrasyonunda bir artışa neden olmadıkları kabul edilebilir [5-8]. Biyokütlelerin sınıflandırılmasına yönelik yapılan bir çalışmada Voivontas ve grubu, biyokütle kaynaklarını dört grupta sınıflandırmaktadır. Bu gruplar; kereste endüstrisi tarafından üretilen odun temelli kaynaklar, tarımsal endüstriler ve çiftlikler tarafından üretilen bitkisel ve hayvansal atıklar ve evsel atıklardır [9].

Bahsedilen atıklar içerisinde Türkiye'de bitkisel atıklar kategorisi altında sunulabilecek en önemli kaynak fındık ve ceviz kabuğudur. Fındık kabuğu, yaklaşık 3,5 x 10⁵ ton yıllık üretim miktarı ile Türkiye'de potansiyel önemi olan bir biyokütle kaynağıdır. Fındık kabuklarının alternatif kullanımları yoktur ve büyük depolama hacimleri nedeniyle sürekli biriken katı atık durumundadırlar. Oysa fındık kabuğunun 19,2 MJ/kg olan ısı değeri saatte 1,9 x 10⁶ kW enerjiye karşılık gelmektedir. Bu durum fındık kabuğunun bir enerji kaynağı olarak kullanılabilirliğinin açık bir göstergesidir [10, 11]. Türkiye için bir başka önemli tarım atığı olan ceviz kabuğunun sahip olduğu ısı değeri 13,8-18,4 MJ/kg olarak literatürde rapor edilmiştir. Ceviz kabuğunun fındık kabuğuna benzer şekilde evsel ısınmalar amacıyla yakılması dışında başka bir kullanım alanı yoktur [12, 13]. Fındık ve ceviz kabuğuna ilaveten bir diğer önemli biyokütle atığı ise pamuk bitkisi sayılabilir. Pamuk, tekstil endüstrisinde kullanılan en önemli tarımsal ürün olup, Türkiye dünyadaki toplam pamuk üretiminin yaklaşık %3'ünü karşılamaktadır [14, 15]. Pamuğun Türkiye'de yer alan tarımsal atıklar içerisinde en büyük ölçekli atıklardan biri sayılmasına rağmen, pamuk atıklarının bir enerji kaynağı olarak kullanımı son derece kısıtlıdır. Oysa pamuk sapı ve pamuk kozası içerdikleri

yüksek selüloz içeriğinden dolayı yüksek bir enerji potansiyeline sahiptir [16, 17]. Sonuç olarak enerji potansiyeli açısından düşünüldüğünde hem pamuk atıkları hem de fındık ve ceviz kabuklarının piroliz ve oksidasyon şartlarında termal bozunma davranışlarının incelenmesi oldukça önemlidir.

Termal gravimetrik analiz, yakıtların termokimyasal reaktivitesini takip etmek için geleneksel bir yöntemdir. Ayrıca, Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisinin TGA ile kombinasyonu, termokimyasal dönüşüm sırasında gaz fazındaki ürünlerin analizini mümkün kılar. TGA-FTIR, biyokütle içerisinde bulunan ve termal süreçte ayrılan fonksiyonel grupların tespiti için kullanılabilir. TGA-FTIR tarafından inert ve hava atmosferleri altında test edilen termal ayrışma, sırasıyla piroliz ve yanma teknolojilerinin temel olarak anlaşılmasını sağlar. Zaman ve sıcaklığa dayalı TGA bulguları aynı zamanda ayrışma kinetiğini belirlemek için de kullanılmaktadır [18-24]. Piroliz, biyokütleyi katı (kok), sıvı (biyo-yag) ve yüksek sıcaklıklarda bulunan gazlara dönüştürmek için oksijenin yokluğunda gerçekleşen bir termal ayrışma işlemidir. Biyokütlenin termal ayrışması, sıcaklık artışına göre hemiselüloz, selüloz ve lignin yıkımı düzeninde gerçekleşir. Uçucuların uzaklaştırılmasından sonra kalan kısım kok ve külden oluşurken, kül biyokütlenin tamamen yandıktan sonra kalan kısmıdır [25-27]. Biyokütlenin pirolizi için temelde üç aşama vardır. İlk aşama, piroliz öncesi olup 120-200°C arasında nispeten düşük bir kütle kaybı ile gerçekleşir. Bu aşamada, bağ kırılmaları, serbest radikallerin ortaya çıkışı ve su, CO ve CO₂ çıkışıyla birlikte karbonil grupların oluşumu gibi yapıda değişiklikler olur. İkinci aşama, başlangıçta beslenen biyokütleden önemli bir ağırlık kaybı eşliğinde katı ayrışmanın meydana geldiği ana piroliz işlemidir. Son aşama, C-H ve C-O bağlarının daha fazla bölünmesinden kaynaklanan sürekli gaz çıkışıdır. Oksidasyon (yanma) ise, biyokütle dönüşümü için en yaygın kullanılan prosestir ve biyoenerji üretimine %97'nin üzerinde katkıda bulunmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde biyokütlenin günlük yaşamda ısıtma ve pişirme gibi işlerde kullanımı yaygındır [28]. Yüksek nem içeriği biyokütleler için en önemli dezavantajlardan biridir ve yanma esnasında açığa çıkan enerjinin bir kısmı endotermik olan suyun buharlaşması için kullanılacaktır.

Türkiye'de biyokütle kullanımına yönelik sunulan bu kısa özet çerçevesinde bu çalışmada gerçekleştirilmesi planlanan, Türkiye için önemli biyokütle kaynağı olan pamuk bitkisi, fındık kabuğu ve ceviz kabuğu atıkları için bir enerji profili oluşturmaktır. Ayrıca pamuk atıklarının, kullanımı nispeten daha yaygın olan fındık ve ceviz kabuğu gibi biyokütle kaynakları ile kıyaslanabilirliklerini ortaya koyarak endüstriyel uygulamalar için veri toplamak bu çalışmanın en önemli öğrenim çıktısı olacaktır.

2. Materyal ve Metot

Hasat sonrası pamuk bitkisinin kalan kısımları pamuk sapları, yaprakları ve kabukları pamuk atığı (PA) olarak tanımlanmış ve Adıyaman yöresinden gelmiştir. Ceviz kabuğu (CK) ve fındık kabuğu (FK) numuneleri ise tüketim amacıyla yaklaşık 5 kg satın alınan kabuklu yemişlerden temin edilmiştir. Atıklar ve kabuklar kırılıp öğütülerek $>100\mu\text{m}$ partikül boyutunda numuneler hazırlanmıştır. Tüm numuneler açık havada tutulduğundan, havada kurutulmuş olarak (air dried) temel alınmıştır. Proksimet analiz ile kül, nem, sabit karbon, uçucu madde analizi; Eltra markalı karbon ve kükürt analizörü ile de numunelerin C ve S bileşimleri belirlenmiştir. Numunelerin ısıl değerleri için IKA-C200 markalı bomb kalorimetre cihazı kullanılmıştır.

Pamuk atığı (PA), Ceviz kabuğu (CK) ve fındık kabuğu (FK) numunelerinin piroliz ve oksidasyon (yanma) davranışları Perkin Elmer spectrum two TGA analizörü ile test edilmiştir. TGA analizleri $20^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında $30^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve piroliz için $60\text{ cc}/\text{dk}$ N_2 gazı akış hızında gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon deneyleri ise aynı ısıtma hızı ve sıcaklık aralığında ve $100\text{ cc}/\text{dk}$ hava akışında yapılmıştır. Termal analizlerin sonuçları aynı zamanda proksimet analiz sonuçlarını desteklemek için de kullanılmıştır. Katı numunede meydana gelen sıcaklığa bağlı kütle değişiminin ve proses sırasında açığa çıkan gazların eş zamanlı analizini gerçekleştirmek için TGA sistemine kombine edilmiş Perkin Elmer STA 8000 FTIR spektrometresi kullanılmıştır. Metan (CH_4), karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO_2), kükürt dioksit (SO_2) ve hidrojen sülfür (H_2S) proses esnasında takip edilecek gazlar olarak belirlenmiştir. Laboratuvar ölçeğinde analiz

yapmayı mümkün kılan bu sistem Bayburt Üniversitesi merkez laboratuvarından hizmet alımı ile gerçekleştirilmiş, çıkan gazların analizi ise 30°C başlangıç sıcaklığı olmak üzere 50°C sıcaklık aralığında 930°C maksimum sıcaklığa kadar mümkün olmuştur. Bu sistem ile CH_4 , CO_2 , CO , H_2S ve SO_2 gazlarının kalitatif analizi hem piroliz hem de oksidasyon şartlarında ve değişen sıcaklıklara bağlı olarak takip edilmiştir. Bu gazların maksimum absorpsiyon değerleri sıcaklığa karşı grafik edilmiştir. Bu gazlara ait spesifik IR bantları CH_4 için $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$, CO için $\sim 2200\text{ cm}^{-1}$, CO_2 için $\sim 2300\text{ cm}^{-1}$, H_2S için $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ ve SO_2 için $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ olarak tanımlanmıştır [29, 30].

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Proksimet (Yaklaşık) Analiz

Yaklaşık analiz olarak bilinen bu analiz yöntemine göre üç farklı biyokütle türü için nem, uçucu madde, kül tayini yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur. Örneklerin sabit karbon içeriği ise toplam bileşimin 100'den çıkarılması ile hesaplanmıştır. Tablo 1'de sunulan verilere göre, pamuk atığının nem ve uçucu madde bileşeni ceviz ve fındık kabuğundan daha düşükken, kül ve sabit karbon bileşimi daha yüksektir. Ceviz kabuğu için kül içeriğinin en düşük ($\%0,56$) olması buna karşın en yüksek uçucu bileşimine sahip olması piroliz ve yanma işlemlerinden sonra kalan katı atık miktarının minimum olduğunun göstergesidir.

Kabuklu biyokütellerin nem ve uçucu madde içerikleri birbirlerine yakın, pamuk atığının nem ve uçucu madde bileşimi kabuklu biyokütellerden farklı görünmektedir.

Tablo 1. Proksimet analiz sonuçları.

Proksimet Analiz			
	Pamuk atığı (PA)	Ceviz kabuğu (CK)	Fındık kabuğu (FK)
Nem (%)	6,48	9,76	10,09
Uçucu madde (%)	69,56	83,06	78,28
Kül (%)	5,93	0,56	1,16
Sabit karbon (%)	18,03	6,62	10,47

3.2. Elementel Analiz

Bu analiz için ELTRA markalı C&S analizörü kullanılmış, biyokütellerin C ve S bileşimleri Tablo 2'de sunulmuştur. Tabloya göre, her üç biyokütlenin C bileşimi $\%38$ 'in üzerinde ve birbirine yakındır. Öte yandan S içeriği en fazla olan biyokütle $\%0,25$ ile pamuk atığıdır. Kabuklu biyokütellerin S içeriği ise neredeyse aynı değerde olup, $\%0,020$ civarındadır.

Tablo 2. Biyokütellerin C ve S kompozisyonu.

	PA	CK	FK
C (%)	40,64	38,13	38,48
S (%)	0,25	0,020	0,022

3.3. Isıl Değer Tayini

PA, CK ve FK numunelerinin ısıl değerlerini belirlemek için IKA bomb kalorimetre cihazı kullanılmış,

analiz sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. Tabloya göre ısı değeri en fazla olan biyokütle 4386 kcal/kg ile fındık kabuğudur. Fındık kabuğunu 4268,9 kcal/kg ile ceviz kabuğu ve 3744,5 kcal/kg ile pamuk atığı takip etmektedir.

Tablo 3. Biyokütlelerin ısı değerleri.

Isıl değer (kcal/kg)	PA	CK	FK
	3744,5	4268,9	4386,0

Genel özellikleri üç ana başlıkla özetlenen biyokütlelerin piroliz ve yanma testleri yarı kesikli reaktör sistemini temsil etmesi nedeniyle FTIR entegreli TGA sisteminde gerçekleştirilmiştir. Takip eden bölümde piroliz ve yanma deneyleri sonuçları termal bozunma davranışları ve gaz emisyonu açısından tartışılacaktır.

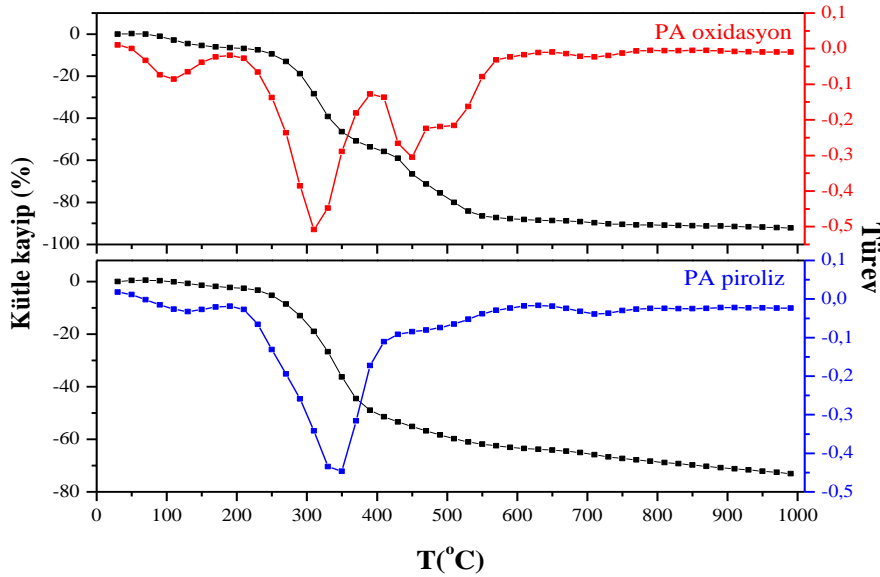
3.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

3.4.1. Pamuk Atığı Pirolizi ve Oksidasyonu

Pamuk atığının piroliz ve oksidasyon sırasında elde edilen termogram ve bu termogramlara ait diferansiyel (türev) verileri Şekil 1'de sunulmaktadır. Şekil 1'de siyah eğriler termogramları gösterirken kırmızı ve mavi eğriler, sırasıyla oksidasyon ve piroliz davranışlarının türevlerini

temsil etmektedir [31]. Bu gösterim diğer iki numune için de aynı şekilde kullanılmıştır. Termal bozunmaya ait sıcaklık piklerini, türev eğrilerini kullanarak belirlemek mümkündür. Bu durumda, pamuk atığı için maksimum bozunma sıcaklığı inert ortamda yaklaşık 350°C iken hava ortamında yaklaşık 320°C olarak görünmektedir. Her iki termogramda 100°C'de gözlenen ilk pik oluşumu pamuk atığının nem kaybını temsil etmektedir. 300°C civarında başlayan ikinci pik oluşumu ise pamuk atığı uçucularının termal bozunmasını göstermektedir. Bu bozunma piroliz kuşullarında tek aşamalı iken, oksidasyon koşullarında yaklaşık 450°C'de elde edilen ikinci pik, oksidasyon sırasında 2 farklı bozunma süreci olduğunu ortaya koymaktadır [31].

Ligno-selülozik malzemelerin pirolizi üç aşamaya ayrılabilir. İlk aşama (I) su içeriği ve ekstraktlar nedeniyle meydana gelen ağırlık kaybını temsil eder. İkinci aşama (II) ise 200°C ve 500°C arasındaki hızlı termal ayrışma olup selüloz, hemiselüloz ve ligninin bir kısmının pirolizine karşılık gelir. Ligninin pirolizi ise esas olarak 400°C üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir [18, 21, 32, 33]. Bu bilgiden yola çıkarak ligninin piroliz esnasında bozunmadığını fakat oksidasyon ortamında yandığını söylemek mümkündür.



Şekil 1. Piroliz ve oksidasyon koşullarında pamuk atığı (PA) TGA termogramı ve türevi.

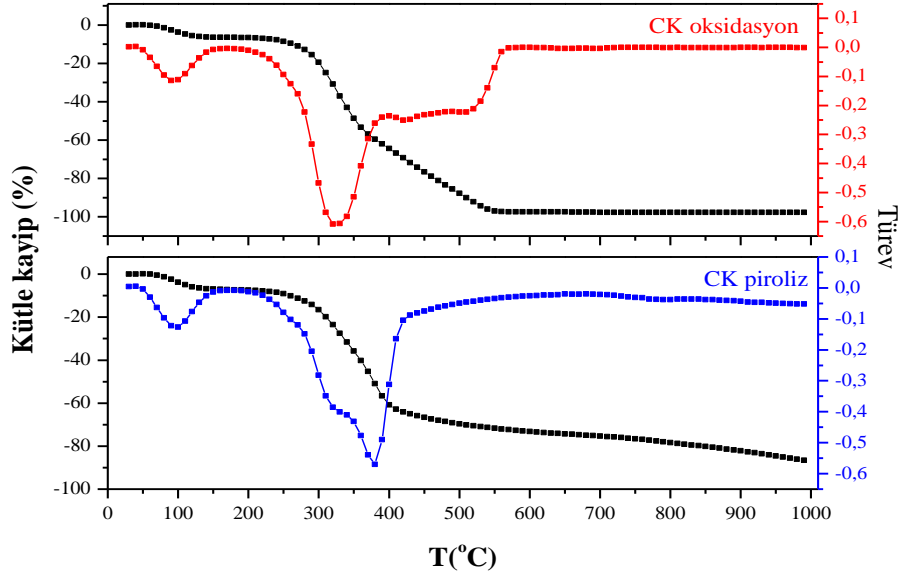
3.4.2. Ceviz Kabuğu Pirolizi ve Oksidasyonu

Ceviz kabuğu (CK) için yapılan piroliz ve yanma deneyleri sonuçları Şekil 2'de verilmektedir. Her iki termogramda 100°C'de gözlenen ilk pik oluşumu PA için olduğu gibi CK için de nem kaybını temsil etmektedir. PA'dan farklı olarak maksimum kütle kaybı piroliz

ortamında 380°C civarında gözlenmektedir. Bu durum CK

uçucularının termal bozunmasının daha yüksek sıcaklıklar gerektirdiğini göstermektedir. Yanma deneyinde ise maksimum kütle kaybının ardından gözlenen platoyu ikinci bir pik oluşumu olarak yorumlamak doğru olmayabilir. Yanma süreci CK için ~320°C'de başlamış ve

~520°C'de tamamlanmış olarak görünmektedir.

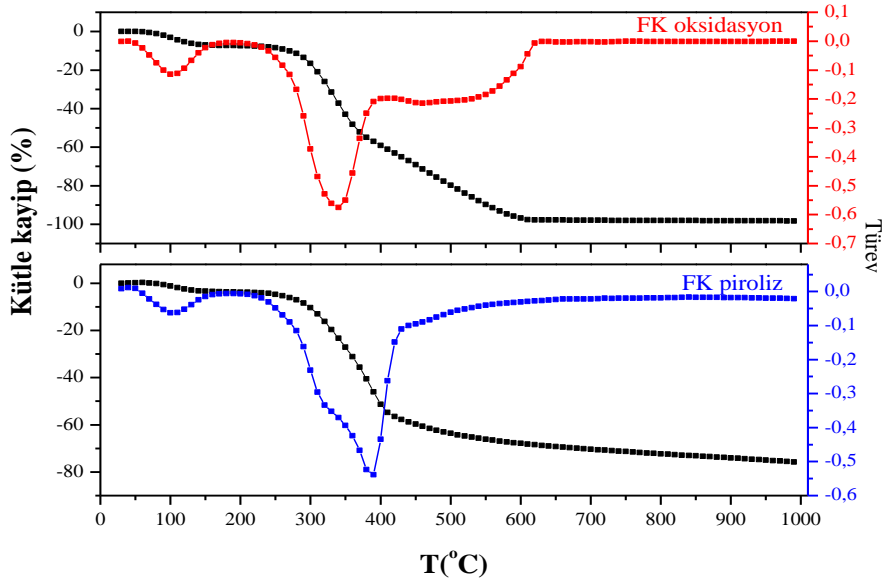


Şekil 2. Piroliz ve oksidasyon koşullarında ceviz kabuğu (CK) TGA termogramı ve türevi.

3.4.3. Fındık Kabuğu Pirolizi ve Oksidasyonu

Şekil 3'de fındık kabuğu (FK) için yapılan piroliz ve yanma deneyleri sonuçları gösterilmektedir. Her iki termogramda 100°C'de gözlenen ilk pik oluşumu nem kaybını temsil ederken maksimum kütle kaybı piroliz

ortamında 400°C civarında gözlenmektedir. Bu durum FK uçucularının termal bozunmasının CK uçucularının bozunmasına benzediği şeklinde yorumlanabilir. Yanma deneyinde ise maksimum kütle kaybının ardından gözlenen pik oldukça geniş olup, yanma sürecinin ~620°C'de tamamlanmasıyla son bulmaktadır.



Şekil 3. Piroliz ve oksidasyon koşullarında fındık kabuğu (FK) TGA termogramı ve türevi.

Yanma ve piroliz deney sonuçları, kullanılan üç tür biyokütle için mukayese edildiğinde pamuk atığının termal davranışlarının ceviz ve fındık kabuklarının termal bozunma davranışlarından oldukça farklı olduğu

görülmektedir. Maksimum kütle kaybı ve pik oluşum sıcaklıkları Tablo 4'te her üç yakıt için piroliz ve yanma koşullarında özetlenmiştir. Bu üç biyokütlenin piroliz davranışları Şekil 4'te ve oksidasyon davranışları ise Şekil

5'te gösterilmiştir. Pamuk atığı, ceviz ve fındık kabuğu yakıtlarının mukayeselerini mümkün kılan Tablo 4, Şekil 4 ve Şekil 5'te sunulan sonuçları maddeler halinde özetlersek;

i. PA, CK ve FK'nun piroliz deneyleri sonucunda kaybolan kütleleri bu üç biyokütlenin uçucu madde bileşimlerinin (%73-%76,5) birbirine çok yakın olduğunu göstermektedir.

ii. Oksidasyon deneyleri sonucu elde edilen maksimum kütle kaybı değerleri ise kül içeriği en fazla olan biyokütlenin pamuk atığı olduğunun göstergesidir. CK ve FK'nın kül içeriği neredeyse aynıdır.

iii. Pamuk atığı için kaydedilen en düşük piroliz sıcaklığı 350°C, PA'nın en büyük uçucu reaktivitesini göstermektedir.

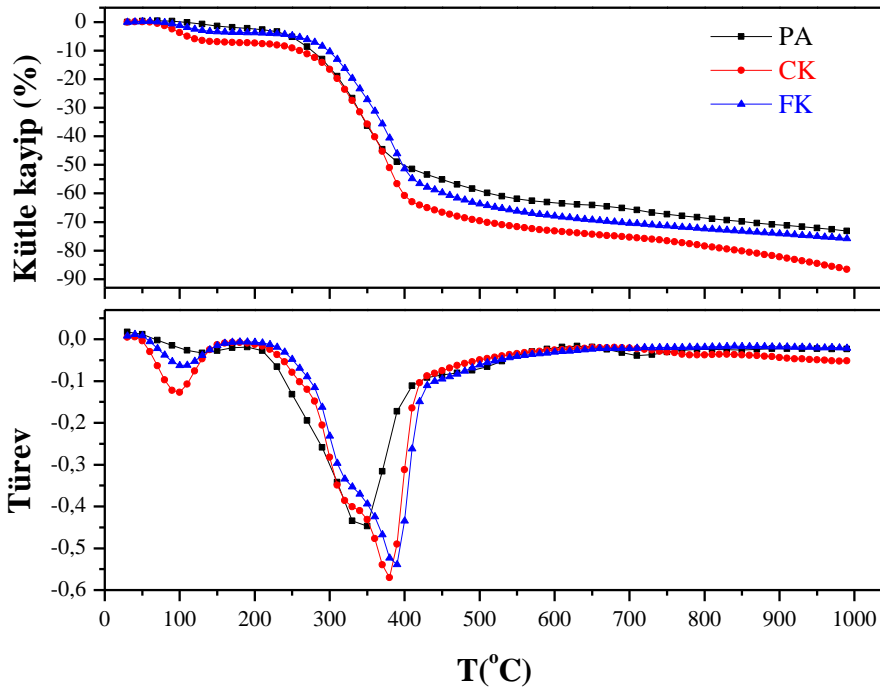
iv. Maksimum kütle kaybı sıcaklığı ~300°C olan PA'nın yine en yüksek yanma performansına sahip olduğu söylenebilir.

v. Pamuk atığı ve ceviz ve fındık kabuklarının kimyasal bileşenleri farklıdır.

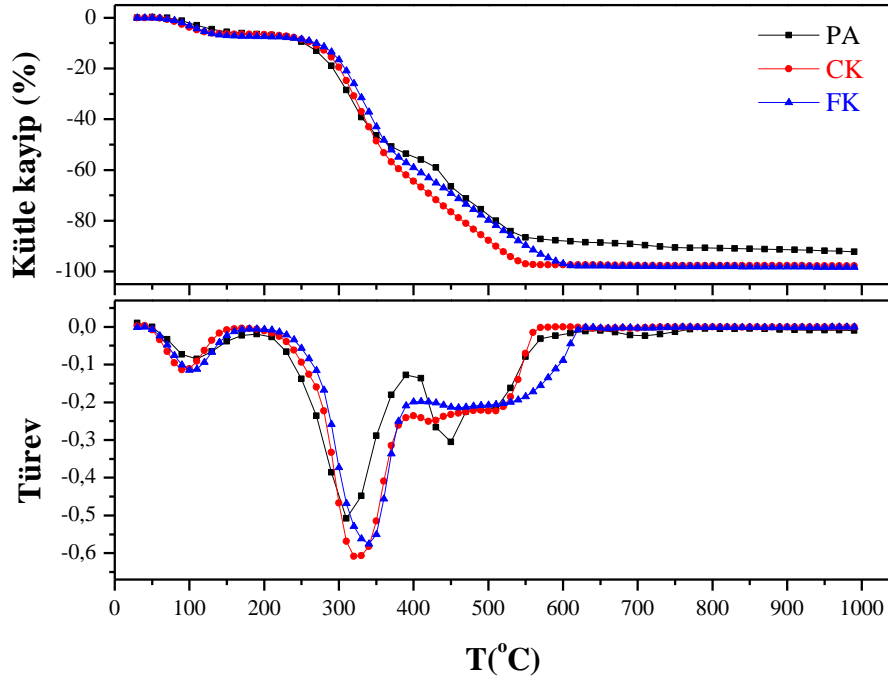
vi. Yüksek kül içeriği pamuk atığı içerisindeki inorganik bileşiminin nispeten daha fazla olduğunun göstergesi olup, bu durum inorganik bileşenlerin yanma ve piroliz süreçlerinde katalitik etkilerini akla getirmektedir.

Tablo 4. PA, CK ve FK'nın Piroliz ve oksidasyon davranışları.

Yakıt	Piroliz Max. kütle kaybı (%)	Piroliz T_{pik} (°C)	Oksidasyon Max. kütle kaybı (%)	Oksidasyon T_{pik} (°C)
PA	73,1	350,0	92,2	312,2
CK	76,5	729,5	97,3	618,8
FK	74,1	751,3	97,2	648,6



Şekil 4. PA, CK ve FK'nın piroliz koşullarında TGA termogramı ve türevleri.



Şekil 5. PA, CK ve FK'nın oksidasyon koşullarında TGA termogramı ve türevleri.

3.5. FTIR

Bölüm 3'te anlatıldığı gibi CH_4 , CO_2 , CO , H_2S ve SO_2 gazlarının kalitatif analizi hem piroliz hem de oksidasyon şartlarında ve değişen sıcaklıklara bağlı olarak takip edilmiştir. Bu gazların Infrared bölgesinde verdiği maksimum absorptans değerleri sıcaklığa karşı grafik edilmiştir. Bu gazlara ait spesifik IR bantları CH_4 için $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$, CO için $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$, CO_2 için $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$, olarak tanımlanmıştır [29, 30, 34]. Ayrıca kükürt içeren H_2S ve SO_2 için absorptans değerleri sırasıyla $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ dir [29]. Bu bölümde ise her bir gaz türünün emisyonu üç yakıtımız için birlikte sunulacaktır. Pamuk atığına ait gaz emisyon davranışları bir başka çalışmada farklı bir konu için de sunulmuştur [31].

3.5.1. Piroliz ve Oksidasyon Sırasında Metan Emisyonu

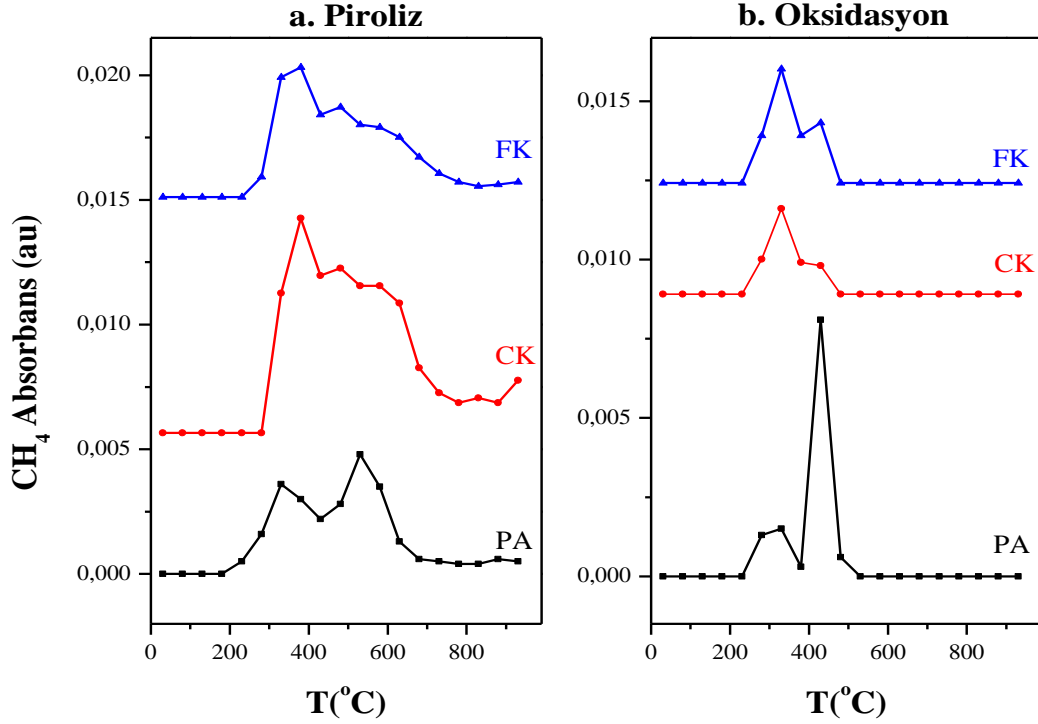
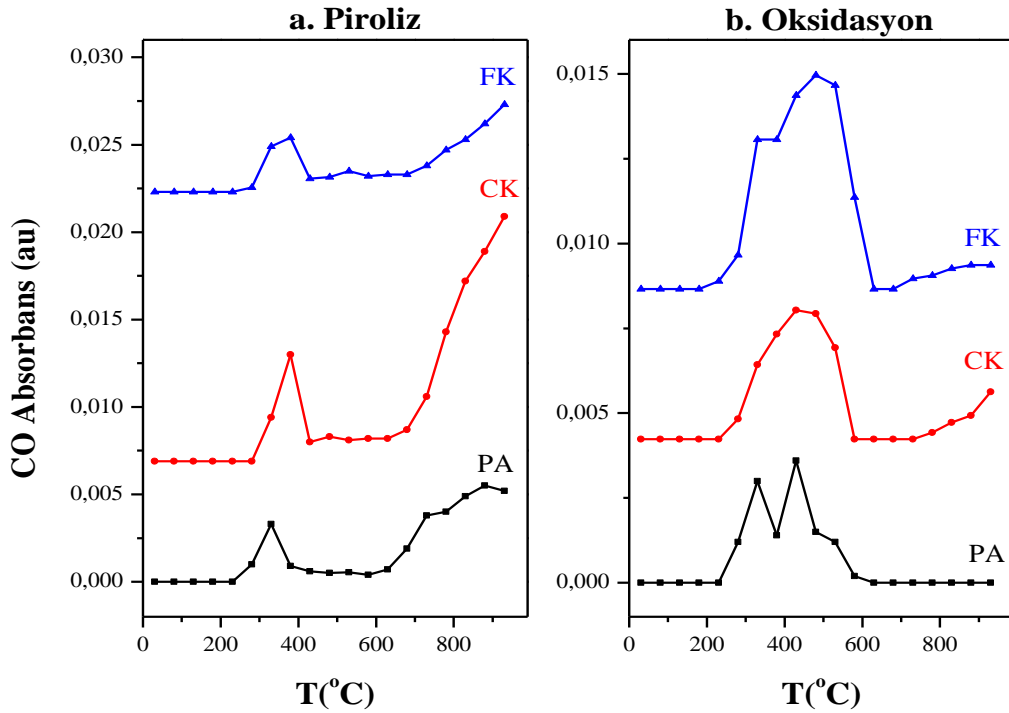
CH_4 oluşumu piroliz koşullarında PA için 200°C 'de, CK ve FK için yaklaşık 240°C 'de başlamaktadır. Şekil 6a'da görüldüğü gibi CH_4 yoğunluğunun maksimum olduğu sıcaklık, kabuklar için 400°C iken PA için 550°C 'dir. CH_4 oluşumu oksidasyon koşullarında Şekil 6b'de gösterilmektedir. Şekil 6a'ya göre, PA için piroliz koşullarında CH_4 oluşumu 200°C - 700°C 'de aralıktadır. CK ve FK için ise CH_4 oluşumu 200°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda başlarken $\sim 400^\circ\text{C}$ 'de maksimuma ulaşmakta ve 700°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda

tamamlanmaktadır.

Şekil 6b'den de görüleceği üzere O_2 varlığı düşük sıcaklıkta CH_4 oluşumunu önemli ölçüde etkilemezken, yüksek sıcaklıkta O_2 varlığı CH_4 oksidasyonuna sebep olacaktır. Bu durum yüksek sıcaklıklarda CO_2 oluşumunu arttıracaktır. Her üç biyokütle içinde oksidasyon koşullarında $\sim 220^\circ\text{C}$ 'de başlayan CH_4 oluşumu $\sim 500^\circ\text{C}$ 'de tamamlanmaktadır. Kabuklu biyokütlerde CH_4 oluşumu için maksimum sıcaklık $\sim 350^\circ\text{C}$ iken kabuklulardan farklı olarak PA için CH_4 oluşumunun maksimum olduğu sıcaklık $\sim 450^\circ\text{C}$ 'dir.

3.5.2. Piroliz ve Oksidasyon Sırasında CO Emisyonu

CO oluşumunun sıcaklıkla değişimi her üç biyokütle için Şekil 7a'da piroliz ve Şekil 7b'de oksidasyon koşullarında gösterilmektedir. Piroliz koşullarında (Şekil 7a) gözlenen ilk pik oluşumu yaklaşık $\sim 300^\circ\text{C}$ 'dir. Bu pik biyokütle uçucularının CO oluşumuyla sonuçlanan ilk termal bozunma bölgesi olarak yorumlanabilir. CO oluşumu piroliz koşullarında $\sim 600^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda tekrar başlıyor ve çalışma sıcaklık aralığında oluşum tamamlanmıyor. Oksidasyon açısından bakıldığında ise Şekil 7b'den de görüleceği gibi 220 - 600°C sıcaklık aralığında CO oluşumu tamamlanmaktadır. $\sim 600^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıklar ise yine kısmi oksidasyonun yerini tam yanmaya bıraktığı sıcaklıklar olarak düşünülebilir.

Şekil 6. CH₄ oluşumu a. Piroliz, b. Oksidasyon.

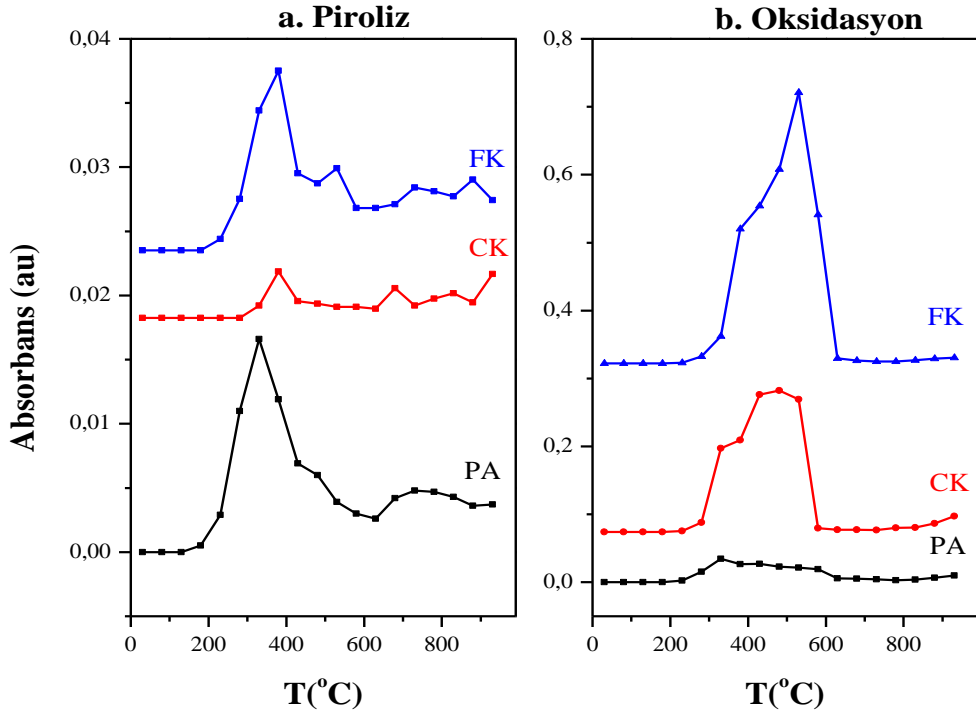
Şekil 7. CO oluşumu a. Piroliz, b. Oksidasyon.

3.5.3. Piroliz ve Oksidasyon Sırasında CO₂ Emisyonu

Temelde bir yanma ürünü olarak düşünülen CO₂, piroliz koşullarında termal bozunma ürünü olarak oluşmaktadır. Şekil 8a'da piroliz koşullarında CO₂ oluşumu PA ve FK için ~200°C'de ve CK için ~280°C'de başlamaktadır. CO₂ için maksimum absorbans değerleri ise

PA için ~300°C, FK ve CK için ~350°C'dir. CK için elde edilen CO₂ oluşumu diğer biyokütle numunelerine göre zayıf görünmektedir. Pirolize ilaveten oksidasyon davranışlarına bakıldığında, Şekil 8b CO₂ oluşum piklerinin PA için oldukça zayıf olmakla birlikte 250-620°C sıcaklık aralığında tamamlandığını göstermektedir. ~300-600°C sıcaklık aralığında ise kabuklu biyoküteller için CO₂ oluşumu gözlenmekte ve ~450°C'de CO₂

oluşumu maksimuma ulaşmaktadır.

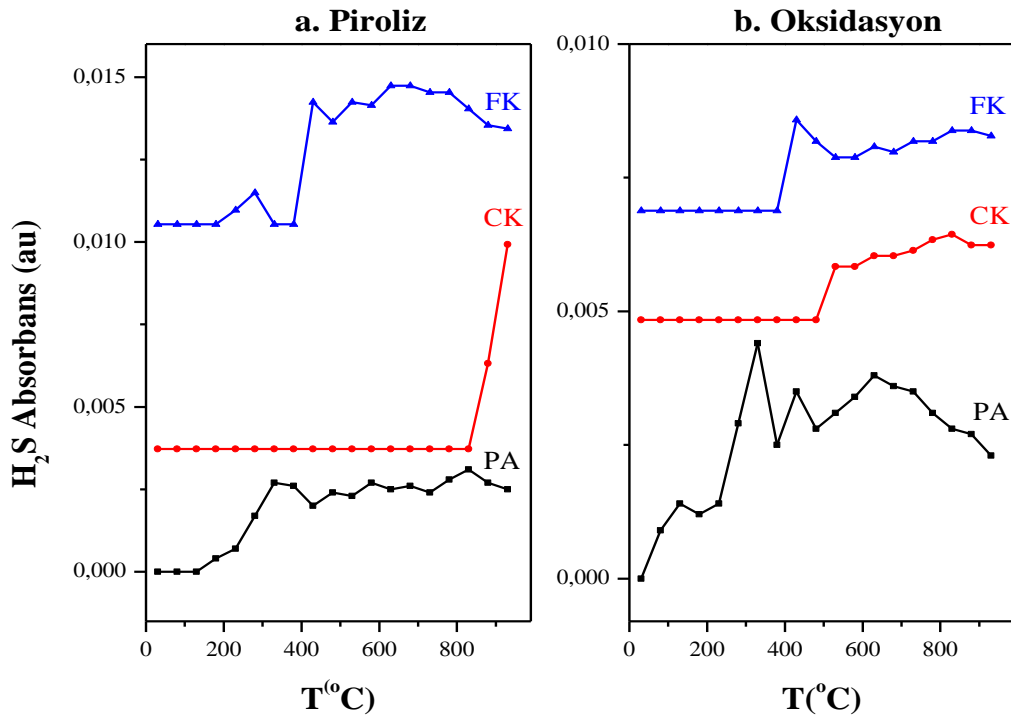


Şekil 8. CO₂ oluşumu a. Piroliz, b. Oksidasyon.

3.5.4. Piroliz ve Oksidasyon Sırasında H₂S Emisyonu

Çalışmamızın bu kısmında, biyokütlelerin yakıt olarak kullanımının en önemli faydalarından biri olarak

değerlendirilen kükürt emisyonu azalması H₂S ve SO₂ gazlarının piroliz ve oksidasyon sırasında oluşum profilleriyle takip edilmeye çalışılmıştır. Şekil 9'da H₂S oluşumu piroliz (Şekil 9a) ve oksidasyon (Şekil 9b) prosesleri için sunulmaktadır.



Şekil 9. H₂S oluşumu a. Piroliz, b. Oksidasyon.

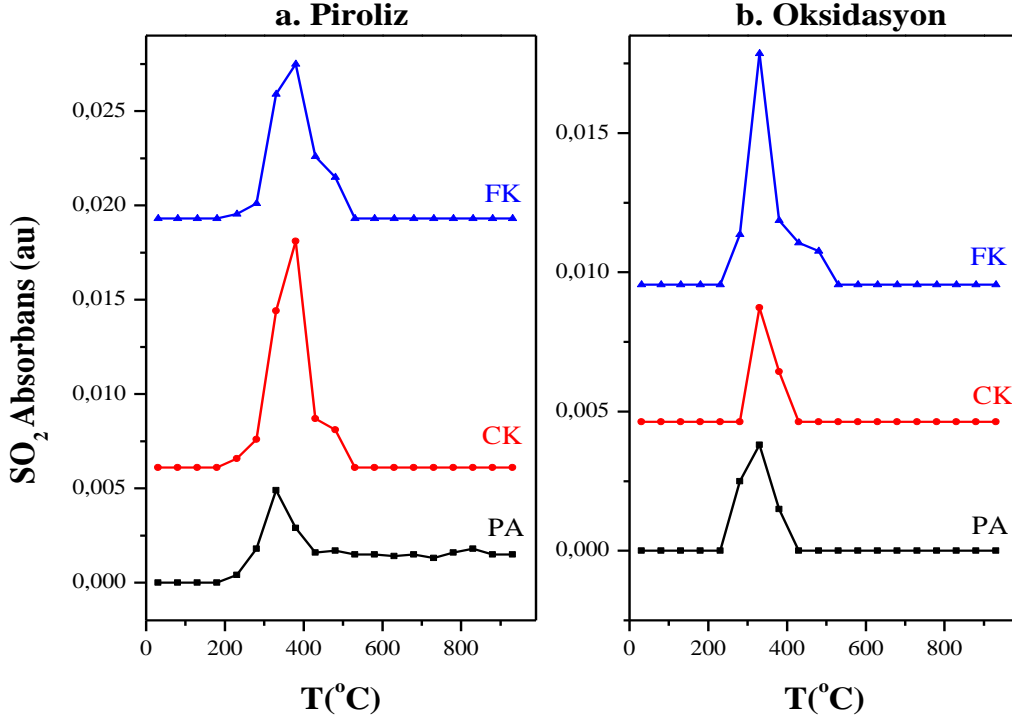
Biyokütleler H₂S oluşum sıcaklıkları açısından kıyaslandığında piroliz koşullarında ve CK için ~800°C sıcaklığa kadar H₂S oluşumu gözlenmemektedir. Şekil 9a'da H₂S oluşumu başlangıç sıcaklığı PA için < 200°C'de ve FK için ~200°C olarak gözlenmektedir. Maksimum H₂S oluşum sıcaklıkları ise PA için ~300°C ve FK için ~400°C gibi görünmektedir. Oksidasyon sırasında oluşan H₂S ise Şekil 9b'de gösterildiği gibi PA için en geniş sıcaklık aralığında gözlenmektedir. FK için H₂S oluşumu ~400°C,

CK için ~500°C'de başlamaktadır.

Çalışma sıcaklığında H₂S oluşumunun tamamlanmadığı her üç biyokütle içinde ortak bir sonuçtur.

3.5.5. Piroliz ve Oksidasyon Sırasında SO₂ Emisyonu

Piroliz ve oksidasyon koşullarında SO₂ oluşumu sırasıyla Şekil 10a'da ve Şekil 10b'de gösterilmektedir.



Şekil 10. SO₂ oluşumu a. Piroliz, b. Oksidasyon.

Şekil 10a'ya göre kabuklu biyokütleler SO₂ emisyonu açısından benzer davranışlar göstermiştir. PA için SO₂ oluşumu ise ~200°C başlayıp, ~450°C'de pik yapıp çalışma sıcaklık aralığında neredeyse sabit yoğunlukla devam etmektedir. Diğer iki biyokütle için SO₂ oluşumu ~500°C'de tamamlanmış görünmektedir. Oksidasyon sırasında SO₂ oluşumunu gösteren Şekil 10b'de PA ve FK için SO₂ oluşumu ~250°C başlamakta ve her üç biyokütle için ~350°C'de maksimuma ulaşmaktadır. SO₂ oluşumu PA ve CK için ~430°C'de, FK için ~530°C'de tamamlanmıştır.

4. Sonuç

Bu çalışmada, Türkiye'de üretilen ve enerji elde etme potansiyeli bulunan pamuk atığı, ceviz kabuğu ve fındık kabuğu'nun piroliz ve oksidasyon performansları karşılaştırılmıştır. Çalışmada, kullanılan biyokütlelerin

temel özellikleri klasik analiz yöntemleri kullanılarak belirlenirken termal bozunma davranışları TGA analizi ile ve her iki proses sırasında açığa çıkan CH₄, CO, CO₂, H₂S ve SO₂ gazları TGA'ya entegre edilmiş FTIR ile takip edilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen veriler hem biyokütlelerin enerji potansiyelini ortaya koymak hem de biyokütleleri kıyaslamak için kullanılmıştır. Sonuçlar kabuklu biyokütlelerin kendi arasında benzer, pamuk atığının ise kabuklu biyokütleden farklı termal davranışlar ve gaz emisyonlarında farklılıklar gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Elde edilen tüm çıktılardan faydalanarak önerilen üç biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi, piroliz ve yanma süreçleriyle doğrulanmıştır. Enerji potansiyeli ispatlanan bu biyokütlelerin aynı zamanda kükürt içeren gazların emisyonunu azaltmak için de etkin malzemeler oldukları sonucu çıkarılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü tarafından desteklenen 2016-181 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazar, çalışmanın her aşamasını finanse eden Atatürk Üniversitesine, TGA-FTIR deneylerini gerçekleştirdiği Bayburt Merkez Laboratuvarına ve bu analizleri yapan uzman Adem Kara'ya şükranlarını sunar.

Kaynaklar

- [1] Evrendilek F., Ertekin C., 2003. Assessing the potential of renewable energy sources in Turkey. *Renewable Energy*, **28**(15), 2303-2315.
- [2] Kaya D., 2006. Renewable energy policies in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **10**(2), 152-163.
- [3] Soyhan H.S., 2009. Sustainable energy production and consumption in Turkey: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**(6-7), 1350-1360.
- [4] HERDEM, 2013. Turkey Energy Report. Herdem Attorneys At Law 2013.
- [5] Bain R., Overend R., Craig K., 1998. Biomass-fired power generation. *Fuel Processing Technology*, **54**(1-3), 1-16.
- [6] Werther J., Saenger M., Hartge E.U., Ogada T., Siagi Z., 2000. Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science*, **26**(1), 1-27.
- [7] Hamawand I., Sandell G., Pittaway P., Chakrabarty S., Yusaf T., Chen G.N., et al., 2016. Bioenergy from Cotton Industry Wastes: A review and potential. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **66**, 435-448.
- [8] Haykiri-Acma H., Yaman S., 2006. Slow-pyrolysis and -oxidation of different biomass fuel samples. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **41**(9), 1909-1920.
- [9] Voivontas D., Assimacopoulos D., Koukios E., 2001. Assessment of biomass potential for power production: a GIS based method. *Biomass and Bioenergy*, **20**(2), 101-112.
- [10] Kaygusuz K., 2009. Bioenergy as a clean and sustainable fuel. *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects*, **31**(12), 1069-1080.
- [11] Kocabas-Atakli Z.O., Okyay-Oner F., Yurum Y., 2015. Combustion characteristics of Turkish hazelnut shell biomass, lignite coal, and their respective blends via thermogravimetric analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **119**(3), 1723-1729.
- [12] Shah M.A., Khan M.N.S., Kumar V., 2018. Biomass residue characterization for their potential application as biofuels. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **134**(3), 2137-2145.
- [13] Açıklın K., 2011. Thermogravimetric analysis of walnut shell as pyrolysis feedstock. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **105**(1), 145-150.
- [14] Akdeniz R.C., Acaroglu M., Hepbasli A., 2004. Cotton stalk as a potential energy source. *Energy Sources*, **26**(1), 65-75.
- [15] Putun A.E., 2002. Biomass to bio-oil via fast pyrolysis of cotton straw and stalk. *Energy Sources*, **24**(3), 275-285.
- [16] Gomes R.S., Wilson N.P., Coates W.E., Fox R.W., 1997. Cotton (*Gossypium*) plant residue for industrial fuel: an economic assessment. *Industrial Crops and Products*, **7**(1), 1-8.
- [17] Sumner H.R., Hellwig R.E., Monroe G., 1984. Harvesting cotton plant residue for fuel. *Transactions of the Asae*, **27**(4), 968-972.
- [18] Fanu F.Y., Li H., Xu Y.Q., Liu Y., Zheng Z.F., Kan H., 2018. Thermal behaviour of walnut shells by thermogravimetry with gas chromatography - mass spectrometry analysis. *Royal Society Open Science*, **5**(9).
- [19] Idris S.S., Rahman N.A., Ismail K., Alias A.B., Rashid Z.A., Aris M.J., 2010. Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology*, **101**(12), 4584-4592.
- [20] Mortari D.A., Torquato L.D.M., Crespi M.S., Crnkovic P.M., 2018. Co-firing of blends of sugarcane bagasse and coal. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **132**(2), 1333-1345.
- [21] Mureddu M., Dessì F., Orsini A., Ferrara F., Pettinau A., 2018. Air- and oxygen-blown characterization of coal and biomass by thermogravimetric analysis. *Fuel*, **212**, 626-637.
- [22] Vhathvarothai N., Ness J., Yu J., 2014. An investigation of thermal behaviour of biomass and coal during co-combustion using thermogravimetric analysis (TGA). *International Journal of Energy Research*, **38**(6), 804-812.

- [23] Vhathvarothai N., Ness J., Yu Q.M.J., 2014. An investigation of thermal behaviour of biomass and coal during copyrolysis using thermogravimetric analysis. *International Journal of Energy Research*, **38**(9), 1145-1154.
- [24] Hu W., Liang F., Xiang H., Zhang J., Yang X., Zhang T., et al., 2018. Investigating co-firing characteristics of coal and masson pine. *Renewable Energy*, **126**, 563-72.
- [25] Souza B.S., Moreira A.P.D., Teixeira A., 2009. TG-FTIR coupling to monitor the pyrolysis products from agricultural residues. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **97**(2), 637-642.
- [26] El-Sayed S.A., Mostafa M.E., 2014. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). *Energy Conversion and Management*, **85**, 165-172.
- [27] Haykırı-Açma H., 2003. Combustion characteristics of different biomass materials. *Energy Conversion and Management*, **44**(1), 155-162.
- [28] Zhang L., Xu C., Champagne P., 2010. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, **51**(5), 969-82.
- [29] Stein S.E.(director), 2018. Infrared spectra. Eds: Linstrom P.J., Mallard W.G., National Institute of Standards and Technology, 20899, doi:10.18434/T4D303, (retrieved September 13).
- [30] Tao L., Zhao G.-B., Qian J., Qin Y.-K., 2010. TG-FTIR characterization of pyrolysis of waste mixtures of paint and tar slag. *Journal of Hazardous Materials*, **175**(1), 754-761.
- [31] Kanca A., 2019. The effects of cotton waste addition on pyrolysis and combustion characteristics of the low quality lignite. (Submitted for publication).
- [32] Reed A.R., Williams P.T., 2004. Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis. *International Journal of Energy Research*, **28**(2), 131-145.
- [33] Parthasarathy P., Narayanan S.K., 2014. Determination of kinetic parameters of biomass samples using thermogravimetric analysis. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **33**(1), 256-266.
- [34] Fu P., Yi W., Bai X., Li Z., Hu S., Xiang J., 2011. Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. *Bioresource Technology*, **102**(17), 8211-8219.