

T.C.
ISPARTA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ
TARIM MAKİNELERİ VE TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TAVUK GÜBRESİ İŞLEYEN BİR BİYOGAZ TESİSİNİN KATI
FERMENTE ÜRÜNÜNDEN ÜRETİLEN BİYOPELETLERİN
BİYOYAKIT VE AKTİF KARBON OLARAK KULLANIM
POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Mehmet SOLAK

Danışman
Prof. Dr. Kamil EKİNCİ

ISPARTA - 2024



© 2024 [Mehmet SOLAK]

ETİK BEYANI

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak ve bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın hazırladığım bu tez çalışmasında;

Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde ve ortaya çıkan sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

14/06/2024

Mehmet SOLAK

.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Dünya Üzerinde Canlılığın Gelişim Süreci, Çevre ve Tarım	1
1.2. Biyokütle, Tarım ve Atıklara Genel Bir Bakış.....	3
1.3. Tarımsal Atıklar ve Çevre Açısından Tarımın En Büyük Alt Sektörü: Hayvancılık Sektörü.....	4
1.4. Kümes Hayvanları Yetiştiriciliği	5
1.5. Kümes Hayvanları Yetiştiriciliği Atıklarının Değerlendirilmesi.....	6
1.6. Peletleme, Torefaksiyon ve Yakma	8
1.7. Atık Biyokütleden Aktif Karbon Üretimi	10
2. KAYNAK ÖZETLERİ	13
2.1. Biyokütle	13
2.2. Biyokütleden Yakıt Peleti Üretimi.....	17
2.3. Biyokütlenin Torefaksiyonu	24
2.4. Biyokütlenin Yanması.....	46
2.5. Biyokütleden Aktif Karbon Üretimi	51
3. MATERYAL VE YÖNTEM	56
3.1. Materyal	56
3.2. Yöntem.....	56
3.2.1. Yakıt peletlerinin temini	57
3.2.2. Yakıt peleti ve aktif karbon ortak analizleri.....	57
3.2.2.1. Tam elementel analiz (C, H, N)	57
3.2.2.2. Peletlerin TGA-DTG analizleri.....	58
3.2.2.3. Peletlerin FT-IR analizleri.....	59
3.2.2.4. ICP-OES ile ağır metallerin ve diğer elementlerin belirlenmesi	60
3.2.3. Torefaksiyon kütle ve enerji veriminin hesaplanması	61
3.2.3.1. Pelet torefaksiyon sıcaklığı ve süresinin optimizasyonu	62
3.2.3.2. Peletlerin torefaksiyonu	63
3.2.4. Peletlerin yakıt karakteristiklerinin incelenmesi.....	64
3.2.4.1. Yaklaşık analizler.....	64
3.2.4.1.1. Nem analizi	64
3.2.4.1.2. Kül analizi	65
3.2.4.1.3. Uçucu madde analizi.....	66
3.2.4.1.4. Peletlerin sabit karbon miktarının hesaplanması.....	67
3.2.4.1.5. Üst ısı değeri hesaplanması.....	67
3.2.4.2. Peletlerin fiziksel analizleri.....	68
3.2.4.2.1. Pelet boyutlarının belirlenmesi	68
3.2.4.2.2. Peletlerin içerdiği ince tozların belirlenmesi.....	69
3.2.4.2.3. Peletlerin mekanik dayanımının belirlenmesi (Tumbler)	70
3.2.4.2.4. Peletlerin su absorpsiyon direncinin belirlenmesi.....	71
3.2.4.2.5. Peletlerin yığın yoğunluğunun belirlenmesi	71

3.2.4.3. XRF ile küllerin elementel kompozisyon analizi.....	72
3.2.4.5. Peletlerin bomba kalorimetre analizleri ile ısı enerjisi değerlerinin belirlenmesi	73
3.2.4.6. Peletlerin akışkan yataklı kazanda yakılması ve emisyonların belirlenmesi	74
3.2.5. Peletlerin aktif karbon olarak incelenmesi	75
3.2.5.1. Peletlerin $ZnCl_2$, KOH ve H_3PO_4 ile aktive edilmesi	75
3.2.5.2. Peletlerin kimyasal aktivasyonu sonrası termal aktivasyonu.....	77
3.2.5.3. Aktif karbon materyallerinin iyot numarasının ve metilen mavisi numarasının belirlenmesi	78
3.2.5.4. Aktif karbon materyallerinin BET analizi ile yüzey alanının belirlenmesi ..	79
3.2.5.6. Materyallerin XRD analizleri.....	80
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	83
4.1. Pelet Torefaksiyon Sıcaklığı ve Süresinin Optimizasyon Değerlendirilmesi	83
4.2. Torefaksiyonun Enerji ve Kütle Veriminin Hesaplanması	83
4.3. Peletlerin Yaklaşık Analizleri, Elementel Analizleri ve Isıl Enerji Değeri	83
4.3. Peletlerin Fiziksel Testleri.....	84
4.3.1. Pelet boyutları	84
4.3.2. Peletlerin içerdiği ince parçacıklar	90
4.3.3. Peletlerin mekanik dayanımı (Tumbler)	94
4.3.4. Peletlerin nem absorpsiyonunun incelenmesi	96
4.3.5. Peletlerin yığın yoğunluğunun belirlenmesi	98
4.4. Peletlerin Elementel Analizleri	99
4.4.1. Peletlerin tam elementel analizleri (C, H, N).....	99
4.4.2. ICP-OES ile ağır metallerin ve diğer elementlerin belirlenmesi	101
4.4.3. XRF ile külün elementel yapısının belirlenmesi.....	104
4.5. Peletlerin Termogravimetrik Olarak İncelenmesi	107
4.5.1. Peletlerin reaksiyon kinetiklerinin incelenmesi	123
4.6. Peletlerin Akışkan Yataklı Kazanda Yakılması ile Ortalama Emisyon Değerleri.....	126
4.7. Peletlerin FTIR Karakteristiklerinin İncelenmesi	133
4.8. Peletlerin ENplus Referans Değerlerle Karşılaştırılması.....	136
4.9. Aktif Karbon Karakteristiklerinin İncelenmesi.....	137
4.9.1. Aktif karbon üretimi termal aktivasyonu sıcaklık ve süre parametrelerinin belirlenmesi, iyot ve metilen mavisi numaralarının belirlenmesi ve BET değeri	137
4.9.2. Aktif Karbon materyallerinin ICP-OES ile elementel kompozisyonunun belirlenmesi	148
4.9.3. Aktif Karbon dönüşümünün FTIR analizi ile incelenmesi	149
4.9.4. SEM EDS analizleri	152
4.9.5. Aktif karbon materyallerinin termogravimetrik analizi	155
4.9.6. Aktif karbon materyallerinin XRD analizi.....	158
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	160
KAYNAKLAR	164
ÖZGEÇMİŞ	193

ÖZET

Doktora Tezi

TAVUK GÜBRESİ İŞLEYEN BİR BİYOGAZ TESİSİNİN KATI FERMENTE ÜRÜNÜNDEN ÜRETİLEN BİYOPELETLERİN BİYOPYAKIT VE AKTİF KARBON OLARAK KULLANIM POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Mehmet SOLAK

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Tarım Makineleri ve Teknolojileri Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Kamil EKİNCİ

Bu çalışma, tavuk gübresinden biyogaz üretimi atıkları olan katı fermente üründen biyopyakit ve aktif karbon üretimini araştırmaktadır. 7MW kurulu güce sahip bir biyogaz-elektrik üretim tesisinin, yılda yaklaşık 45 000 ton ürettiği katı fermente ürünün yakıt peletleri olarak, uluslararası kalite kriterleri açısından incelenmesi, ayrıca bir biyopyakit iyileştirme ön işlemi olarak torefaksiyonun yakıt parametrelerine etkisi incelenmek için peletler tam ölçekli bir akışkan yataklı kazanda yakılmış ve yakıt özellikleri deneysel olarak incelenmiştir. İdeal torefaksiyon sıcaklığı ve süresi, üst ısı değeri temel alınarak 290°C’de 60 dakika olarak belirlenmiştir. Torefaksiyon işlemi, yakıt peletlerinin fiziksel, kimyasal, elementel ve emisyon parametrelerinde değişikliklere neden olmuş ve termodinamik özelliklerini değiştirmiştir. Atıkların, biyopyakit peletleri olarak kalite kriterlerini karşılamaması ve torefaksiyon işleminin, bazı yakıt parametrelerini iyileştirmesine rağmen, kalite standartlarına uygun biyopyakit üretimini sağlamaması, atıkların değerlendirilmesi için alternatif olarak aktif karbon üretim olanakları araştırılmıştır. Başlangıçta 4.49 m²/g BET değerine sahip materyal 1N ZnCl₂, KOH ve H₃PO₄ kimyasallarıyla emprenye edilmiş ve ardından termal aktivasyon ile aktif karbona dönüştürülmüştür ve sırasıyla 582.76 m²/g, 457.31 m²/g ve 0.68 m²/g yüzey alanına sahip olmuştur. Başlangıçta iyot ve metilen mavisi adsorpsiyon yeteneği olmayan materyal, ZnCl₂, KOH ve H₃PO₄ ile aktivasyon ile, sırasıyla 1759.9 mg/g, 1295.4 mg/g ve 0.68 mg/g iyot numarası ve 318.1 mL/g, 260 mL/g ve 3.3 mL/g metilen mavisi numarasına sahip olmuştur. Kimyasal aktivasyonda, ZnCl₂ ile aktivasyonda başarı sağlanırken H₃PO₄ kimyasalı, materyalin tamamen tahrip olmasıyla sonuçlanmıştır. Katı fermente ürünün ilk durumda %36.45 olan karbon miktarı ZnCl₂ aktivasyonu ile %70.37 seviyesine kadar iyileştirilmiştir. Katı fermente ürün atıklarının değerlendirilmesinde, ZnCl₂ kimyasalı ile aktif karbon üretimi, başarıyla sonuçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyopyakit, Katı fermente ürün, Aktif karbon, Pelet

2024, 193 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Dissertation

INVESTIGATING THE POTENTIAL OF UTILIZING BIOGAS SOLID DIGESTATE PELLETS OF A BIOGAS PLANT OPERATING ON CHICKEN MANURE AS SOLID BIOFUELS AND ACTIVATED CARBON

Mehmet SOLAK

**Isparta University of Applied Sciences
The Institute of Graduate Education
Department of Agricultural Machinery and Technologies Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Kamil EKİNCİ

This study examines the potential for producing biofuel and activated carbon from the solid digestates of a biogas plant operating on chicken manure. The biogas plant with a capacity of 7MW, annually produces 45,000 tons of solid digestates. The solid digestate pellets was evaluated against international quality criteria for fuel pellets. The pellets, pre-treated with torrefaction as an enhancement to biofuels fuel properties were experimentally investigated by combustion in a large-scale fluidized bed boiler. Optimal torrefaction conditions were determined to be 60 minutes at 290°C, based on the higher heating value. Torrefaction nearly altered all of the biofuel properties. Despite some were improvements, raw and torrefied, the solid digestate pellets failed quality conformity tests. So as an alternative waste valorization process focusing on the production of activated carbon was investigated. The initial material, with a BET surface area of 4.49 m²/g, was impregnated with 1N ZnCl₂, KOH, and H₃PO₄ for 72 hours and converted to activated carbon through thermal activation. The resulting surface areas were 582.76 m²/g, 457.31 m²/g, and 0.68 m²/g, respectively. Initially, the material had no iodine and methylene blue numbers, it achieved iodine numbers of 1759.9 mg/g, 1295.4 mg/g, and 0.68 mg/g, and methylene blue numbers of 318.1 mL/g, 260 mL/g, and 3.3 mL/g for ZnCl₂, KOH, and H₃PO₄ treatments, respectively. The most successful chemical activation was achieved with ZnCl₂, yielding the highest improvements. The carbon content was 36.45%, increased to 70.37%. Therefore, the production of activated carbon using ZnCl₂ as the activating agent was successfully completed.

Key Words: Solid fuel, Solid digestate, Activated carbon, Pellets

2024, 193 pages

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın her anında bilimsel derinliği ve yol göstericiliği ile çalışmalarına değer katan, ayrıca yüksek lisans tezimin tamamlanmasında da çok büyük emekleri olan, sayın danışmanım Prof. Dr. Kamil EKİNCİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin YAZICI'ya özel teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda birlikte çalıştığım, Rıfat YILDIRIM, Azmi TÜRKMEN, Barbaros Salih KUMBUL, Berk BITRAK ve Emrah GÖDE arkadaşlarıma katkıları için teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme aşamasında değerli katkıları için sayın Prof. Dr. Osman GÖKDOĞAN'a, Doç. Dr. Barış Gürel'e, ayrıca akışkan yataklı kazan deneylerinde, değerli yardımları için sayın Prof. Dr. Sema YURDAKUL, Dr. Öğr. Üyesi Karani KURTULUŞ'a ve Kudret BENEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezde, ihtiyaç duyulduğu an yardımlarını esirgemeyen Akıncı Biyogaz A.Ş.'ye, Mustafa ve Hakan Şeflerime teşekkürlerimle.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Mehmet SOLAK
ISPARTA, 2024

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Biyokütle'nin çeşitli yollarla geri kazanımı.....	7
Şekil 1.2. Aktif karbon adsorpsiyon mekanizması.....	12
Şekil 3.1. Pelet üretim hattı	57
Şekil 3.2. Elementel analiz cihazı	58
Şekil 3.3. Termogravimetrik analiz cihazı	59
Şekil 3.4. FTIR analiz cihazı.....	60
Şekil 3.5. ICP-OES cihazı.....	61
Şekil 3.6. Bomba kalorimetre cihazı	63
Şekil 3.7. Hazırlanan peletler ve torefaksiyon işlemi	64
Şekil 3.8. Nem ölçümü.....	65
Şekil 3.9. Laboratuvarda kül analizlerinin gerçekleştirilmesi.....	66
Şekil 3.10. Kül fırınında gerçekleştirilen uçucu katı madde analizleri.....	67
Şekil 3.11. Peletlerin boyutlarının belirlenmesi	69
Şekil 3.12. Hassas terazi ve elek düzeneği.....	69
Şekil 3.13. Tumbler mekanik dayanım ölçüm cihazı.....	70
Şekil 3.14. Peletlerin su absorpsiyon davranışının belirlenmesi.....	71
Şekil 3.15. Yığın yoğunluğu hektolitresi	72
Şekil 3.16. XRF analiz cihazı.....	73
Şekil 3.17. IKA C200 bomba kalorimetre.....	73
Şekil 3.18. Akışkan yataklı kazanda pelet emisyon deneyleri	74
Şekil 3.19. Akışkan yataklı kazanda bacadan emisyon değerlerinin ölçülmesi.....	75
Şekil 3.20. Kimyasal maddelerle emprenye edilen KFÜ materyali.....	77
Şekil 3.21. Kimyasal emprenye sonrası ısıtma işlemleri ile aktivasyonun tamamlanması	77
Şekil 3.22. İyot numarası analizleri.....	78
Şekil 3.23. Metilen mavisi adsorpsiyonu deneyleri	79
Şekil 3.24. Branuer Emmet Teller analiz cihazı.....	80
Şekil 3.25. X-Ray Diffraction analiz cihazı	81
Şekil 4.1. Pelet boy ve çap parametreleri ve bu parametrelere ait standart hata grafığı	86
Şekil 4.2. KFÜ peletlerinin fiziksel parametreleri arasında korelasyon ilişkileri	88
Şekil 4.3. TKFÜ peletlerinin fiziksel parametreleri arasında korelasyon ilişkileri....	89
Şekil 4.4. Peletlerin partikül madde miktarının incelenmesi için elek (çap:3.15 mm)	91
Şekil 4.5. KFÜ ve TKFÜ materyallerine ait partikül madde saçılım grafiği	93
Şekil 4.6. KFÜ ve TKFÜ materyallerinin mekanik dayanımı	95
Şekil 4.7. KFÜ ve TKFÜ materyallerinin nem karşısında davranışları	96
Şekil 4.8. KFÜ ve TKFÜ materyallerinin suya daldırılması sonrası ilk nem ölçümü.....	97
Şekil 4.9. KFÜ ve TKFÜ peletlerinin yığın yoğunluğunun belirlenmesi	98
Şekil 4.10. Çeşitli biyokütle atıklarının elementel analizinin KFÜ ve TKFÜ ile kıyaslanması.....	100
Şekil 4.11. KFÜ için TGA ve DTG grafikleri.....	108
Şekil 4.12. TKFÜ için TGA ve DTG grafikleri	109
Şekil 4.13. KFÜ materyali için TGA ile gerçekleştirilen yaklaşık analiz.....	110
Şekil 4.14. TKFÜ materyali için TGA ile gerçekleştirilen yaklaşık analiz.....	111
Şekil 4.15. Tanjant metodu ile kritik yanma karakteristiklerinin tespit edilmesi.....	112

Şekil 4.16. KFÜ ve TKFÜ materyalinin DTG ve TGA analizleri	119
Şekil 4.17. KFÜ ve TKFÜ için a1 değerinin hesaplanması	120
Şekil 4.18. KFÜ ve TKFÜ için a2 değerinin hesaplanması	121
Şekil 4.19. KFÜ ve TKFÜ için a3 değerinin hesaplanması	122
Şekil 4.20. KFÜ materyalinin hemiselüloz, selüloz ve lignin analizi.....	123
Şekil 4.21. Farklı ısıtma oranlarında KFÜ ve TKFÜ için α	124
Şekil 4.22. KFÜ peletleri için aktivasyon enerjisinin hesaplanması.....	125
Şekil 4.23. TKFÜ için aktivasyon enerjisinin hesaplanması	126
Şekil 4.24. KFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen CO emisyonları.....	129
Şekil 4.25. TKFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen CO emisyonları	130
Şekil 4.26. KFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen NO emisyonları.....	130
Şekil 4.27. TKFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen NO emisyonları	131
Şekil 4.28. KFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen SO ₂ emisyonları.....	131
Şekil 4.29. TKFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen SO ₂ emisyonları	132
Şekil 4.30. KFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen NO ₂ emisyonları CO, NO, SO ₂ , NO ₂	132
Şekil 4.31. TKFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen NO ₂ emisyonları.....	133
Şekil 4.32. KFÜ materyaline ait FTIR	134
Şekil 4.33. KFÜ ve TKFÜ materyallerinin FTIR analizi ile karşılaştırılması	135
Şekil 4.34. Piroliz sıcaklığının ve süresinin optimizasyonunda tespit edilen iyot numarası değerleri.....	139
Şekil 4.35. Piroliz sıcaklığının ve süresinin optimizasyonunda tespit metilen mavisi değerleri.....	141
Şekil 4.36. Piroliz sıcaklığının ve süresinin optimizasyonunda tespit Metilen Mavisi ve İyot Numarası değerlerinin materyale bağlı olarak değişimi	141
Şekil 4.37. Üretilen aktif karbon materyalleri için metilen mavisi ve iyot numarası değerleri.....	144
Şekil 4.38. KFÜ ve karbon materyalinin karşılaştırmalı FTIR analizi	150
Şekil 4.39. KFÜ ve karbon materyalinin, üretilen aktif karbonlarla birlikte karşılaştırmalı FTIR analizi	152
Şekil 4.40. KFÜ, KFÜ-H ₃ PO ₄ , KFÜ-KOH ve KFÜ-ZnCl ₂ materyallerine ait SEM görüntüleri (x10000).....	153
Şekil 4.41. KFÜ, KFÜ-800, KFÜ-H ₃ PO ₄ , KFÜ-KOH ve KFÜ-ZnCl ₂ materyallerine ait EDS sonuçları	154
Şekil 4.42. Aktif karbon materyallerine ait TG analizi	156
Şekil 4.43. Aktif karbon materyallerinden geriye kalan yanma sonu kül	157
Şekil 4.44. KFÜ-H ₃ PO ₄ materyalinin krozede yakılması ile geriye kalan tahrip edilmiş ve krozeden ayrıştırılamayan biyokütle materyali	157
Şekil 4.45. KFÜ-800 Materyali için TG grafiği.....	158
Şekil 4.46. Tüm materyallere ait XRD analizleri.....	159

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Biyokütle materyallerinin detaylı kimyasal kompozisyonları	14
Çizelge 2.2. Biyokütle kaynaklarına ait genel bir sınıflandırılma	16
Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi	26
Çizelge 3.1. Akışkan yataklı kazanda yakma deneylerine ait parametreler	75
Çizelge 4.1. Torefaksiyon optimizasyon deney sonuçları	83
Çizelge 4.2. Peletlerin temel karakteristikleri	84
Çizelge 4.3. Pelet boyutlarının dağılımının istatistiksel olarak incelenmesi	84
Çizelge 4.4. Pelet boy-çap-ağırlık ortalamalarına ilişkin tablo	85
Çizelge 4.5. Pelet boyutlarının torefiye edilmemiş ve edilmiş grup arası karşılaştırılması	86
Çizelge 4.6. KFÜ materyalleri için pelet çapı, pelet boyu ve pelet ağırlığı parametrelerinin birbirleri ile ilişkilerinin doğrusallığının belirlenmesi için Pearson Korelasyon analiz sonuçları	87
Çizelge 4.7. TKFÜ materyalleri için pelet çapı, pelet boyu ve pelet ağırlığı parametrelerinin birbirleri ile doğrusal ilişkilerinin belirlenmesi için Pearson Korelasyon analizi	89
Çizelge 4.8. KFÜ peletleri için partikül madde miktarı (Elek çapı: 3.14 mm)	91
Çizelge 4.9. TKFÜ peletleri için partikül madde miktarı (Elek çapı: 3.15 mm)	92
Çizelge 4.10. Pelet materyallerinin torefiye edilmiş ve edilmemiş hallerinin mekanik dayanımı	95
Çizelge 4.11. Peletlerin nem absorpsiyon deney sonuçları	97
Çizelge 4.12. KFÜ ve TKFÜ peletlerinin elementel analiz sonuçları	99
Çizelge 4.13. Çeşitli biyokütle çeşitlerine ait elementel analiz değerleri	99
Çizelge 4.14. KFÜ ve TKFÜ materyaline ait ICP-OES sonuçları	101
Çizelge 4.15. ENplus iz elementler sınır değerleri	104
Çizelge 4.16. XRF analizi ile gerçekleştirilen kül emental kompozisyonu sonuçları	106
Çizelge 4.17. Peletlere ait termodinamik noktalar	114
Çizelge 4.18. Peletlerin çeşitli yakıt karakteristikleri	115
Çizelge 4.19. Literatürde çeşitli biyokütle materyallerine ait yakıt karakteristikleri	117
Çizelge 4.20. Hemiselüloz, selüloz ve lignin için literatür regresyon değerleri	120
Çizelge 4.21. KFÜ materyalinin regresyon denkleminde belirlenen hemiselüloz selüloz ve lignin değerleri	122
Çizelge 4.22. KFÜ materyaline ait hemiselüloz, selüloz ve lignin miktarı	123
Çizelge 4.23. KFÜ ve TKFÜ materyali için emisyon değerleri	127
Çizelge 4.24. KFÜ ve TKFÜ materyali için emisyon değerleri istatistiksel analizleri	128
Çizelge 4.25. KFÜ ve TKFÜ peletlerin yanması sonucunda oluşan emisyonlarındaki değişime ilişkin farklar	128
Çizelge 4.26. Büyük yakma tesisleri yönetmeliği	129
Çizelge 4.27. Standartlar ve KFÜ ve TKFÜ peletlerinin tespit edilen değerlerin karşılaştırılması	136
Çizelge 4.28. Kül fırını için sıcaklığın fonksiyonu olarak süre parametresinin incelenmesi	138
Çizelge 4.29. Gerçekleştirilen optimizasyon değerlerine ait sıcaklık-süre değerleri	138

Çizelge 4.30. Gerçekleştirilen optimizasyon değerlerine ait süre ve enerji değerleri	138
Çizelge 4.31. Farklı piroliz sıcaklık ve sürelerinde KFÜ materyalinin tespit edilen iyot numarası değerleri	139
Çizelge 4.32. Piroliz sıcaklığının ve süresinin optimizasyonunda tespit edilen metilen mavisi değerleri	140
Çizelge 4.33. Karbonizasyon sıcaklığının ve süresinin optimizasyonunda tespit edilen metilen mavisi ve iyot numarası değerleri.....	142
Çizelge 4.34. Materyallerin aktif karbon karakteristiklerinin karşılaştırılması	143
Çizelge 4.35. KFÜ-ZnCl ₂ , KFÜ-KOH, KFÜ-H ₃ PO ₄ materyallerinin gözenek dağılımı.....	146
Çizelge 4.36. Çeşitli tarımsal ürün/atıklardan elde edilen aktif karbonların, BET, iyot numarası ve metilen numarası değerleri.....	147
Çizelge 4.37. Üretilen aktif karbon materyallerinin KFÜ materyali ile karşılaştırmalı elementel analiz sonuçları	148



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BET	Branuer Emmet Teller
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
g	Gram
GOE	Great oxidation event
ISO	International Standards Organization
KFÜ	Katı Fermente Ürün Peletleri
kg	Kilogram
KM	Kuru madde
M	Molarite
MD	Mekanik Dayanım
MD	Mekanik Dayanım
mg	Miligram
mL	Mililitre
N	Normalite
PM	Partikül Madde
SEM	Scanning Electron Microscopy
SSR	Solid State Relay
TG	Termogravimetri
TGA	Termogravimetrik Analiz
TKFÜ	Torefiye Edilmiş Katı Fermente Ürün Peletleri
XRD	Xray Diffraction

1. GİRİŞ

1.1. Dünya Üzerinde Canlılığın Gelişim Süreci, Çevre ve Tarım

Canlılık tarihi, günümüz dünyasının şekillenmesinde etkili olan kritik kırılma noktalarına tanıklık etmiştir. Bunlar arasında en etkili olanı, yaklaşık 2.35 milyar yıl önce gerçekleşen Büyük Oksidasyon Olayı'dır (GOE). Bu olayla birlikte, atmosfer tamamen oksijensiz bir yapıdan, kısmi oksijen konsantrasyonuna sahip bir yapıya dönüşmüştür. Yaklaşık 1.5 milyar yıl süren kısmi oksijenli atmosferi ise, günümüzden yaklaşık 700 milyon yıl önce meydana geldiği tahmin edilen ikinci bir oksijen artışı izlemiştir ve atmosferin bileşimindeki oksijen miktarının önemli miktarda artmasına neden olmuştur. Bu durum, fotosentezin yaygın olarak gerçekleşmesini mümkün kılarak oksijen tüketen organizmaların çoğalmalarını, yeryüzünde çok hücreli ve karmaşık yaşam formlarının çeşitlenmesinin başlamasına sebep olmuştur (Blaustein, 2016). Canlılığın varoluşunun en temelinde ototroflar, yani kendi kendine beslenebilen organizmalar ile heterotroflar, yani diğer organizmalardan beslenmek zorunda olan yaşam formları arasındaki enerji ilişkisi bulunmaktadır (Smil, 2011). Dünyadaki yaşamın çeşitliliği ve sürdürülebilirliği, güneş radyasyonundan elde edilen enerjinin ototroflar tarafından organik moleküllere dönüştürülmesi ve heterotroflar tarafından bu moleküllerin besin ve enerji kaynağı olarak kullanılması üzerine kurulu bir enerji akışıyla sağlanmaktadır. Ototroflar, fotosentez veya kemosentez aracılığıyla inorganik molekülleri organik moleküllere dönüştürürken, heterotroflar bu molekülleri besin olarak kullanarak enerji ve canlılığın yapı taşlarını elde etmektedirler. Enerji ve canlılık ilişkileri açısından dünyadaki tüm canlı türlerinden ayrı bir yere sahip insanlık, tarih içerisinde yaşadığı çevre ile enerjiye dayalı oldukça karmaşık ilişkiler geliştirmiştir. İnsanlar, diğer heterotrof canlılardan farklı olarak, ekstra-somatik enerji kullanma yeteneğine sahiptir. Bu yetenek, ateşin kontrol altına alınması ve fosil yakıtların işlenerek kullanımı ile daha da gelişmiştir ve insan türünün ilerleyişini ve dünya üzerindeki etkilerini indirgenemez ve geri dönüşü olmayan biçimde etkilemiştir. Ateş ve fosil yakıtlar, insan türünün var olduğu zaman ölçeğinde çok yüksek miktarda enerjiye erişmesini ve enerjiyi dilediği gibi kullanmasını sağlayarak, diğer tüm heterotroflardan çok daha yüksek bir enerji kullanım seviyesine ulaşmasını mümkün kılmıştır (Price, 1995). Yer kürede süregelen insan aktiviteleri, karasal biyosferin büyük bir kısmını antropojenik biyomlara dönüştürerek çeşitli yeni ekolojik

modellerin ve süreçlerin ortaya çıkmasına neden olmuştur (Ellis, 2011). İnsan aktiviteleri içinde tarım, yeryüzünü temelden değiştiren ve insan medeniyetinin büyük bir atılım yapmasına neden olan en önemli faaliyettir. Tarım, sadece besin üretimini ve gıda güvenliğini sağlamakla kalmamaktadır, aynı zamanda sosyal, ekonomik ve politik yapılarda da köklü değişimlere yol açmaktadır (Barker, 2006). İnsanlar tarım sayesinde, göçebe ve avcı-toplayıcı hayat tarzından, yoğun nüfuslu kentlerde yerleşik hayata geçmişlerdir ve bu durum sanayileşmeyi olanaklı hale getirmiştir. On sekizinci yüzyılın ikinci yarısından itibaren gerçekleşen sanayi devrimi neticesinde, bilimsel gelişmeler, yaşam ve sağlık koşullarının iyileşmesi, özellikle çocuklarda yaşam oranının artması, gıda ve suya daha kolay ulaşım, sosyal ve kültürel imkanlara daha rahat erişim gibi faydalar sağlayarak dünya nüfusunun 1800 yılından günümüze kadar dört katına çıkması ile sonuçlanmıştır (Ritchie vd., 2023). Küresel olarak artan nüfus sonucu, gıda, enerji, yem, tekstil hammaddeleri ve diğer tarımsal hammadde girdilerinin taleplerinde önemli bir artış meydana gelmektedir. Tarım-gıda zinciri, sürekli olarak artan talepler karşısında giderek daha da yoğun bir hal almış, küresel çapta kısıtlı kaynaklar üzerindeki baskı artmıştır. Tarım-gıda sektörü, temiz su kaynakları, enerji ve fosfat gibi sınırlı kaynakları büyük miktarlarda kullanan yoğun bir sektör haline gelmiştir. Dünyada, tatlı su kaynaklarının en büyük kullanıcısı tarımsal sulamadır, bununla birlikte küresel enerji tüketiminin dörtte birinden fazlası gıda üretimi ve dağıtımı için harcanmaktadır (UN-Water, 2024).

Modern tarım sistemleri, doğanın kendi seyrinin aksine, sadece belirli bitki ve hayvan türlerinin yoğun bir şekilde yetiştirildiği yapay ekosistemlerin oluşturulmasına, gübre, pestisit, mekanizasyon ve enerji gibi çeşitli girdilerin yoğun şekilde kullanılmasına dayanmaktadır. Bahsedilen yoğun faaliyetler; türlerin yok olması, ormanların azalması, toprak erozyonu, iklim değişikliği ve su kirliliği gibi çevresel sorunlara yol açarak doğal sistemleri olumsuz etkilemektedir (Lichtenberg, 2002; Aneja vd., 2009).

2050 yılına gelindiğinde dünya nüfusunun 9.1 milyara ulaşarak bugünkünden yüzde 34 daha fazla olacağı, kentleşmenin hızla devam edeceği ve dünya nüfusunun yaklaşık yüzde 70'inin şehirlerde yaşayacağı ön görülmektedir. Bu nedenle, kalabalık nüfusun ihtiyaç duyacağı besin maddelerini ve diğer hammaddeleri üretebilmek için mevcut tarımsal üretimin yüzde 70 oranında artması gerekmektedir (Godfray vd., 2010). Tarım ve tarımla ilişkili sektörler, faaliyetlerinin doğal sonucu olarak, tarımsal

ürünlerin yanı sıra, yüksek miktarlarda çeşitli tarımsal atıkları da üretmektedirler. Bu tarımsal atıklar, diğer sektörlerin ürettiği atıklarla kıyaslandığında miktar bakımından daha az olsalar da uzun vadede, çevreye daha zararlı etkilere sahip olma potansiyelleri bulunmaktadır. Bu durum, tarımsal atıkların yönetimi ve değerlendirilmesinin, çevresel sürdürülebilirlik açısından kritik bir öneme sahip olduğunu ortaya koymaktadır (Sharma vd., 2019).

1.2. Biyokütle, Tarım ve Atıklara Genel Bir Bakış

Biyolojik kökenli, fosilleşmemiş organik materyallerin toplam varlığı olan biyokütle, sosyoekonomik sistemin temel kaynaklarından biridir. Bitkisel biyokütle, küresel materyal tüketim ihtiyacının üçte birinden fazlasını oluşturmaktadır (Schandl ve Eisenmenger, 2006). Bitkisel biyokütle'nin en temel kullanım alanı, insan ve insanların beslediği hayvanlar için besin olarak kullanılmasıdır. Hayvansal yemler içerisinde biyokütle kaynakları ikame edilemez, alternatifsiz durumdadır (Ayres, 2007).

Teknolojik ilerlemeler ve modern tarım yöntemleri, nüfus artışı doğrultusunda gıda üretiminin artmasına ve erişilebilir olmasına katkı sağlamıştır, ancak aynı zamanda, enerji ve girdiler açısından yoğun bir hal alan tarım sektörü kirlilik ve atık üretiminin temel kaynağı haline almıştır (Nagendran, 2011). Tarımsal faaliyetlerden geriye kalan atığın yaklaşık olarak %80'i biyolojik kökenli organik atıklardır (Nguyen vd., 2019). Organik atıklar, yenilenebilir ve karbon-nötr özelliklere sahip biyokütle kaynaklarıdır. Biyokütle, fosilleşmiş kalıntılar haricinde, organik kökenli kara ve sucul yaşamı ve bu yaşamdan geriye kalan atıkları tamamıyla kapsamaktadır. Fotosentez ile oluşturulan bitki kütlesi, varlığını sürdürmek için bu kütleyi tüketip sindiren hayvan ve insanların canlı kütlesine enerji ve besin sağlamaktadır. Organik moleküllerden (hidrokarbonlar) oluşan plastik gibi malzemeler ve turba ve (petrol bazlı) petrol veya linyit, taş kömürü gibi organik kökenli fosiller biyokütle kaynaklarına dahil değildir (Vassilev vd., 2010). Özetle, biyokütle, fosilleşmemiş biyolojik kaynaklardan türetilen canlı ya da yakın geçmişte canlı olan organizmaların tüm materyalini kapsar.

Tarım, atıklar ve çevre üzerindeki etkileri açısından ele alındığında, hayvancılık sektörü, ayrı bir yere sahiptir, hayvancılık sektörü tek başına tarımsal faaliyetlerin

%40'ını oluştururken, küresel iklim değişikliğine neden olan en büyük endüstriyel faaliyetlerdendir (Steinfeld vd., 2006). Hayvancılık sektörünün neden olduğu emisyonlar insanlığın sahip olduğu tüm lojistik ağından daha fazla emisyonu neden olmaktadır (Poore ve Nemecek, 2018).

1.3. Tarımsal Atıklar ve evre Açısından Tarımın En Büyük Alt Sektörü: Hayvancılık Sektörü

Hayvancılık sektörü, tarımın en hızlı büyüyen alt sektörüdür. 2050 yılında, küresel hayvancılık faaliyetlerinin, diğer tüm tarımsal faaliyetlerden hızlı bir gelişim göstererek iki katına çıkmış olacağı n görülmektedir (Ilea, 2009). Hayvancılık faaliyetleri, insan beslenmesindeki kaloringin yaklaşık olarak %17'sini, proteinin üçte birini sağlamaktadır (Herrero vd., 2009).

evre zerindeki etkisi açısından da tarımsal faaliyetler içerisinde, hayvancılık sektörü ayrı bir öneme sahiptir, tarım sektöründen kaynaklanan sera gazı emisyonları, küresel toplam emisyonların yaklaşık %22'sini oluştururken, hayvancılık faaliyetleri ise, tarımsal emisyonlarının neredeyse %80'ini oluşturmaktadır. Hayvancılık sektörü, küresel metan ve azot oksit gibi sera gazlarının emisyonunun direkt olarak başlıca kaynağıdır (McMichael vd., 2007). Dünyadaki toplam arazi alanının yaklaşık dörtte biri hayvan otlatmak için kullanılmaktadır. Buna ek olarak, dünyadaki ekilebilir arazilerin yaklaşık beşte biri hayvan yemi olarak tahıl yetiştirmek için kullanılmaktadır. Hayvancılık sektörü dünyanın en büyük arazi kullanıcısıdır. Hayvancılık sektörünün yıllık yaklaşık olarak 13 000 000 000 ton atık ürettiği tahmin edilmektedir. Bir kısmı geri dönüştürülmektedir, ancak hayvan yoğunluğunun yüksek olduğu yerlerde atıklar çevresel bir tehlike oluşturmaktadır. Dünyanın birçok yerinde zaten kıt olan su kaynakları, hayvancılık üretiminden büyük ölçüde etkilenmektedir (Giroto ve Cossu, 2017). Tarım ve hayvancılık faaliyetlerinin en temelinde, dünyanın tüm coğrafyalarında kolaylıkla yetiştirilebilen ve çok çeşitli materyaller ile kolaylıkla beslenebilen kanatlı yetiştiriciliği bulunmaktadır. Hayvancılık faaliyetleri dahilinde, dünya üzerinde yaklaşık 23 milyar adet kanatlı hayvanın yetiştirildiği tahmin edilmektedir (Mottet ve Tempio, 2017).

1.4. Kümes Hayvanları Yetiştiriciliği

Kümes hayvanlarının et, yumurta ve tüy için yetiştirilmesi, tarımın ortaya çıkışından bu yana gıda üretiminin temelini oluşturmaktadır. Kanatlı eti ve yumurta, dünya üzerindeki tüm kültürlerde kabul görmekte olan bir besin kaynağıdır (Steinfeld vd., 2006). Tarımsal ve evsel artıklardan gıda işleme yan ürünlerine kadar çok çeşitli yem materyallerinin kullanılabilmesi ve uygulama kolaylığı sayesinde, kümes hayvancılığı en verimli ve yaygın hayvancılık faaliyetlerinden birisi olmuştur. Başta gelişmekte olan ülkeler olmak üzere dünyanın dört bir yanındaki kırsal alanlarda yaşayan çok çeşitli insan nüfusu için istikrarlı bir protein arzının yanı sıra gıda ve beslenme güvencesi sağlamaktadır ve her geçen gün istikrarla büyüyen bir tarımsal faaliyettir (Vaarst vd., 2015).

Küresel çapta, kanatlı eti üretimi için 2022 yılı tahmini 139 000 000 tondur (FAO, 2022).

Tarımsal sektörlerden, en hızlı gelişeni kanatlı sektörüdür (MacLeod vd., 2013) ayrıca gelişim hızıyla doğru orantılı olarak çevresel problemlere katkı sunmaktadır (Steinfeld vd., 2006). Yoğun  retimnin gerçekleştirildiği tesisler, yoğun ve yüksek miktarda atıkların üretilmesine ve kirleticilerin çevreye sızmasına yol açarak çevreye zarar vermektedirler, küresel   ekte, yaklaşık olarak 22 000 000 ton kanatlı atığı üretildiği tahmin edilmektedir (Ghaly ve MacDonald, 2012) . Kanatlı atıkları, geniş bir   ekte çeşitli atıkları ifade eder, bunlar tüyler, kanatlı dışkıları, yem ve ilaç kalıntıları, hayvanların altına serilen, sap, saman ve çeşitli marangozhane atıkları,  l  hayvanlar, kırık yumurtalar ve benzeri tarımsal girdilerdir (Sanchuki vd., 2011) Kanatlı atıkları genel olarak, azot (N), fosfor (P) ve potasyum (K) gibi elementler açısından zengindirler (Nahm, 2002). Yoğun kanatlı yetiştiriciliği, hava, su ve toprak kirliliği gibi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Kümes hayvanı altlığı ve gübre gibi atık materyaller, yerel tarım arazilerinin gübrenmesi için gereken miktarları açan miktarlarda üretilmektedir. Kanatlı gübresinin organik gübre olarak uygulanmasında, düşük C/P ve N/P oranları kısıtlayıcı etmenlerdir (Vandecasteele vd., 2014). Bu durum toprak ve su kalitesi için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır (Gr zini  vd., 2023). Organik gübre olarak aşırı kanatlı atığı uygulanması, yeraltı sularına sızarak sular içerisinde N-P-K elementlerinin zenginleşmesine yol açarak ötrofikasyona, patojenlerin

yayılmasına, fitotoksik maddelerin üretimine, hava kirliliğine ve sera gazlarının emisyonuna neden olabilmektedir (Kelleher vd., 2002). Ötrofikasyon, su kaynaklarının bozulmasının esas nedenidir (Bitzer ve Sims, 1988). Ayrıca, antibiyotiklerin yayılmasında, gübrenin tarımda doğrudan kullanımı, tarım arazilerine antibiyotik girişinin birincil kaynağıdır (Tasho ve Cho, 2016). Ayrıca, kanatlı atıkları, kanatlıların değişen rasyon ihtiyaçlarına göre değişen miktarlarda Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni, Mo, Mn, Ba, Co, Sr, Ti, As ve Hg gibi metalleri içermektedirler (Nicholson vd., 2003; Li vd., 2019). Bu elementler insan ve çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahiptir.

1.5. Kümes Hayvanları Yetiştiriciliği Atıklarının Değerlendirilmesi

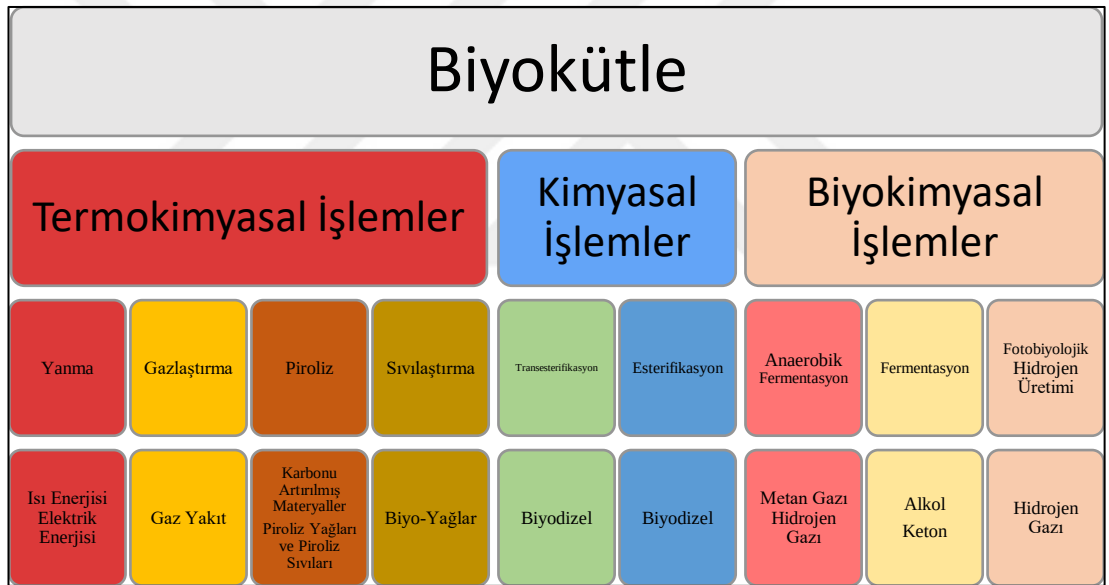
Tarım faaliyetleri, dünya genelinde tüketilen enerjinin yaklaşık üçte birini ve tatlı suyun yüzde 70'ini tüketir (Alexandratos, 2009). Bu durum, sürdürülebilir kaynak kullanımı ve çevresel etki açısından çeşitli problemlere neden olmaktadır. Tarım üretimindeki macburi artış, tarımsal atıkların miktarının da artmasıyla sonuçlanmaktadır. Bu nedenle, tarımsal üretim ve atık yönetimi arasındaki denge, sürdürülebilir tarım ve çevre politikalarının temel konularından biri olarak görülmektedir.

Türkiye İstatistik Kurumu'nun verilerine göre, 2022 yılında 104 milyondan fazla tavuk kesimi gerçekleştirilmiştir. Aynı raporda, Türkiye'de 1.5 milyardan fazla yumurta üretimi gerçekleştirildiği belirtilmektedir (TÜİK, 2022). Ayrıca, Türkiye'de 359 217 862 adet kanatlı hayvanın bulunduğu tahmin edilmektedir (BEPA Enerji İşleri Genel Müdürlüğü, 2024).

Yüksek miktarlarda kanatlı yetiştiriciliği faaliyetlerinin doğal bir sonucu olarak, büyük miktarda atık oluşmaktadır. Bu atıklar, genellikle üretim döngüsünün sonunda ortaya çıkan dışkı, hayvan artıkları, ölü deri, yem artıkları, su, tüyler ve yatak malzemesi gibi mikrobiyota içeren heterojen bir bileşiktir. Kanatlı hayvancılığındaki sürekli artış, bu atıkların büyük miktarlarda üretilmesine yol açmaktadır (Santos Dalólio vd., 2017). Bu atıkların bertarafında çeşitli yöntemler kullanılır. Organik madde ve bitki besin maddeleri açısından zengin olduklarından, bu atıklar tarımsal alanlarda organik gübre olarak kullanılabilir (Henrik ve Dingle, 2003). Ek olarak, kompostlama ile bu atıklar

stabilize edilip bitki besin maddeleri açısından zengin ürünler elde edilebilir (Simpson, 1991; Mushtaq vd., 2019). Ayrıca kanatlı atıkları, anaerobik fermentasyon ile biyogaz üretiminde kullanım olanaklarına sahiptir (Singh vd., 2008; Gohil vd., 2021), kanatlı atıkları doğrudan yakılarak enerji üretiminde kullanılabilir (Abelha vd., 2003; Katsaros vd., 2021). Her bir yöntemin, koşullara, ihtiyaçlara, çevre ve enerji politikalarına bağlı olarak kendi teknik avantajları ve eksiklikleri bulunmaktadır.

Biyokütlenin değerlendirilmesinde izlenen yollar (Şekil 1.1) genel olarak, direkt olarak yakma, gazlaştırma, sıvılaştırma, piroliz, transesterifikasyon ve esterifikasyon ile biyodizel üretimi, anaerobik fermentasyon ile biyogaz üretimi, fermentasyon ile alkol ve ketonların üretilmesi ve hidrojen elde edilmesidir (Güleç vd., 2023).



Şekil 1.1. Biyokütle'nin çeşitli yollarla geri kazanımı

Kanatlı atıklarının işlenmesinde, uygulanan yöntemlerden birisi de biyogaz üretimidir. Türkiye'de 106 adet biyogaz tesisi bulunmaktadır. Atıkları değerlendirerek enerji üreten biyogaz tesislerinin, faaliyetleri sonucunda 12.7 milyon ton katı fermente ürün ürettiği tahmin edilmektedir (Altınay, 2023).

Bu çalışma, kümes hayvancılığı atıklarının biyogaz üretimi sonrasında geriye kalan atıkların değerlendirilmesini konu almakta; peletlenmiş katı fermente ürün (KFÜ) materyalinin ham ve torefiye halinin, yakıt olarak kullanılabilirliğini uluslararası katı

biyoyakıtlar çerçevesinde incelemekte ve aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılan kimyasallarla aktif karbon üretim olanaklarını araştırmaktadır.

Bu çalışmaya konu olan materyal, yalnızca tavuk gübresi kullanarak biyogazdan elektrik üretimi yapan bir biyogaz tesisinden geriye kalan KFÜ materyalidir. Çalışma materyalinin temin edildiği Afyon-Sandıklı'da bulunan 7 MW kapasiteli Akıncı Elektrik Üretim Enerji San. ve Tic. A.Ş. biyogaz tesisinin, biyogaz-elektrik üretim operasyonları sonucunda, geriye yılda yaklaşık 45 000 ton katı fermente ürün atık kalmaktadır. Dünyada ve Türkiye'de, bu atığın yakıt olarak değerlendirilip değerlendirilemeyeceği konusunda ya da aktif karbon olarak değerlendirilmesine yönelik sınırlı sayıda literatür bulunmaktadır. Literatürde benzer konularda çalışmalar mevcuttur ancak genellikle biyogaz santralleri silaj, sığır gübresi, evsel atıklar ve bunların karışımları ile işletilmektedir. Direkt olarak tavuk gübresinden biyogaz üretiminden geriye kalan katı fermente ürün, bu yönüyle alışlagelmişin dışında bir atık grubunu temsil etmektedir. Bu bağlamda materyal özelinde bu çalışmanın önemli bir yere sahip olduğu düşünülmektedir.

1.6. Peletleme, Torefaksiyon ve Yakma

Biyokütleden enerji üretiminde yakma, en eski ve en olgunlaşmış teknik olmasına rağmen, daha verimli ve daha çevreci yakma sistemlerinin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar her zaman güncelliğini korumaktadır (Oberberger, 1998). Biyokütle yakıtları, kömürle kıyaslandığında daha düşük karbon miktarı, daha yüksek oksijen ve nem içeriği ve düşük kalorifik değerlere sahiptir ve uçucular bakımından zengin, sabit karbon bakımından ise kömürden daha düşük bir değere sahiptir. Atık biyokütle yakıtları, higroskopik yapıları nedeniyle yüksek nem içeriğine sahiptir. Geometrik olmayan belirsiz hacimlerde, düşük yığın yoğunluğunda bulunurlar. Öğütülme ve işlenebilirlik açısından zayıf özelliklere sahiptirler. Homojen değildirler, ayrıca biyolojik bozunmaya karşı dirençsizdirler gösterirler (Chen vd., 2021).

Biyokütlenin düşük yakıt karakteristik özellikleri nedeni ile yakılmasının önündeki güçlükler, peletleme ile biyoyakıt özelliklerinin geliştirilmesi ile aşılabilmektedir. Peletleme işlemi, yakıt sistemlerine besleme sürecinde, tüm lojistik süreçlerde, termodinamik ve ısı transferinde verimlilik sağlamaktadır. Ayrıca, pelet materyalinin

homojenliği ve yoğunluğu, işlenmemiş biyokütle materyali ile kıyaslandığında ileri seviyelerde olduğundan, önceden belirlenmiş yakma teknolojisi ve tedarik sistemi özelliklerine uygunluk da sağlanmaktadır. Bunun yanı sıra, biyoyakıt peletlerinin iyi bir biçimde belirlenmiş ve neden-sonuç içerisinde incelenmesi mümkün olan çeşitli teknik standartları da mevcuttur. Peletlemenin sağladığı tüm bu avantajlar, yakıt sisteminin genel verimliliğini ve performansını artırarak, daha iyi bir yanma ve enerji üretim sürecini mümkün kılmaktadır (Tumuluru vd., 2011). Ayrıca standartlarla uyumlu peletlerin, dünya biyoyakıt ticaretinde kolayca pazarlanması mümkündür.

Çevresel olarak, ele alındığında biyokütle yakıtları doğal gaz kullanımından daha kirleticidir ancak kalitesiz kömürlerin yakılmasından daha az kirliliğe sebep olmaktadır. Biyokütlenin yanması atmosfere 200'den fazla farklı kimyasal kirletici emisyonuna neden olmaktadır. Bu kirleticiler arasında 14 kanserojen, 4 kokarsinojen ve hücre duvarlarına zarar veren 6 toksinin yanı sıra mukus pıhtılaştırıcı maddeleri de içermektedir. Odunun yakılmasından kaynaklanan dumanın bronşit, amfizem, kanser ve diğer ciddi hastalıklara neden olduğu bilinmektedir. Küresel olarak, özellikle açık ateşte odunla yemek pişirilen, geri kalmış ve gelişmekte olan ülkelerde, yaklaşık 4 milyar insan sürekli olarak dumana maruz kalmaktadır. Büyük miktarlarda partikül madde ve çeşitli kanserojen maddeler de dahil olmak üzere 200'den fazla kimyasal madde içeren bu duman, Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) tarafından kabul edilebilir seviyelerin oldukça üzerinde kirlilik seviyelerindedir. Dünya çapında yakacak odun dumanının her yıl 4 milyon çocuğun ölümüne neden olduğu tahmin edilmektedir (Pimentel, 2003). Bu açıdan biyokütle yakıtlarının kalitesinin iyileştirilmesine yönelik araştırmalar, insan ve çevre sağlığı açısından olumlu etkiye sahiptir.

Biyokütle kaynaklarının, yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla uygulanan işlemlerden başka birisi ise termokimyasal bir işlem olan torefaksiyondur. Torrefaksiyon, biyokütlenin 200-300°C gibi göreceli olarak düşük sıcaklık aralığında, oksijensiz ortamda belirli bir süre ısıtıldığı, oksijeni, nemi ve basit uçucuları uzaklaştırarak, biyokütle materyalinin daha yüksek üst ısı değeri ve daha iyi yakıt karakteristikleri kazanmasını amaçlayan bir ön işlemdir. Torrefaksiyon işleminin diğer adları kavurma, yavaş ve hafif piroliz, odun pişirme ve yüksek sıcaklıkta kurutmadır (van der Stelt vd., 2011). Çalışmada katı fermente ürün (KFÜ) ve torefaksiye edilmiş KFÜ

(TKFÜ) materyali, karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve torefaksiyonun biyoyakıt parametreleri üzerindeki olası etkileri belirlenmiştir.

Biyokütle yakıtlarının neden olduğu sorunların çözümü için, ideal biyokütle yakıtlarının geliştirilmesi, verimli yakma sistemlerinin tasarımı ve operasyon parametrelerinin optimizasyonunun gerçekleştirilmesi, kullanılacak biyokütle yakıtının veya yakıtlarının ayrıntılı özellikleri ve kalite parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir (Hupa vd., 2017).

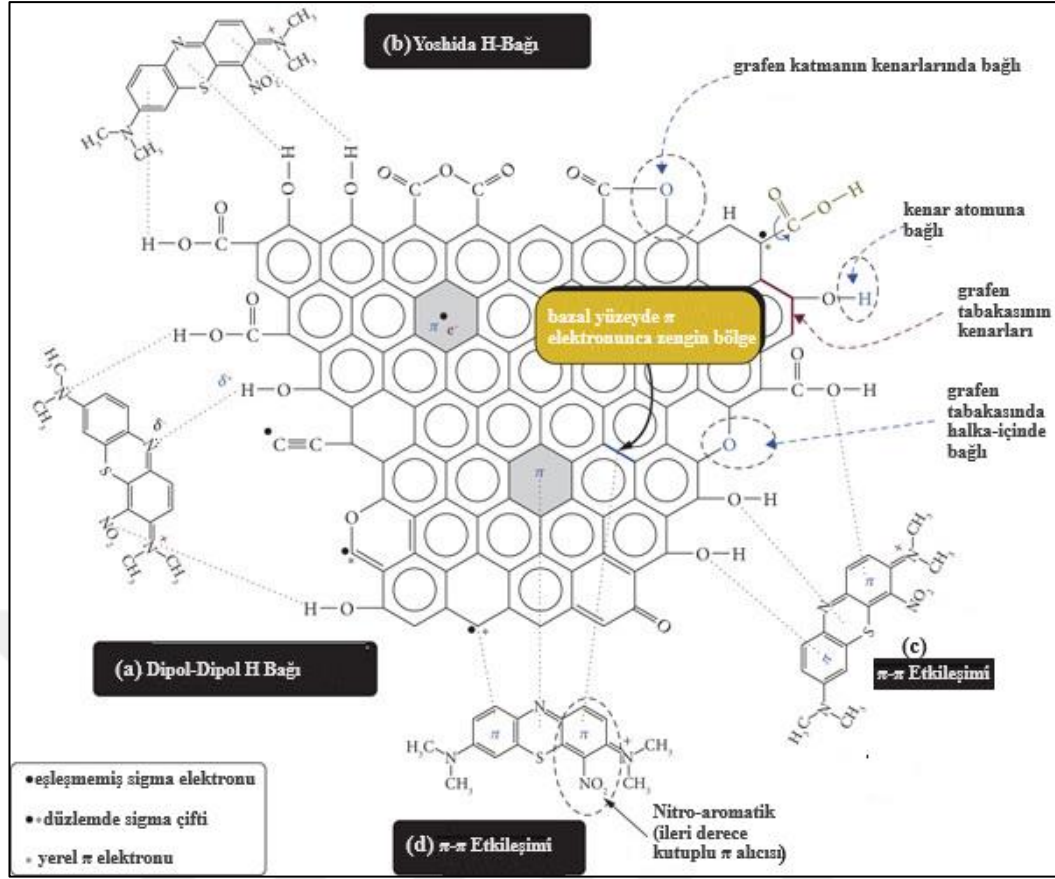
Oksidan türü (hava, oksijen, oksijen zenginleştirme), oksidan-yakıt oranı (stokiyometri), yakıcı türü (örn. sabit, ızgara, dolaşımli, akışkan yatak), emisyon sınırları ve diğer birçok faktör dahil olmak üzere yanma koşullarının da bilinmesi gerekmektedir. Yanma sürecinin tamamen modellenmesi, katı hammaddenin pirolizi ve gazlaştırılması ile birlikte önemli sayıda reaksiyon ve reaksiyon ara ürününü içeren homojen ve heterojen oksidasyon kinetiklerini içermektedir. Hidrojen ve CH₄ gibi yakıtların yanması için kapsamlı modeller geliştirilmiştir, ancak biyokütle gibi daha karmaşık ve homojen olmayan yakıtlar için tam olarak stokiyometrinin belirtilmesi mümkün değildir (Jenkins vd., 1998c). Ancak biyokütlenin yanmasına ait bir denklem yaklaşık olarak aşağıdaki gibi Denklem (1.1)'de ifade dilmıştır (Jenkins vd., 1998).

$$\begin{aligned} Cx_1Hx_2Ox_3Nx_4Sx_5Clx_6Six_7Kx_8Cax_9Mgx_{10}Nax_{11}Px_{12}Fex_{13}Alx_{14}Tix_{15} + \\ n_1H_2O + n_2(1 + e)(O_2 + 3.76N_2) = n_3CO_2 + n_4H_2O + n_5O_2 + n_6N_2 + n_7CO + \\ n_8CH_4 + n_9NO + n_{10}NO_2 + n_{11}SO_2 + n_{12}HCL + n_{13}KCl + n_{14}K_2SO_4 + n_{15}C + \\ \dots \end{aligned} \quad (1.1)$$

1.7. Atık Biyokütleden Aktif Karbon Üretimi

Atık biyokütlenin değerlendirilmesi, yenilenebilir, yaygın olarak bulunabilir, ucuz ve fosil kaynaklarla kıyaslandığında çevre dostu olması nedeniyle tüm dünyada giderek artan bir ilgi görmektedir. Atık biyokütlenin değerlendirilmesine yönelik çalışmalardan birisi de aktif karbon üretimidir (Karagöz vd., 2008). Aktif karbon, düzenli iç gözenek yapısı içeren, karbon bakımından zengin malzemeleri için kullanılan bir terimdir. Yüksek yüzey alanı, düzenli bir dağılım gösteren makro, mezo ve mikro gözenekler ve aktif karbon yüzeyinde bulunan çok çeşitli kimyasal

fonksiyonel gruplar, aktif karbonları, çok çeşitli uygulamaya sahip çok yönlü bir malzeme haline getirmektedir. Aktif karbonlar, su ve atık su arıtma endüstrilerinde en eski, yaygın olarak kullanılan ve en popüler adsorbent olarak dünya çapında kabul görmüştür (Tay vd., 2009; Bhatnagar vd., 2013). Biyokütle atıklarının aktivasyon süreci genel olarak, fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olarak iki basamakta incelenir, birinci adımda yer alan fiziksel aktivasyon, düşük sıcaklıklarda materyal içeriğindeki uçucuların uçurulması ve daha yüksek sıcaklıklarda karbonlaştırma işlemidir (Bhatnagar vd., 2013). Kimyasal aktivasyon, ise ana materyalin karbonizasyon adımıdan önce veya sonra dehidrasyon özelliğine sahip bir kimyasal madde ile emprenye edilmesini ifade etmektedir. Ana materyalden suyu ve safsızlıkları uzaklaştırmak için kullanılır. Sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3), fosforik asit (H_3PO_4), çinko klorür ($ZnCl_2$), potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH) ve kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) çeşitli kimyasal aktifleştirici maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal emdirilmiş biyokütle, genişletilmiş yüzey alanına ve gözenekli bir yapıya sahip aktif karbon elde edilmesi için inert bir atmosfer altında (yanmanın gerçekleşmediği) ısıtılmasına tabi tutulur, bu işlem termal aktivasyon olarak adlandırılmaktadır. Kimyasal maddeler, bozunma, suyun uzaklaştırılması ve karmaşık karbon moleküllerinin oluşturulması, safsızlıkların giderilmesi gibi yollarla aktif karbondaki gözenek yapılarının meydana gelmesini sağlar (Bhatnagar vd., 2013). Aktif karbon materyalleri, gaz ve sıvı fazları adsorpsiyon kabiliyetleri açısından yüksek nitelikli malzemelerdir ve yıllık üretimlerinin yaklaşık olarak 2 000 000 ton olduğu tahmin edilmektedir (Marsh ve Reinoso, 2006). Bu çalışmada, mutlak atık olarak ekonomik ömrünü tamamlayan KFÜ materyalinin, aktif karbona dönüşüm olasılıkları incelenmiştir. Aktif karbon çeşitli kirleticiler ve partiküllerin adsorpsiyon ile tutulmasında kullanılan önemli bir materyaldir, adsorpsiyon mekanizmasının işlerliğinde, temel olarak dört süreç söz konusudur; (a) yığın transfer, (b) film difüzyonu, (c) gözenek difüzyonu ve (d) parçacık içi difüzyon. Toplu transfer, adsorbat moleküllerinin çözelti fazında anlık olarak taşınmasıdır. Film difüzyon formunda adsorbat molekülleri, hidrodinamik sınır yoluyla adsorban molekülünün dış yüzeyine aktarılır. Gözenek difüzyonu, adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözeneklerine transferini içermektedir, böylece genel adsorpsiyon oranı azalır. Son olarak, parçacık içi difüzyon, adsorbat moleküllerinin adsorbanın dışından adsorbanın gözeneklerine ve ayrıca gözenek duvarı yüzeyleri boyunca difüzyonunu kapsar (Weber ve Smith, 1987; Sharma vd., 2022). Şekil 1.2’de adsorpsiyon mekanizması görülmektedir.



Şekil 1.2. Aktif karbon adsorpsiyon mekanizması (Sharma vd., 2022)

Bağlanma, elektrostatik ve π - π ve n- π etkileşimleri gibi çeşitli etkileşimler adsorpsiyon mekanizmasında önemli bir rol oynamaktadır. π - π elektron verici-alıcı etkileşimleri olarak da bilinen π - π etkileşimleri, aktif karbonun π -elektronları ile adsorbat molekülleri arasında gerçekleşmektedir. Aktif karbonun kenarlarında ve yüzeyinde elektron çekici grupların varlığı, π elektron yoğunluğunda kayda değer bir düşüşe neden olmaktadır. Metal katyonların aktif karbon ile uzaklaştırılması genellikle π -elektron bulutu ile metal katyonları arasında bulunan C π -katyon etkileşimleri tarafından gerçekleştirilmektedir. (Coughlin ve Ezra, 1968; Sharma vd., 2022).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Biyokütle

Biyokütle, bitkilerden (algler, ağaçlar ve tarımsal ürünler dahil) kaynaklanan tüm organik maddeler için kullanılan bir terimdir. Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş ışığını fotosentez yoluyla bitki materyaline dönüştürmesiyle üretilir ve tüm kara ve su bazlı bitki örtüsünün yanı sıra tüm organik atıkları da içermektedir. Biyokütle, organik maddenin ve daha az ölçüde inorganik maddenin karmaşık heterojen bir karışımı olup, farklı kökenlere sahip çeşitli katı ve sıvı fazları veya mineralleri içermektedir (Vassilev ve Vassileva, 2009). Biyokütlenin yapısı ve elementel kompozisyonu, taksonomisine göre incelendiğinde, odun ve odunsu biyokütle CaO, M, MgO, Mn ve uçucu madde bakımından zengindir; ancak A (A grubu elementler: Li, Na, K, Rb, Cs ve Fr), Cl, N, P₂O₅, S, SiO₂ ve SO₃ bakımından fakirdir. Otsu ve hasat atığı biyokütle ise sabit karbon, K₂O, O ve uçucu madde bakımından zengin, C, H ve CaO bakımından fakirdir. Çim grubu biyokütle; K₂O, O, SiO₂ ve uçucu madde bakımından zengin; fakat Al₂O₃, C, CaO, H ve Na₂O bakımından fakirdir. Saplar ve samanlar; Cl, K₂O, O ve SiO₂ bakımından zengin; C, H ve Na₂O bakımından fakirdir. Diğer artıklar sabit karbon, K₂O, MgO ve P₂O₅ bakımından zengin; Cl bakımından ise fakirdir. Hayvansal biyokütle A grubu elementler, C, CaO, Cl, H, N, Na₂O, P₂O₅, S ve SO₃ bakımından zengin; Al₂O₃, Fe₂O₃, M, MgO, Mn, O, SiO₂, TiO₂ ve uçucu madde bakımından fakirdir. Kirli biyokütle A grubu elementler, Al₂O₃, C, Cl, Fe₂O₃, H, N, S ve TiO₂ bakımından zengindir; fakat sabit karbon, K₂O ve P₂O₅ bakımından fakirdir (Vassilev vd., 2010). Biyokütle materyallerinin detaylı bir kimyasal kompozisyonu Çizelge 2.1’de verilmiştir (Vassilev vd., 2010).

Çizelge 2.1. Biyokütle materyallerinin detaylı kimyasal kompozisyonları

Sembol	Grupların ve alt grupların sıralaması
Nem	Odun ve Odunsu Biyokütle > Bitkisel tarımsal çimler > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Bitkisel tarım atıkları > Kirli Biyokütle Atığı > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Hayvansal Atıklar
Uçucu Madde	Bitkisel tarımsal çimler > Odun ve Odunsu Biyokütle > Bitkisel tarım atıkları > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Kirli Biyokütle Atığı > Hayvansal Atıklar
Sabit Karbon	Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Bitkisel tarım atıkları > Odun ve Odunsu Biyokütle > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Bitkisel tarımsal çimler > Hayvansal Atıklar > Kirli Biyokütle Atığı
A grubu elementler	Hayvansal Atıklar > Kirli Biyokütle Atığı > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Bitkisel tarım atıkları > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Bitkisel tarımsal çimler > Odun ve Odunsu Biyokütle
C	Hayvansal Atıklar > Kirli Biyokütle Atığı > Odun ve Odunsu Biyokütle > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Bitkisel tarım atıkları > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Bitkisel tarımsal çimler
O	Bitkisel tarımsal çimler > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Bitkisel tarım atıkları > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Odun ve Odunsu Biyokütle > Kirli Biyokütle Atığı > Hayvansal Atıklar
H	Hayvansal Atıklar > Kirli Biyokütle Atığı > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > (Odun ve Odunsu Biyokütle, Bitkisel tarım atıkları) > (Bitkisel tarımsal çimler, Bitkisel ve Tarımsal Samanlar)
N	Hayvansal Atıklar > Kirli Biyokütle Atığı > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > (Bitkisel tarım atıkları, Bitkisel ve Tarımsal Samanlar) > Bitkisel tarımsal çimler > Odun ve Odunsu Biyokütle
S	Hayvansal Atıklar > Kirli Biyokütle Atığı > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > (Bitkisel tarım atıkları, Bitkisel ve Tarımsal Samanlar) > Bitkisel tarımsal çimler > Odun ve Odunsu Biyokütle
Cl	Hayvansal Atıklar > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Kirli Biyokütle Atığı > Bitkisel tarımsal çimler > Bitkisel tarım atıkları > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Odun ve Odunsu Biyokütle
SiO ₂	Bitkisel tarımsal çimler > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Kirli Biyokütle Atığı > Bitkisel tarım atıkları > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Odun ve Odunsu Biyokütle > Hayvansal Atıklar

Çizelge 2.1. Biyokütle materyallerinin detaylı kimyasal kompozisyonları (Devam)

CaO	Hayvansal Atıklar > Odun ve Odunsu Biyokütle > Kirli Biyokütle Atığı > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Bitkisel tarım atıkları > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Bitkisel tarımsal çimler
K ₂ O	Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Bitkisel tarım atıkları > Bitkisel tarımsal çimler > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Odun ve Odunsu Biyokütle > Hayvansal Atıklar > Kirli Biyokütle Atığı
P ₂ O ₅	Hayvansal Atıklar > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Bitkisel tarımsal çimler > Bitkisel tarım atıkları > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Kirli Biyokütle Atığı > Odun ve Odunsu Biyokütle
Al ₂ O ₃	Kirli Biyokütle Atığı > Odun ve Odunsu Biyokütle > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Bitkisel tarım atıkları > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Hayvansal Atıklar > Bitkisel tarımsal çimler
MgO	Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Odun ve Odunsu Biyokütle > Bitkisel tarım atıkları > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Bitkisel tarımsal çimler > Kirli Biyokütle Atığı > Hayvansal Atıklar
Fe ₂ O ₃	Kirli Biyokütle Atığı > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Odun ve Odunsu Biyokütle > Bitkisel tarım atıkları > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Bitkisel tarımsal çimler > Hayvansal Atıklar
SO ₃	Hayvansal Atıklar > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Bitkisel tarımsal çimler > Bitkisel tarım atıkları > Kirli Biyokütle Atığı > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Odun ve Odunsu Biyokütle
Na ₂ O	Hayvansal Atıklar > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Odun ve Odunsu Biyokütle > Bitkisel tarım atıkları > Kirli Biyokütle Atığı > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Bitkisel tarımsal çimler
TiO ₂	Kirli Biyokütle Atığı > Odun ve Odunsu Biyokütle > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Bitkisel tarım atıkları > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Bitkisel tarımsal çimler > Hayvansal Atıklar
Mn	Odun ve Odunsu Biyokütle > Bitkisel tarımsal çimler > Bitkisel ve tarımsal faaliyetlerden geri kalan biyokütle > Kirli Biyokütle Atığı > Bitkisel tarım atıkları > Bitkisel ve Tarımsal Samanlar > Hayvansal Atıklar

Biyokütlenin, enerji üretimi ya da herhangi bir faydalı materyale dönüşümü için kullanılması için tanımlanmasında başlıca kimyasal bileşiminin test edilmesi ve bilinmesi, detaylı bir şekilde karakterizasyonu gerekmektedir. Biyokütlenin doğru bir

biçimde enerjiye dönüştürülmesi için bileşiminin tam olarak bilinmesi gereklidir. Biyokütle çeşitleri, kimyasal bileşimleri ve özellikle içerdiği külün bileşenleri bakımından büyük değişkenlik göstermektedir. Bu değişkenlik, farklı biyokütle kaynakları arasındaki genetik çeşitlilikten kaynaklanmaktadır. Biyokütle içerisinde bulunma miktarına göre, çoktan aza sıralanmış haldeki elementler C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, Mn ve Ti'dir (Vassilev vd., 2010). Biyokütle çeşitlerinin sınıflandırılması, Çizelge 2.2'de sunulmuştur.

Çizelge 2.2. Biyokütle kaynaklarına ait genel bir sınıflandırılma (Vassilev vd., 2010)

Biyokütle Türü	Biyokütle alt grubu, çeşitler ve türleri
Odun veya odunsu biyokütle	Odun ve odunsu biyokütle, iğne yapraklı ya da yaprak döken ağaçlardan elde edilen her türlü odunsu materyaller; bu materyaller yumuşak ya da sert yapıda olabilmektedir. Çeşitli ağaç türlerine ait saplar, dallar, yapraklar ve kabuklar yanı sıra yongalar, topaklar, peletler, briketler, orman endüstrisi, mobilyacılık, marangozluk, kereste fabrikalarının talaş, yonga, artık parça gibi atıkları.
Otsu ve tarımsal biyokütle	Tek yıllık veya çok yıllık bitkilerden, tarlada kalan veya işlenmiş biyokütle ve geriye bıraktıkları otlar ve çiçekler örneğin; alfalfa, arundo, bambu, bana, brassica, cane, cynara, miscanthus, switchgrass, timothy) Samanlar (arpa, fasulye, keten, mısır, nane, yulaf, kolza, pirinç, çavdar, susam, ayçiçeği, buğday) Diğer kalıntılar (meyveler, iç kabuklar, dış kabuklar, çekirdekler, iç çekirdekler, tahıllar, tohumlar, hindistan cevizi lifleri, saplar, koçanlar, çekirdekler, küspe, gıda, yem, posalar, kekler)
Sucul Biyokütle	Deniz veya tatlı su algleri; makroalgler (mavi, yeşil, mavi-yeşil, kahverengi, kırmızı) veya mikroalgler; deniz yosunu, kelp, göl otu, su sümbülü)
Hayvan ve insan biyokütle atıkları	Kemikler, et-kemik unu, kan, kanatlı endüstrileri altlık malzemeleri, ölü hayvanlar çeşitli fekal gübreler, diğer insan ve hayvan atıkları
Kirlenmiş biyokütle ve endüstriyel biyokütle atıkları (yarı biyokütle)	Belediye katı atıkları, yıkıntı molozları, çöpten türetilmiş yakıtlar, kanalizasyon çamuru, hastane atıkları, kağıt hamuru çamuru, atık kağıtlar, mukavva atıkları, sunta, lif levha, kontrplak, ahşap paletler ve kutular, demiryolu traversleri, tabakhane atıkları, kirli su arıtma çamuru.
Karışık biyoküteller	Çeşitli üretim ya da doğal faaliyetler sonucu yukarıda verilen biyokütle çeşitlerinin bir arada bulunduğu biyoküteller.

Çizelge 2.2’de sınıflandırılan biyokütle kaynakları içerisinde, yıllık tarımsal atık miktarının yaklaşık olarak 1.300 milyon ton olduğu ve bu atıkların çevresel maliyetinin, küresel sera gazı emisyonlarının yaklaşık %3’ü olabileceği tahmin edilmektedir (Lee vd., 2022). Bazı faaliyet alanlarında, tarım-gıda endüstrisi atıkları, üretimi yapılan materyallerden daha fazla hacimde üretilmektedir (Sanchuki vd., 2011). Tarımsal işlemlerden geriye kalan atıkların uygun bertaraf yöntemleri uygulanmadan çevreye bırakılması çevre kirliliğine sebep olmakta ve insan ve hayvan sağlığını olumsuz etkilemektedir (Sadh vd., 2018).

Biyokütle enerjisi, güneş ışığı enerjisinin kimyasal bağlarda depolandığı organik madde olarak nitelendirilebilir. Bitişik karbon, hidrojen ve oksijen molekülleri arasındaki bağlar sindirim, yanma veya ayrışma yoluyla kırıldığında, bu maddeler depoladıkları kimyasal enerjiyi serbest bırakır. Biyokütle insanlık için her zaman önemli bir enerji kaynağı olmuştur ve şu anda dünya enerji arzının %10-14’üne katkıda bulunduğu tahmin edilmektedir (McKendry, 2002). Biyokütleden enerji üretilmesi için uygulanan en yaygın ve en bilinen metot, biyokütlenin yakılmasıdır (Jenkins vd., 2019).

Biyokütle, şu anda küresel tarım dışı enerji tüketiminin %6’sını teşkil etmektedir ve bu katkının büyük bir kısmı, düşük verimli ve kirlletici biyokütle yakma sistemleri ile gerçekleştirilmektedir (Jenkins vd., 1998; Kaltschmitt, 2019).

2.2. Biyokütleden Yakıt Peleti Üretimi

Doğal haliyle, biçimsiz, belirsiz geometrik yapılarda, yüksek nem miktarlarında ve bu durumun sonucu olarak düşük enerji yoğunluğuna ve düşük bir kalorifik değere sahip biyokütle kaynakları, peletlenerek yakma sistemleriyle uyumlu, verimli, standartlara uygun kaliteli yakıtlar haline getirilebilir (Oberberger ve Thek, 2010; Kocsis ve Csanády, 2019). Pelet, biyokütlenin sıkıştırılmasıyla elde edilen silindirik organik kökenli bir yakıttır. Bu peletler genellikle tarımsal artıklardan, orman yan ürünlerinden ve ağaç endüstrisinden elde edilir. Biyokütle peletleri sadece düşük maliyetleri nedeniyle değil aynı zamanda kullanım ve depolama kolaylığı nedeniyle de petrol yakıtları, doğal gaz ve elektrikle rekabet edebilmektedir (Karkania vd., 2012).

Ağaç ve odun kökenli peletler, yapısal özellikleri sebebiyle düşük kül içeriğine sahiptirler (genellikle %1'den az). Bunların yüksek uçucu madde konsantrasyonları ve üstün kalorifik değerleri, uluslararası normlara ve kapsamlı bir ticaret ağına uygun olarak uluslararası ticarete önemli bir yer edinmelerini sağlar. Bu nedenle, pelet terimi genellikle ağaç ve odun endüstrisi kökenli peletleri ifade etmek için kullanılır.

Ancak, odun ve ağaç kökenli peletlerden ağaç kabuklarını hariç tutmak gerekmektedir. Ağaç kabukları, odun ile kıyaslandığında, Alüminyum ve Silisyum elementlerini ve külü daha yüksek miktarda içermektedirler (Someshwar, 1996). Ayrıca odun ve odun kökenli yakıtlar, diğer biyokütle kaynaklarıyla kıyaslandığında, genellikle daha düşük kül miktarlarının yanı sıra, daha düşük Cl, K, N, S ve Si elementleri konsantrasyonlarına ve daha yüksek miktarda C ve Ca elementi konsantrasyonlarına sahiptirler (Bryers, 1996; Sander, 1997; Obernberger vd., 1997, 2006; Baxter vd., 1998). Ayrıca, tek yıllık, otsu ve hızlı büyüyen ağaç dalı, yaprak, saman, ot gibi vejetatif aksamalar, ağaçların gövdeleri, büyük dalları ve kabuklarıyla karşılaştırıldığında, daha yüksek miktarda nem, kül ve mobil elementler olan Cl, K, Mg, N, P, S ve bazı durumlarda Na içerdiği belirtilmiştir (Easterly ve Burnham, 1996; Miles vd., 1996; Jenkins vd., 1998c; Paulrud ve Nilsson, 2001; Monti vd., 2008). Literatür incelendiğinde, ağaç ve ağaç ürünleri haricinde çok çeşitli materyal gruplarından, yakıt amaçlı peletler üretildiği ve çeşitli testlerinin gerçekleştirilerek raporlandığı görülmektedir.

PET şişe (poly-ethylene) atıklarından yapılan pelet yakıtı üretimi çalışmasında, plastik atıklarının nem içeriğinin %10.93, yığın yoğunluğunun 1.082 (gm/cc) olduğu bildirilmiştir, ayrıca %98.27 oranında uçucu madde, %4.06 oranında kül oranı, yapılan deneyler sonucunda bulunmuştur. Üretilen peletler, 45.47 MJ/kg kalorifik değere sahiptir (Begum ve Fawzia, 2022).

Arpa samanından yapılan peletlerde, %100 arpa samanından oluşan peletler, %7.2 nem içeriğine sahiptir, Yakın analiz sonuçlarına göre; kuru bazda kül oranı %10.51, uçucu madde oranı %69.16 ve sabit karbon oranı %20.33 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, temel analizde kuru bazda karbon oranı %43.85, oksijen oranı %39.27, hidrojen oranı %5.50, azot oranı %0.77 ve kükürt oranı %0.10 olarak belirlenmiştir. Enerji değerleri ise; brüt kalorifik değerinin kuru bazda 17.43 MJ/kg olduğu tespit edilmiştir. Nemli bazda net

kalorifik değer 14.89 MJ/kg, kuru bazda net kalorifik değer 16.23 MJ/kg ve kl içermeyen kuru bazda net kalorifik değer ise 18.14 MJ/kg olarak bildirilmiştir. Enerji değerlerine odaklandığımızda; brüt kalorifik değerinin kuru bazda 17.43 MJ/kg olduğu görülmektedir. Nemli bazda net kalorifik değer 14.89 MJ/kg, kuru bazda net kalorifik değer 16.23 MJ/kg ve kl içermeyen kuru bazda net kalorifik değer ise 18.14 MJ/kg olarak saptanmıştır. Enerji değerlerine odaklandığımızda; brüt kalorifik değerinin kuru bazda 17.43 MJ/kg olduğu görülmektedir. Nemli bazda net kalorifik değer 14.89 MJ/kg, kuru bazda net kalorifik değer 16.23 MJ/kg ve kl içermeyen kuru bazda net kalorifik değer ise 18.14 MJ/kg olarak saptanmıştır (Serrano vd., 2011).

Kışlık buğday, kışlık kolza ve mısır samanlarından yapılan peletleme çalışmasında, üretilen peletler arasında en iyi kalorifik değer sonuçları mısır samanından yapılan peletlerden elde edilmiştir (16.22 MJ/kg). Bu sonuçlar, buğday ve kanola samanı karışımında biraz daha düşüktür (15.33 MJ/kg). Peletlerin yığın yoğunluğunun analizinden, en düşük değerin buğday samanından yapılan peletlerde (407.7 kg/m^3) elde edildiği, en yüksek değerin ise mısır samanından yapılan peletlerde (566.9 kg/m^3) kaydedildiği görülmektedir. Üretilen peletlerin mekanik dayanıklılığının analizinde, en düşük dayanıklılığın kanola samanından yapılan peletlerde (%96.1) elde edildiği, en ykseğinin ise buğday ve mısır samanı karışımından yapılan peletlerde (%97.7) olduğu kanıtlanmıştır (Niedziłka vd., 2015).

zm marcı ve domates atıklarından yapılan yakıt peletlerinde, element analizi sonuçlarına göre, üzüm marcının bileşiminde %42.2 karbon (C), %3.5 hidrojen (H), %3.0 azot (N), %39.3 oksijen (O) ve %0.25 kükürt (S) bulunmaktadır. Domates atıkları için, elementel analiz sonuçlarına göre %59.4 karbon (C), %7.6 hidrojen (H), %1.6 azot (N), %23.4 oksijen (O) ve %0.35 kükürt (S) kompozisyondan oluşmaktadır. zm marcının nem (M) içeriği %10, uçucu madde (VM) içeriği %50, sabit karbon (FC) içeriği %28 ve kl içeriği %12 olarak belirlenmiştir. Domates atıklarının ise nem içeriği %8, uçucu madde içeriği %76, sabit karbon içeriği %8 ve kl içeriği %8 olarak belirlenmiştir. Yoğunluk (ρ) değerleri açısından üzüm marcı 451 kg/m^3 iken, domates atıkları için bu değer 50 kg/m^3 'tür. Alt ısıl değer (LHV) analizine göre, üzüm marcı için 16.2 MJ/kg ve domates atıkları için 19.5 MJ/kg olarak kaydedilmiştir. Enerji yoğunluğu (ED) değerleri ise üzüm marcı için 7306 MJ/m^3 ve domates atıkları için

975 MJ/m³ olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, üzüm marcı ve domates atıklarının enerji üretimi için potansiyel bir kaynak olabileceğini göstermektedir (Kraiem vd., 2016).

Zeytin ağacı budama atıkları, pirina ve santrifüj atıklarından yapılan bir peletleme çalışmasında sonuçlar 17225-6 standartları ile karşılaştırılmıştır. Zeytin budama atıkları, 1. faz santrifüj atığı pirina ve 2. faz santrifüj atığı pirina peletlenerek testlere tabii tutulmuştur. Zeytin ağacı budama atığı için boyutlar çap: 6.1, uzunluk ise 21 mm arasındadır. Bu EN 17225-6 standardının belirlediği boyut aralığında yer almaktadır. Kül içeriği, %2.9 ile %5'ten küçük ve standarda uygundur. Mekanik dayanıklılık %96.8 değeri ile izin verilen değerler içerisinde. Net kalorifik değer 17.8 MJ/kg ile standart gerekliliğinin üstündedir. Yığın yoğunluğu 644.1 kg/m³ ile standartlar içerisinde. Azot, kükürt ve klor değerleri sırasıyla %1.0, %0.15 ve %0.02'dir. Bu değerler belirlenen standartların altında yer almaktadır. Diğer metal içerikleri için Arsenik, Kadmiyum, Civa değerleri belirtilen sınırların altında bulunmaktadır. Kurşun değeri belirtilen standartlara uyarken, Bakır değeri 4.7 mg/kg ile belirlenen sınırları aşmaktadır. 2. faz pirina peletlerinin boyutları çap: 6.1 ve uzunluğu 22.5 mm'dir. Bu da belirlenen standartlara uygundur. Kül içeriği %4.3 ile standartlara uygundur. Mekanik dayanıklılık %92.6 ile standartların altındadır. Net kalorifik değer 20.4 MJ/kg ile ilgili standartların üzerindedir. Yığın yoğunluğu 653.6 kg/m³ ile standartlar çerçevesinde bildirilmiştir. Azot değeri %2.0 ile belirlenen sınırlarda bulunmaktadır. Diğer tüm metaller için değerlerin belirlenen sınırların içinde kaldığı gözlemlenmektedir. 3. faz pirina peletlerinin boyutları belirlenen standartlara uygundur. Kül içeriği %2.4, mekanik dayanıklılık %97.5, 19.6 MJ/kg değerleri ile standartlara uygundur. Yığın yoğunluğu 622.5 kg/m³ ile standartlar içindedir. Azot, kükürt ve klor değerleri belirlenen standartların altında yer almaktadır. Diğer metal içerikleri için arsenik, kadmiyum ve civa değerleri belirtilen sınırların altında bulunmaktadır. Ancak Bakır değeri 14.2 mg/kg ile belirlenen sınırları aşmaktadır (Barbanera vd., 2016).

Kül içeriği veya karbon ve hidrojen içeriği, biyokütle materyalinin yüksek veya düşük kalorifik değere sahip olup olmadığının kabaca belirlenmesinde kullanılabilir. Kül içeriği %17'den fazla olan veya birleşik C ve H içeriği %40'tan az olan biyokütle materyali düşük ısı enerji değerine sahiptir. Aksine, kül içeriği %5'ten az olan veya birleşik C ve H içeriği %50'den fazla olan biyokütle materyali yüksek ısı enerji

değerine sahiptir. Optimum nem içeriği dahilinde, biyokütle materyalinin kalorifik değeri karbon içeriği ile doğru orantılıdır. Biyokütle peletlerinin yığın yoğunluğu ne kadar yüksekse, yanma süreci sırasında ulaşılan pik yanma sıcaklığı o kadar yüksektir. Yüksek pik sıcaklığı, yanma sırasında ısı konveksiyonu ve radyasyonuna fayda sağlar (Purwanto vd., 2010). Farklı biyokütle peletlerinin enerji potansiyelini değerlendiren çalışma, yarfıstığı kabukları, buğday samanı ve mısır samanının yakın ve nihai analiz sonuçlarını sunmaktadır. Yarfıstığı kabuklarının yakın analizinde, %10.01 kül, %71.76 uçucu madde, %16.06 sabit karbon içeriği belirlenmiş ve 19.20 MJ/kg yüksek ısı değeri ile en yüksek enerji potansiyeline sahip olduğu gözlemlenmiştir. Buğday samanında %8.48 kül, %74.05 uçucu madde, %15.37 sabit karbon içeriği ve 18.43 MJ/kg yüksek ısı değeri; mısır samanında ise %6.811 kül, %72.76 uçucu madde, %17.53 sabit karbon içeriği ve 17.81 MJ/kg yüksek ısı değeri tespit edilmiştir. Nihai analiz sonuçlarına göre, yarfıstığı kabuklarında %41.75 Karbon, %6.10 Hidrojen, %0.52 Azot, %0.54 Kükürt ve %40.77 Oksijen içeriği; buğday samanında %43.15 Karbon, %5.01 Hidrojen, %0.41 Azot, %0.09 Kükürt ve %42.56 Oksijen içeriği; mısır samanında ise %43.18 karbon, %5.43 hidrojen, %0.41 azot, %0.12 kükürt ve %43.75 oksijen içeriği bulunmuştur. Kül inorganik bileşen analizleri, yarfıstığı kabuklarının külünde %0.368 Na₂O, %7.932 MgO, %6.670 Al₂O₃, %30.82 SiO₂, %7.02 P₂O₅, %7.09 SO₃, %22.89 K₂O, %13.42 CaO ve %3.78 Fe₂O₃; buğday samanının külünde %8.22 Na₂O, %3.73 MgO, %4.43 Al₂O₃, %42.86 SiO₂, %4.10 P₂O₅, %7.83 SO₃, %23.99 K₂O, %4.25 CaO ve %0.59 Fe₂O₃; mısır samanının külünde ise %0.511 Na₂O, %3.60 MgO, %4.78 Al₂O₃, %41.56 SiO₂, %8.069 P₂O₅, %7.79 SO₃, %25.50 K₂O, %6.57 CaO ve %1.62 Fe₂O₃ oranlarına sahip olduğu tespit edilmiştir (Zhai vd., 2022). %40 hızar talaşı ve %60 hint yağı işleme atıklarından yapılan briket çalışmasında, briket boyutları 0.025 metre çapında ve 0.030 metre uzunluğunda olup, özgül yoğunlukları 1140 kg/m³ ve toplu yoğunlukları 545 kg/m³ olarak ölçülmüştür. Kayma açısı 32.28 derece olan bu briketlerin nem içeriği %12.50 (ağırlıkça nem) olarak tespit edilmiştir. Kuru bazda yapılan analizlerde uçucu madde oranı %56.80, kül içeriği %8.77 ve sabit karbon oranı %21.93 olarak belirlenmiştir. Bu özellikler, briketlerin kalorifik değerinin 17.29 MJ/kg olduğunu göstermektedir (Singh, 2004). Yapılan çalışmada, çim atıkları peleti ile birinci, ikinci ve üçüncü sınıf odun peletlerinin hem nihai hem de yakın analiz sonuçlarını içermektedir. Nihai analizde, ot peletinin karbon (%45.5), hidrojen (%6.59), azot (%0.87), kükürt (%0.27) ve oksijen (%44.61, farkla belirlenmiş) içerikleri; birinci sınıf odun peletinde karbon (%48.75), hidrojen (%6.54),

azot (%0.05), kükürt (%0.24) ve oksijen (%44.12); ikinci sınıf odun peletinde karbon (%47.75), hidrojen (%6.53), azot (%0.11), kükürt (<%0.10) ve oksijen (%44.89); üçüncü sınıf odun peletinde ise karbon (%48.38), hidrojen (%6.58), azot (%0.19), kükürt (<%0.10) ve oksijen (%42.89) olarak belirlenmiştir. Yakın analizde ise, ot peletinin nem (%8.74), kül (%2.16), uçucu madde (%80.47) ve sabit karbon (%8.63) içerikleri ile 17.15 MJ/kg yüksek ısıl enerji değeri; birinci sınıf odun peletinin nem (%5), kül (%0.3), uçucu madde (%85.31) ve sabit karbon (%9.39) içerikleri ile 18.9 MJ/kg üst ısıl enerji değeri; ikinci sınıf odun peletinin nem (%4.64), kül (%0.62), uçucu madde (%85.56) ve sabit karbon (%9.18) içerikleri ile 18.68 MJ/kg yüksek ısıl enerji değeri; üçüncü sınıf odun peletinin nem (%4.9), kül (%1.86), uçucu madde (%83.75) ve sabit karbon (%9.49) içerikleri ile 18.94 MJ/kg üst ısıl değeri olduğu tespit edilmiştir (Roy vd., 2013).

Biyokütle peletleri üretiminde kalite açısından, nem miktarı en temel kalite kriterlerinden birisidir (Samuelsson vd., 2012). Su, peletleme sürecinde önemli bir rol yere sahiptir, pelet kalitesi açısından mekanik dayanıklılık üzerinde etkiye sahip bir bağlayıcı madde olarak değerlendirilebilir. Nem, peletleme düzeneğinin kalıbındaki sürtünmeyi azaltan bir yağlayıcı olarak işlev gördüğü için duvar sürtünmesini azaltmaktadır. Biyokütle, doğası gereği higroskopiktir. İdeal nem oranlarının üzerinde küf oluşumu ve pelet bozulması ile ilgili sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Biyokütle peletleri çevreden nem alma eğilimindedir, ayrıca nem değeri yükseldikçe net kalorifik değer (NKD) azalmaktadır (Carroll ve Finnan, 2012). Kararlı ve dayanıklı peletler üretilebilmesi için, optimal nem değerleri gerekmektedir. Farklı biyokütle hammaddeleri için, optimal peletleme nem miktarları farklıdır (Filbakk vd., 2011). Yüksek kalite peletlerin üretilebilmesi için, ideal nem oranının %8-%12 arasında olması gerektiği bildirilmiştir (Oberberger ve Thek, 2004). İdeal oranlardan yüksek miktarlardaki nem oranı peletlerin fiziksel kalitesini azaltmaktadır ve pelet yakıtlarının üst ısıl değerini düşürmektedir (Chen vd., 2015). Biyokütlenin peletlenmesinde nem, bağlayıcı olarak, van der Waal'in çekim kuvvetini artırarak daha iyi bir kavuşum sağlamaktadır (Kaliyan ve Vance Morey, 2009). Ayrıca biyokütlenin sahip olduğu nem miktarı camsı geçiş sıcaklığını düşürmektedir ayrıca biyokütle içeriğindeki nem miktarı, katı köprü bağları kurulumunu teşvik edicidir (Tumuluru vd., 2011). Ancak optimum miktarın altındaki nem, peletlerde gevrek, kırılgan bir yapıya neden olarak peletlerin dağılma eğiliminde olmasına sebep olmaktadır (Li ve Liu, 2000). Düşük

nem içeriğindeki peletler için doğal olarak daha düşük miktarlarda evaporasyon enerjisi gerekeceğinden, enerjinin daha büyük bir kısmı suyu uzaklaştırmak yerine, pelet yapma işinde kullanılabilecektir. Ayrıca nem içeriğindeki artış, amorf yapıda olan lignin ve hemiselüloz polimerlerinin ve diğer camsı geçiş bileşenlerinin hareketliliğinin artırır böylece pelet kalitesi ve enerji sarfıyatı üzerinde etkili olur (Carone vd., 2011). Peletler için bir diğer kritik kalite kriteri ise fiziksel sağlamlık ve dayanıklılıktır (Tumuluru, 2018). Fiziksel sağlamlık, peletlerin paketlenmesi, taşınması, depolanması, yüklenmesi gibi lojistik süreçlerde, ayrıca yakıt olarak iyi bir performans sergilemesi ile yakından ilgilidir (Stelte vd., 2012). Pelet yapılacak materyalin, fiziko-kimyasal özelliklerinde doğaları gereği bulunan farklılıklar, içerdikleri farklı miktarlardaki nişasta, protein, lif ve yağ gibi, yapısal bileşenlerinin etkisine atfedilebilir. Örneğin nişasta grubu bağlayıcı görevi görmektedir (Odun, 1987). Isı ve nemin varlığında jelatin formunu almış nişasta, doğal nişastadan daha ileri derece bağlayıcı özelliklere sahiptir, tahıllarından hamur yapılabilen materyallerin protein yapıları ise, daha yüksek bağlama gücüne sahip olmaktadır Tahıllarından hamur yapılabilen materyallerin protein yapıları ise, daha yüksek bağlama gücüne sahip olmaktadır (Stevens, 1987). Nişasta jelleşmesi arttıkça, pelet dayanımı da aynı oranda artmaktadır (Cavalcanti ve Behnke, 2004). Pelet üretiminde kullanılan malzemenin yapısındaki protein ise ısı altında plastikleşerek bağlayıcı olarak peletlerin sağlamlığını artırmaktadır (Briggs vd., 1999). Peletleme sırasında, ısı, nem ve kesme kuvvetlerinin etkileri protein denatürasyonuna neden olmaktadır ve denatüre olmuş protein bağlama işlevselliği kazanmaktadır (Thomas vd., 1998). Bununla beraber, mısırdan elde edilen proteinin bağlayıcı olarak değerlendirildiği bir çalışmada, mısır proteinin pelet sağlamlığına olumsuz etki yaptığı bildirilmiştir (Stevens, 1987). Pelet sağlamlığında ve dayanımında rol oynadığını düşünen başka bir yapısal bileşen grubu ise fiberler yani liflerdir. Lifler suda çözünen ve suda çözünmeyen lifler olarak gruplandırılabilir. Suda çözünen lifler pelet materyalinin viskozitesini artırmakta ve peletlerin yapısal bütünlüğünü olumlu yönde etkilemektedir. Suda çözünmeyen lifler ise, partiküller ve lifler arasında dolanabilir ve katlanabilir, esneklik özellikleri (örn. sertlik ve elastikiyet) nedeniyle, lifler partiküller veya lifler arasında iyi bir bağ oluşumuna neden olmayabilir (Thomas vd., 1998). Ayrıca, pelet yapısında büyük liflerin bulunması, kırılmalara neden olabilecek zayıf noktalara neden olabilmektedir. Liflerin esneklik özelliklerini azaltmak için, yüksek lifli materyallerden yapılacak peletlerin reçetelerine NaOH, CaO veya üre gibi kimyasal maddeler eklenebilmektedir

(Thomas vd., 1998). Hayvansal ya da bitkisel kökenli yağlar düşük pelet dayanımına neden olmaktadır (Richardson vd., 1958; Stark, 1994; Angulo vd., 1996). Ayrıca peletler hidrofobik bir yapıda olduğundan materyal içeriğindeki suyun, bağlayıcı görevini de inhibe edici etkiye sahiptir. Pelet dayanımı için ENplus standartlarında, pelet dayanımı %98 değerinden büyük olmalıdır, ENplus standartları ISO standartlarını temel almakta olan peletlerde uluslararası bir kalite güvencesidir (ENplus, 2023). Pelet materyalinin içerisinde bulunan lignin miktarı, peletler için bağlayıcı etkiye sahip olmaktadır, yüksek sıcaklıkta lignin yumuşayarak pelet dayanımına olumlu bir etkide bulunmaktadır (Bradfield ve Levi, 1984). Buğday samanı, arpa samanı, mısır hasılı ve dallı darı gibi biyokütlelerin, farklı sıkıştırma güçleri, partikül boyutları ve nem oranlarında peletlenerek mekanik özelliklerinin incelendiği çalışmada, mısır hasılı materyalinin sıkıştırma sırasında düşük basınçta en yüksek pelet yoğunluğuna sahip peletleri meydana getirdiği bildirilmiştir. Sıkıştırma kuvveti, partikül boyutu ve nem içeriği arpa samanı, mısır sapı ve dallı darı materyallerinden üretilen peletlerin yoğunluğunu önemli ölçüde etkilemiştir. Ancak, buğday samanının farklı partikül boyutları, pelet yoğunluğu üzerinde önemli bir fark yaratmamıştır. Biyokütle peletlerinin asimptotik modülünü belirlemek için gevşeme verileri analiz edilmiştir. Arpa samanının, çalışmada üretilen tüm peletler arasında en yüksek asimptotik modüle sahip olduğu ve bu durumun arpa samanından yapılan peletlerin diğer peletlerden daha sert olduğu anlaşılmıştır. Özetle sıkıştırma güçleri, partikül boyutları ve nem oranları pelet üretiminde önemli mekanik pelet karakteristikleridir. Buğday samanı, arpa samanı, mısır sapı ve şalgam otunun mekanik özellikleri farklı basınç kuvvetleri, partikül boyutları ve nem içeriklerinde belirlenmiştir (Mani vd., 2006). İşlenmeden ham haliyle yakılan biyokütleler, pelet haline getirilerek yakıldığı zaman daha az PM (partikül madde) emisyonuna neden olmaktadır (Shen vd., 2012).

2.3. Biyokütlenin Torefaksiyonu

Torefaksiyon ön işlemi, peletlerin yakıt karakteristiklerinin iyileştirilmesi için etkilidir ve özellikle gazlaştırma prosesinde, odunsu biyokütlenin katran üretimini azaltırken, sentez gazı üretimini artırıcı etkisi vardır (Tumuluru vd., 2011). Peletlerin torefaksiyonu ile kütlelerinde %30'lara varan azalma meydana gelirken, toplam enerji

içeriğinin %90'a kadar olan kısmının korunabildiği, bu durum, peletlerin enerji yoğunluğunun artması anlamına gelmektedir (van der Stelt vd., 2011).

Torefaksiyon işlemine ve parametrelerine dair kapsamlı bir literatür taraması gerçekleştirilerek aşağıdaki Çizelge 2.3'te sunulmuştur. 32 farklı kaynaktan çeşitli materyaller ve parametreler derlenerek aşağıdaki çizelgede sunulmuştur. Çizelgede incelenen parametreler; sıcaklık (°C), süre (dakika olarak), nem (% olarak), toplam uçucu madde içeriği (UM % olarak), sabit karbon (% olarak), karbon içeriği (C % olarak), hidrojen içeriği (H % olarak), azot içeriği (N % olarak), kükürt içeriği (S % olarak), oksijen içeriği (O % olarak), kül (% olarak), Üst Isıl değer (ÜİD MJ/kg), alt ısııl değer (AİD MJ/kg), kütle verimi (% olarak), enerji verimi Ey olarak belirtilmiştir. Biyokütle bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve lignin (% olarak) olarak literatürden derlenerek sunulmuştur. Bu parametreler, torefaksiyon işleminde biyokütlenin termokimyasal süreçlerinin optimizasyonu ve değerlendirilmesinde temel parametreler olarak kullanılmaktadır.

Biyokütle yakıtını oluşturan her bir kimyasal bileşik, yanma işlemi sırasında bir etkiye sahip olacaktır: C brüt kalorifik değeri (GCV) oransal olarak etkilemektedir; H GCV ve net kalorifik değeri (NCV) direkt olarak etkiler; O GCV'yi direkt olarak etkilemektedir ve yanma reaksiyonu için O'nun bir kısmını sağlamaktadır; Cl HCl emisyonları, tortu oluşumu ve korozyon üretmektedir, kül erime sıcaklığını düşürür ve dioksin ve furan oluşumunu etkilemektedir; N azot oksit emisyonları (NO_x) üretir; F (flor) hidrojen florür (HF) ve korozyon üretimini etkilemektedir; K elementi korozyona sebep olmaktadır, ayrıca kül ergime sıcaklığını düşürmektedir, aerosol oluşumuna katkıda bulunur ve gübreleme için kullanılabilecek kül üretir (bitki besini); Na korozyona katkıda bulunur (ısı eşanjörleri), kül erime sıcaklığını düşürür ve aerosol oluşumuna yol açar; Mg ve Ca kül erime sıcaklığını artırır ve gübreleme için kül üretir; P gübreleme için kül üretir ve ağır metaller yüksek emisyonlara ve aerosol oluşumuna yol açar (Koppejan ve Van Loo, 2012).

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi

Materyal	Sıcaklık (C°)	Süre (dakika)	Nem (%)	UM (%)	Sabit Karbon	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Kül	ÜİD (MJ/kg)	AİD (MJ/kg)	Kütle Verimi	Ey	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin	Kaynak
Kurutulmuş Odun Atıkları	Ham					49.03	4.99	0.71	0.03	45.23	0.77	19.91				53.5	16.00	20.60	(Cahyanti vd., 2021)
Kurutulmuş Odun Atıkları	225	30				49.79	5.34	0.42	0.04	44.41		20.18				49.4	15.43	20.70	
Kurutulmuş Odun Atıkları	275	30				50.78	5.03	0.48	0.02	43.69		22.36				46.5	3.4	35.50	
Kurutulmuş Odun Atıkları	300	30				58.41	4.82	0.50	0.02	36.25		23.74				34.71	4.58	48.7	
Kurutulmuş Odun Atıkları	225	60				50.78	5.27	0.36	0.03	43.57	1.34	20.44				43.3	14.12	25.3	
Kurutulmuş Odun Atıkları	275	60				55.08	5.02	0.41	0.02	39.48	1.79	22.39				46.63	5.2	38.3	
Kurutulmuş Odun Atıkları	300	60				59.66	4.73	0.45	0.02	35.14	2.09	24.00				30.5	5.1	55.9	
Odun	Ham					47.2	6.1	0.3		45.1		17.6							(van der Stelt vd., 2011)
Torrefiye Odun	250	30				51.3	5.9	0.4		40.9	0.013	19.4							
Torrefiye Odun	300	10				55.8	5.6	0.5		36.3	0.013	21.0							
Çam Cipsi	Ham	30	6.69	85.98	13.76	47.21	6.64	0.17		45.76	0.27	18.46				48.57	15.19	26.16	(Phanphanich ve Mani, 2011a)
Çam Cipsi	225	30	3.30	84.78	14.95	49.47	6.07	0.15		44.03	0.27	19.48		89	94	41.23	12.87	38.42	
Çam Cipsi	250	30	2.88	82.52	17.24	51.46	5.86	0.14		42.02	0.25	20.08		82	90	41.90	6.93	45.70	
Çam Cipsi	275	30	2.46	76.40	23.26	54.91	6.20	0.20		38.17	0.35	21.82		73	87	39.54	0.99	53.30	
Çam Cipsi	300	30	2.57	58.72	40.85	63.67	5.58	0.20		29.99	0.43	25.38		52	71	12.84	0.56	79.99	

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Odun Kesme Atıkları Cipsi	Ham	30	7.94	82.17	16.07	47.29	6.20	0.42		45.19	1.77	18.79				37.49	13.26	26.15	
Odun Kesme Atıkları Cipsi	225	30	3.11	80.75	17.90	50.15	6.10	0.30		42.74	1.37	19.79		88	92	41.04	14.77	33.20	
Odun Kesme Atıkları Cipsi	250	30	2.66	78.16	20.37	54.91	5.87	0.31		40.96	1.49	21.21		81	92	38.57	5.87	42.49	
Odun Kesme Atıkları Cipsi	275	30	2.64	71.44	26.69	53.24	5.39	0.30		40.12	1.88	22.03		70	82	34.08	5.23	52.80	
Odun Kesme Atıkları Cipsi	300	30	2.36	52.92	44.76	66.07	4.92	0.48		27.34	2.32	26.41		52	72	6.10	1.04	85.06	
Bitümlü Kömür	Ham		1.57	36.58	56.91	77.63	6.30	2.00		9.16	6.52	27.72							
Patula Çamı	Ham			83.83	15.85	55.7	7.14	0.19		36.97	0.32		16.85			42.69	8.06	36.47	(Ramos-Carmona vd., 2018)
Patula Çamı	180	30		82.22	17.43	55.15	7.2	0.15		37.5	0.35		15.94			44.74	8.72	36.88	
Patula Çamı	180	75		81.49	18.15	55.4	6.96	0		37.64	0.36		16.3			57.39	8.10	26.65	
Patula Çamı	180	120		80.78	18.87	56.45	6.6	0.48		36.47	0.35		17.12			49.48	9.42	31.66	
Patula Çamı	210	30		80.92	18.72	56.91	6.74	0.44		35.91	0.36		17.25			51.34	6.92	32.48	
Patula Çamı	210	75		78.46	21.16	58.15	6.59	0.22		35.04	0.38		17.76			33.34	5.45	52.13	
Patula Çamı	210	120		76.08	23.53	57.68	6.51	0		35.81	0.39		17.19			6.25	5.75	79.93	
Patula Çamı	240	30		28.59	70.48	76.03	3.75	0.35		19.87	0.93		23.9			2.27	9.37	84.82	
Patula Çamı	240	75		32.01	66.78	72.58	2.49	0.02		24.91	1.21		21.08			4.19	3.33	90.10	
Patula Çamı	240	120		33.90	64.87	71.17	2.65	0.08		26.1	1.23		21.16			1.90	3.21	92.48	

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Okalıptüs	Ham		6.5	84.0		49.0	6.1	0.2		44.6	0.7	19.4						(Arias vd., 2008)
Okalıptüs	240	0	3.5	80.5		49.2	6.2	0.2		44.3	0.5	19.6						
Okalıptüs	240	15	2.7	78.7		51.2	5.9	0.1		42.7	0.5	20.1						
Okalıptüs	240	30	2.1	75.4		53.1	6.1	0.1		40.6	0.7	22.2						
Okalıptüs	240	60	1.4	74.5		53.0	5.9	0.1		40.9	1.0	21.8						
Okalıptüs	240	120	2.6	73.3		54.2	5.9	0.1		39.7	0.9	22.5						
Okalıptüs	240	180	1.3	74.1		53.8	6.0	0.1		40.0	1.0	21.9						
Okalıptüs	260	0	2.9	79.1		50.0	6.0	0.1		43.8	0.8	19.7						
Okalıptüs	260	15	2.3	72.9		54.8	5.8	0.2		39.1	0.9	20.6						
Okalıptüs	260	30	2.0	69.6		55.7	5.8	0.1		38.3	1.2	22.7						
Okalıptüs	260	60	1.4	69.2		55.4	5.8	0.1		38.6	0.4	22.8						
Okalıptüs	260	120	2.8	69.5		56.2	5.9	0.2		37.6	0.9	22.9						
Okalıptüs	260	180	1.7	68.5		56.8	5.9	0.2		36.9	1.2	23.3						
Okalıptüs	280	0	2.4	76.0		57.8	5.6	0.1		36.4	0.8	20.8						
Okalıptüs	280	15	2.4	69.0		57.8	5.6	0.1		36.4	0.9	22.8						
Okalıptüs	280	30	1.9	67.0		57.8	5.5	0.2		35.3	1.1	23.4						
Okalıptüs	280	60	2.1	61.5		63.5	5.3	0.2		30.9	1.6	25.0						

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Okalıptüs	280	120	2.6	59.6		62.1	5.5	0.2		32.1	1.3	25.2						
Okalıptüs	280	180	1.9	60.2		60.9	5.6	0.2		33.2	1.6	25.9						
Yakacak Odun	Ham		11.25	69.80	18.20	51.91	3.3	0.10		41.00	0.74							(Pentananunt vd., 1990)
Yakacak Odun	250	120	4	66.47	28.55	59.98	5.4	0.25		33.35	0.98			83.18	89.61			
Yakacak Odun	260	120	3.80	62.85	32.36	60.98	5.1	0.21		32.69	0.98			78.13	86.64			
Yakacak Odun	250	180	3.50	65.71	30.24	63.44	5.1	0.18		30.72	0.54			74.64	85.11			
Yakacak Odun	260	180	3.20	65.71	30.24	64.37	5	0.18		29.80	0.65			66.67	76.53			
Gmelina	Ham		4.9	80.9		51.9	6.3	0.16			1.0	20.8		100.0	100.0	56.1	9.93	22.93 (Akinrinola vd., 2020)
Gmelina	270	30	2.4	73.7		58.1	6.1	0.15			1.7	22.7		73.9	83.3	52.04	2.04	32.02
Gmelina	270	60	2.1	69.8		58.6	5.7	0.14			1.8	23.1		69.9	78.8	50.36	0	33.28
Terminalia	Ham		5.2	80.2		50.1	5.9	0.33			2.2	19.4		100.0	100.0	46.89	10.47	28.62
Terminalia	270	30	1.5	72.9		56.2	5.7	0.36			4.4	21.0		75.0	82.4	46.02	0.05	41.38
Terminalia	270	60	1.5	68.3		58.7	5.3	0.50			6.3	21.5		71.9	80.2	45.17	0	41.49
Lophira	Ham		12.0	78.1	20.3	52.7	6.6	0.28			1.6	21.1		100.0	100.0	52.76	7.72	29.49
Lophira	270	30	2.6	70.8	27.2	57.5	5.6	0.27			2.0	22.5		81.1	87.0	48.89	0	40.97
Lophira	270	60	2.6	67.6	30.2	58.2	5.8	0.28			2.2	23.0		77.4	84.5	46.48	0	43.09
Nauclea	Ham		4.2	80.6	18.8	53.5	6.3	0.64			0.7	22.9		100.0	100.0	50.01	7.03	33.03

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Nauclea	270	30	2.5	66.0	33.0	58.1	5.7	0.70			1.0	23.4		75.9	82.3	42.01	4.02	44.12	
Nauclea	270	60	1.6	62.3	36.3	61.4	5.6	0.70			1.4	24.5		71.0	81.6	41.37	2.24	46.44	
Palmiye Çekirdeği	Ham		9.6	76.1	21.0	55.2	6.4	0.45			2.9	21.0		100.0	100.0	39.05	11.01	21.62	
Palmiye Çekirdeği	270	30	3.5	70.4	24.6	58.0	5.4	0.50			5.0	21.5		92.7	93.3	33.62	5.99	24.77	
Palmiye Çekirdeği	270	60	2.8	57.5	34.6	68.7	5.8	0.58			7.9	25.5		71.9	85.2	28.65	0	29.05	
Palmiye Çekirdeği	290	30	3.4	65.7	29.1	60.4	5.2	0.55			5.2	22.6		74.4	77.2	32.83	2.15	28.08	
Raw Eucalyptus	Ham		6.2	81.2	12.1	48.4	5.6	0.4		45.6	0.5	17.8							(Singh vd., 2020)
Okalıptus	200	30	2.0	78.0	19.4	50.4	5.5	0.4		43.7	0.6	19.1							
Okalıptus	250	30	1.3	68.4	29.6	52.9	5.0	0.6		41.5	0.7	21.2							
Okalıptus	300	30	0.8	52.8	45.5	59.8	4.9	0.7		34.6	0.9	24.9							
Söğüt Ağacı	Ham					47.2	6.1	0.3		45.1	1.3								(Prins vd., 2006a)
Söğüt Ağacı	250	30				51.3	5.9	0.4		40.9	1.5		16.88						
Söğüt Ağacı	300	10				55.8	5.6	0.5		36.2	1.9		14.02						
Ponderosa çamı	Ham	30		77.73	22.27	50.44	6.36	0.19		43.01	0.85								(Pelaez-Samaniego vd., 2014)
Ponderosa çamı 17530	175	30		77.26	22.74	49.89	6.22	0.20		43.69	0.48								
Ponderosa çamı 20030	200	30		77.12	22.88	49.88	6.35	0.18		43.60	0.48								

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Ponderosa çamı 22530	225	30		76.96	23.04	50.50	6.22	0.20		43.07	0.46							
Ponderosa çamı 25030	250	30		77.07	22.93	51.15	6.26	0.19		42.41	0.42							
Ponderosa çamı 27530	275	30		74.02	25.98	52.12	6.15	0.20		41.53	0.45							
Ponderosa çamı 30030	300	30		69.14	30.96	54.64	6.04	0.22		39.10	0.50							
Ponderosa çamı 32530	325	30		58.98	41.02	58.05	5.64	0.23		36.08	0.89							
Ponderosa çamı 35030	350	30		34.66	65.34	65.09	4.94	0.27		29.70	1.27							
Ladin	Ham			85.0	14.6	50.4	5.9	0.1	-	43.2	0.4	20.37	19.01	100	100			(Strandberg vd., 2015)
Ladin	260	8		84.0	15.7	51.4	5.9	0.1	-	42.3	0.3	20.65	19.31	97	99			
Ladin	260	25		80.3	19.3	53.6	5.9	0.1	-	40.0	0.4	21.51	20.14	89	94			
Ladin	285	16.5		77.5	22.1	55.2	5.7	0.1	-	38.6	0.4	22.23	20.90	80	88			
Ladin	285	16.5		77.3	22.3	55.2	5.6	0.1	-	38.7	0.4	22.28	20.97	80	87			
Ladin	310	8		76.2	23.4	55.8	5.8	0.1	-	37.9	0.4	22.42	21.07	77	84			
Norveç Ladini	Ham			86.5	13.3	50.3	6.2	0.07	-	43.4	0.23	20.42						(Bach ve Tran, 2015)
Kuru Norveç Ladini	275	60		75.7	24.2	55.3	5.7	0.09	-	38.8	0.20	22.05		74.0				
Nemli Norveç Ladini	210	30		82.6	17.4	55.3	6.0	0.07	-	38.7	0.08	22.35		73.8				
Nemli Norveç Ladini	222	5		81.5	18.4	55.8	6.1	0.06	-	38.1	0.10	22.64		74.1				
Acacia mangium	Ham			83.94	14.94	48.93	6.06	0.43	0.02	43.44	1.12	19.5						(Pohlmann vd., 2014)

Çizelge 2.3. Torefaksiyon’a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Acacia mangium	250	30		70.06	27.47	54.95	5.47	0.60	0.04	36.47	2.47	21.9						
Okaliptüs saligna	Raw			82.55	16.66	49.79	6.02	0.37	0.08	42.95	0.79	19.6						
Okaliptüs saligna	250	30		73.77	25.34	55.41	5.73	0.45	0.04	37.48	0.89	22.7						
Okaliptüs Atığı	Ham			80.98	17.76	49.66	6.09	0.54	0.06	42.39	1.26	19.5						
Okaliptüs Atığı	250	30		69.86	28.11	57.04	5.64	0.67	0.04	34.58	2.03	22.5						
Pinus illiotis	Ham			82.10	17.20	51.10	6.14	0.41	0.09	41.56	0.70	20.0						
Pinus illiotis 25030	250	30		73.29	25.85	57.11	5.76	0.48	0.02	35.77	0.86	21.8						
Zeytin Çekirdeği	Ham			82.41	17.22	51.62	5.97	0.25	0.01	41.78	0.37	20.5						
Zeytin Çekirdeği	250	30		77.10	22.53	55.04	5.80	0.17	0.02	38.60	0.37	22.0						
Bambu atıkları	Ham		6.94	66.98	13.67	40.51	5.72	1.30	0.14	32.98	12.40	16.79						(Hu vd., 2020)
Bambu atıkları	200	60	4.91	62.42	17.69	43.15	5.47	1.43	0.13	28.94	14.98	17.57						
Bambu atıkları	250	60	5.07	48.39	24.53	48.63	4.76	1.65	0.14	16.73	22.02	19.74						
Bambu atıkları	300	60	4.86	41.63	26.48	50.50	4.16	1.70	0.16	10.60	27.03	21.96						
Ormancılık çam atıkları	Ham		9.81	73.76	15.54	44.93	5.88	0.32	0.03	47.94	0.90	17.51						(Keivani vd., 2018)
Ormancılık çam atıkları	225	5	5.57	74.42	19.21	48.12	6.33	0.95	0.18	44.60	0.80	19.63						
Ormancılık çam atıkları	225	15	4.65	71.29	23.06	53.01	5.64	0.46	0.12	40.89	1.00	20.91						
Ormancılık çam atıkları	225	30	3.49	71.34	24.06	53.92	5.48	0.75	0.24	38.85	1.10	22.44		81.1	99.1			

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Ormançılık çam atıkları	250	5	5.92	73.03	20.43	50.52	6.59	0.87	0.00	42.03	0.62	21.03						
Ormançılık çam atıkları	250	15	3.97	70.28	24.46	52.28	5.72	0.25	0.08	41.75	1.29	20.64						
Ormançılık çam atıkları	250	30	2.89	66.35	29.16	55.75	5.46	0.19	0.04	38.60	1.60	21.88		79	98.7			
Ormançılık çam atıkları	275	5	6.51	72.36	20.48	51.16	6.16	0.69	0.03	41.99	0.66	20.76						
Ormançılık çam atıkları	275	15	3.39	69.30	26.41	58.04	5.53	0.80	0.00	35.64	0.90	23.06		70.8	93.5			
Ormançılık çam atıkları	275	30	2.43	62.42	33.75	60.90	5.09	0.73	0.00	32.28	1.40	25.05		53.4	87.8			
Ormançılık çam atıkları	300	5	3.89	71.17	23.77	48.67	5.56	0.18	0.09	45.59	1.17	18.81						
Ormançılık çam atıkları	300	15	1.08	48.47	48.99	62.39	4.86	0.28	0.02	32.47	1.47	24.12		58.2	80.2			
Ormançılık çam atıkları	300	30	0.79	39.22	58.49	69.57	3.83	0.65	0.027	25.92	1.50	28.79		53.4	87.7			
Ormançılık çam atıkları	350	5	2.33	70.05	26.79	52.76	5.71	0.21	0.00	41.32	0.82	20.85		74.3	88.5			
Ormançılık çam atıkları	350	15	1.11	22.10	74.89	70.26	3.16	0.33	0.00	26.25	1.90	25.47		51.3	74.6			
Ormançılık çam atıkları	350	30	0.90	14.70	81.36	73.35	2.20	1.16	1.9	20.29	3.04	29.77		45.5	69			
Orhaneli Linyiti	Ham		5.65	44.41	41.15	69.53	4.43	4.08	2.28	1.35	8.80	18.145	16.724					
Soma Linyiti	Ham		5.14	32.78	21.60	42.40	1.84	0.84	0.73	11.51	40.49	11.466	10.513					
Kızıl Çam	Ham		9.81	73.76	15.54	44.93	5.88	0.32	0.03	47.94	0.9	17.506	15.951					
Biyo Kömür	Ham		0.79	39.22	58.49	69.57	3.83	0.65	0.027	23.95	1.5	23.525	22.388					
Çam Odunu	Ham			83.72	15.89	48.13	6.32	0.35	0.18	44.63	0.39	18.57						(Chen vd., 2016)

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Çam Odunu	220	30		81.12	18.65	49.83	6.54	0.59	0.42	41.80	0.50	19.36							
Çam Odunu	250	30		77.44	22.82	53.73	5.64	0.99	0.35	37.97	0.61	21.08							
Çam Odunu	280	30		72.43	29.26	55.41	5.39	1.20	0.31	36.28	0.65	21.51							
Loblolly Çamı	Ham		3.6	83.7	12.3	50.25	5.97			43.34	0.4				54.0	11.9	25.0	(Yan 2009)	vd.,
Loblolly Çamı	250	80	0	87.7	11.8	50.73	6.21	0.12	0.00	42.94	0.5	20.02		83.8	1.07	51.0	9.2	34.1	
Loblolly Çamı	275	80	0		16.4	52.27	6.13	0.15	0.00	41.45	0.6	20.82		74.2	1.12	52.7	6.5	36.7	
Loblolly Çamı	300	80	0		17.0	54.81	5.94	0.14	0.00	39.11	0.7	22.51		60.5	1.21	32.7	2.3	62.1	
Ada Mimosası	Ham			86.1	13.1	50.1	7.4	0.7		41.8	0.8	20.3		100		33.1	31.8	27.1	(Wannapeera vd., 2011)
Ada Mimosası	200	30		85.3	14.0	51.7	7.1	0.7		40.5	0.7	21.0		91.0	1.03				
Ada Mimosası	225	30		84.3	14.9	52.4	7.1	0.7		39.8	0.8	21.2		86.5	1.04				
Ada Mimosası	250	30		82.2	16.9	53.0	6.4	0.7		39.9	0.9	21.2		73.0	1.04				
Ada Mimosası	275	30		73.8	24.9	57.2	5.5	0.8		36.5	1.3	22.8		54.5	1.12				
Ada Mimosası	250	120		76.6	22.1	53.8	5.6	0.8		39.8	1.3	21.2		56.1	1.04				
Ada Mimosası	250	600		69.8	28.9	58.6	5.2	1.0		35.2	1.4	23.3		51.2	1.15				
Ada Mimosası	250	900		61.8	36.7	61.3	5.4	1.0		32.3	1.5	24.4		47.0	1.20				
Kayın	Ham		8.1	82.7		47.2	6.0	0.40		45.2	1.2	18.3	17.0						
Söğüt	Ham		8.6	81.4		47.2	6.1	0.34		44.8	1.6	19.0	17.7						

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Larix	Ham		9.8	82.8		48.8	6.1	0.10		44.9	0.1	19.5	18.2						
Saman	Ham		10.7	79.0		44.3	5.8	0.40		42.4	7.1	17.4	16.1						
Pinus Patula	Ham			81.12	18.6	49.95	5.94	0.14		43.97	0.26	19.84						(Ramos-Carmona vd., 2017)	
Pinus Patula	200	30		79.53	20.20	50.33	5.80	0.13		43.74	0.26	19.96		98.46	99.37				
Pinus Patula	250	30		80.82	18.90	51.46	5.70	0.15		42.69	0.28	20.40		93.94	97.45				
Pinus Patula	300	30		70.65	28.97	56.24	5.56	0.15		38.05	0.38	22.46		67.75	78.51				
Ladin	Ham			80.5	19.4	51.2	6.0	0.1		42.6	0.1	18.3				42.4	20.0	35.1	(Peng vd., 2013)
Çam	Ham			82.8	16.8	51.2	6.0	0.1		42.2	0.4	18.7				36.7	26.3	33.6	
Kök nar	Ham			82.9	17.0	50.0	6.1	0.2		43.6	0.1	18.4				37.1	25.0	35.0	
Ladin-Çam-Kök nar	Ham			84.4	15.3	50.3	6.1	0.1		43.2	0.3	18.6							
Çam Kabuğu	Ham			75.8	21.6	53.2	6.0	0.5		37.7	2.6	19.5				26.1	17.9	41.0	
Ladin-Çam-Kök nar Tıraşı	Ham			85.1	14.7	49.5	6.2	0.2		43.9	0.2								
Ladin	Ham	52				54.2	5.9	0.1		39.81	0.1	21.5		76	84				
Çam	280	52				55.6	5.9	0.1		37.8	0.6	22.1		71	77				
Kök nar	280	52				55.6	5.8	0.1		38.3	0.2	22.3		73	83				
Ladin-Çam-Kök nar	280	52				56.1	5.7	0.1		37.7	0.4	22.6		69	79				

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Çam Kabuğu	280	23				59.6	5.5	0.7		30.5	3.7	24.6		70	80				
Ladin-Çam-Kökna Tıraşı	240	60				52.4	6.0	0.2		41.2	0.2	20.9		81	91				
Ladin-Çam-Kökna Tıraşı	270	60				58.1	5.7	0.2		35.7	0.3	23.1		66	77				
Ladin-Çam-Kökna Tıraşı	300	60				63.5	5.4	0.2	-	30.5	0.4	25.3		49	63				
Ladin-Çam-Kökna Tıraşı	340	60				71.9	4.8	0.2	-	22.6	0.5	29.5		39	58				
Odun Peleti	Ham	-		73.77	14.85	49.65	5.62	0.41		44.32	2.48	17.11							(Yu vd., 2019a)
Odun Peleti	210	30		80.32	16.66	50.22	6.12	0.44		43.22	3.02	19.60		86.18	98.7				
Odun Peleti	230	30		78.78	18.50	52.12	6.04	0.41		41.43	2.72	20.40		82.64	98.5				
Odun Peleti	250	30		76.08	20.86	53.95	5.95	0.39		39.71	3.05	21.01		76.11	93.4				
Odun Peleti	270	30		71.10	25.47	56.23	5.82	0.48		37.47	3.44	21.76		68.81	87.5				
Odun Peleti	290	30		63.23	32.94	60.72	5.59	0.50		33.18	3.83	23.34		55.05	75.1				
Odun Peleti	310	30		43.78	50.33	71.41	4.95	0.82		22.82	5.89	26.59		39.46	61.3				
Odun Peleti	250	15		77.58	19.53	52.83	5.93	0.35		40.89	2.90	20.52		80.11	96.1				
Odun Peleti	270	15		73.41	23.71	54.68	5.78	0.48		39.06	2.89	21.16		72.15	89.2				
Odun Peleti	290	15		65.05	31.63	59.68	5.63	0.48		34.22	3.32	23.06		58.51	78.8				
Odun Peleti	250	60		74.79	22.17	54.35	5.85	0.43		39.37	3.04	21.06		74.48	91.7				
Odun Peleti	270	60		70.31	26.73	56.99	5.81	0.40		36.80	2.96	22.19		65.67	85.2				

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Odun Peleti	290	60		57.47	37.86	64.83	5.50	0.59		29.09	4.67	24.77		49.61	71.8				
Söğüt	HamH		2.8			49.9	6.5	0.8		37.7		20							(Bridgeman vd., 2008)
Söğüt	230	30				50.7	6.2	0.2		39.5		20.2							
Söğüt	250	30				51.7	6.1	0.2		38.7		20.6							
Söğüt	270	30				53.4	6.1	0.2		37.2		21.4							
Söğüt	290	30				54.7	6.0	0.1		36.4		21.9							
Söğüt	230	30				50.7	6.2	0.2		39.5		20.2							
Okalıptüs	Ham			81.07	18.93	50.77	5.13	0.00		44.10	0.0	18.38				48.36	15.35	21.26	(Chen vd., 2014)
Meranti Odunu	Ham		7.45	75.08	17.22	48.77	6.77	0.10		44.36	0.25	20.41				40.49	15.74	43.77	(Chen vd., 2011)
Meranti Odunu	220	30				54.33	6.99	0.15		38.53		23.20							
Meranti Odunu	220	60				54.91	6.85	0.17		38.07		23.23							
Meranti Odunu	220	90				55.15	6.65	0.08		38.12		23.69							
Meranti Odunu	220	120				55.65	6.25	0.13		37.97		23.77							
Meranti Odunu	250	30				64.40	6.37	0.12		29.11		26.92							
Meranti Odunu	250	60				65.37	6.06	0.16		28.41		27.52							
Meranti Odunu	250	90				65.60	5.92	0.13		28.35		27.77							
Meranti Odunu	250	120				66.73	5.84	0.13		27.30		28.16							

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Meranti Odunu	280	30				64.76	5.92	0.44		28.88		28.08						
Meranti Odunu	280	60				65.76	5.47	0.16		28.61		28.38						
Meranti Odunu	280	90				69.79	5.77	0.13		24.31		28.77						
Meranti Odunu	280	120				70.25	5.35	0.17		24.23		28.93						
Kayın Odunu				84.2	15.5	50.3	5.3	0	0	44.4	0.3							(Cauhert vd., 2009)
Kayın Odunu	240	60		80.6	19.2	51.7	5.4	0	0	42.9	0.35							
Kayın Odunu	260	60		75.7	24.2	54.4	5.2	0	0	40.4	0.4							
Miskantus	Ham		9.2	83.9	3.9	46.2	3.9	0.8	0.03	46.0	2.9	16.41	15.45	100	100			(Ivanovski vd., 2022)
Miskantus	200	90	6.6	78.8	11.3	50.2	5.5	0.7	0.02	40.1	3.2	19.15	18.50	80.29	93.69			
Miskantus	250	90	7.3	72.4	14.5	55.5	4.0	0.5	0.01	34.0	5.8	21.10	20.70	49.27	63.35			
Miskantus	300	90	4.8	56.0	25.4	50.6	4.2	0.7	0.01	34.5	6.0	21.28	20.90	41.67	54.03			
Şerbetçi Atıkları	Otu	Ham	11.8	82.9	1.9	42.3	4.8	2.4	0.02	36.8	3.3	16.59	15.55	100	100			
Şerbetçi Atıkları	Otu	200	11.2	79.2	3.9	48.0	4.3	2.9	0.01	29.0	5.6	18.80	17.90	67.53	76.53			
Şerbetçi Atıkları	Otu	250	10.9	74.8	7.5	48.6	3.3	3.0	0.01	24.2	6.7	18.90	18.25	54.59	62.19			
Şerbetçi Atıkları	Otu	300	9.8	66.7	14.4	46.3	4.1	2.8	0.01	22.6	8.9	20.70	20.00	34.45	42.99			
Karışık Atıkları	Odun	Ham	8.9	78.4	9.5	46.5	5.5	0.4	0.02	44.3	3.1	17.50	16.40	100	100			
Karışık Atıkları	Odun	200	5.6	78.3	10	48.5	5.0	0.4	0.01	39.8	6.0	19.20	18.30	90.08	98.83			

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Karışık Odun Atıkları	250	90	4.8	70.6	17.9	51.0	5.4	0.5	0.01	40.3	6.6	19.90	19.20	90.58	94.77				
Karışık Odun Atıkları	300	90	4.7	65.3	23.1	57.8	2.2	0.6	0.01	32.3	6.8	20.80	20.30	32.75	38.93				
Meşe Odun Atıkları	Ham		7.9	80.4	11.1	46.9	5.9	0.3	0.03	46.1	0.6	18.60	17.50	100	100				
Meşe Odun Atıkları	200	90	6.4	80.9	11.8	48.3	5.8	0.4	0.02	44.5	0.8	19.10	18.40	93.16	95.67				
Meşe Odun Atıkları	250	90	4.8	74.9	18.5	49.6	5.5	0.4	0.01	44.7	1.8	21.20	19.70	91.30	95.74				
Meşe Odun Atıkları	300	90	5.5	62.4	27.3	60.8	3.2	0.5	0.01	32.5	4.9	22.50	22.10	34.03	41.17				
Norveç Ladini Odun Peleti	Ham			84.72	15.07	47.48	6.47	0.09	0.02	45.94	0.22	19.9		100	100				(Wang vd., 2020)
Norveç Ladini Odun Peleti	225	30		82.50	17.67	48.34	6.11	0.13	0.02	45.41	0.23	20.1		91.3	92.22				
Norveç Ladini Odun Peleti	225	60		80.41	19.34	49.31	6.14	0.12	0.02	44.41	0.25	20.5		89.1	91.57				
Norveç Ladini Odun Peleti	275	30		76.88	22.76	52.70	5.97	0.13	0.02	41.18	0.36	21.5		77.4	83.57				
Norveç Ladini Odun Peleti	275	60		73.21	26.38	53.97	5.87	0.12	0.02	40.01	0.41	22.7		68.8	78.18				
Norveç Ladini Kabuk Peleti	Ham			72.38	24.09	48.71	6.12	0.52	0.03	44.62	3.53	20.3		100	100				
Norveç Ladini Kabuk Peleti	225	30		69.25	27.08	50.32	5.65	0.56	0.04	43.42	3.67	20.6		86.0	87.11				
Norveç Ladini Kabuk Peleti	225	60		67.12	28.90	52.08	5.51	0.61	0.04	41.77	3.98	21.0		81.9	84.77				
Norveç Ladini Kabuk Peleti	275	30		61.25	34.57	55.81	5.18	0.67	0.05	38.29	4.18	22.7		71.3	79.58				
Norveç Ladini Kabuk Peleti	275	60		59.43	36.22	57.50	5.00	0.65	0.04	36.82	4.35	23.4		67.0	77.32				

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Norveç Ladini Orman Atıkları Peleti	Ham			77.33	20.05	48.60	6.25	0.75	0.04	44.36	2.62	20.7		100	100				
Norveç Ladini Orman Atıkları Peleti	225	30		75.34	21.88	50.74	6.01	0.79	0.06	42.40	2.78	21.1		86.3	88.34				
Norveç Ladini Orman Atıkları Peleti	225	60		73.81	23.22	52.16	5.98	0.78	0.05	41.03	2.97	21.4		83.2	86.28				
Norveç Ladini Orman Atıkları Peleti	275	30		69.97	26.89	55.64	5.65	0.88	0.04	37.79	3.14	23.2		70.8	79.47				
Norveç Ladini Orman Atıkları Peleti	275	60		64.85	31.92	56.20	5.64	0.86	0.05	37.25	3.23	23.4		65.4	74.20				
Ladin	Ham			86.50	13.27	50.31	6.24	0.07		43.38	0.23	20.42						(Bach vd., 2015)	
Ladin	175	30		85.72	14.17	51.34	6.18	0.07		42.42	0.11	20.81		88.27					
Ladin	200	10		84.64	15.22	51.21	6.39	0.06		42.35	0.14	21.02		82.48					
Ladin	200	30		83.92	15.95	52.55	6.15	0.06		41.23	0.12	21.33		78.45					
Ladin	200	60		81.87	18.04	53.69	5.89	0.06		40.36	0.09	21.51		73.28					
Ladin	225	30		74.74	25.12	56.99	5.87	0.07		37.07	0.14	22.97		69.74					
Huş Ağacı	Ham			89.46	10.26	48.94	6.35	0.11		44.60	0.28	19.94							
Huş Ağacı	175	30		88.57	11.34	49.42	6.38	0.12		44.07	0.09	20.21		79.53					
Huş Ağacı	200	10		87.97	11.94	49.61	6.16	0.13		44.10	0.08	20.01		66.42					
Huş Ağacı	200	30		85.15	14.76	51.25	6.18	0.11		42.46	0.09	20.78		64.64					
Huş Ağacı	200	60		82.64	17.27	51.34	5.94	0.13		42.59	0.10	20.51		63.06					

Çizelge 2.3. Torefaksiyon’a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Huş Ağacı	225	30		73.78	26.09	56.92	5.86	0.09		37.13	0.13	22.93		58.01					
Ada Mimosası	Ham					47.9	6.6	0.7		44.7		19.2							
Ada Mimosası	250	120				53.3	6.0	0.8		40.0		21.4		80.4					
Ada Mimosası	280	5				53.2	5.9	0.7		40.2		21.3		79.8					
Ada Mimosası	300	0				53.2	5.9	0.8		40.1		21.3		80.0					
Ada Mimosası	250	480				55.7	5.7	0.8		37.7		22.4		70.4					
Ada Mimosası	280	40				55.5	5.8	0.8		37.9		22.4		69.4					
Ada Mimosası	300	5				55.4	5.7	0.8		38.1		22.3		70.1					
Ada Mimosası	320	1				56.8	5.8	0.8		36.7		23.0		69.7					
Ada Mimosası	250	1140				59.6	5.7	0.8		33.9		24.4		60.6					
Ada Mimosası	280	105				60.0	5.5	0.9		33.6		24.5		59.7					
Ada Mimosası	300	20				60.2	5.6	0.9		33.3		24.7		60.3					
Ada Mimosası	320	6				62.5	5.3	0.9		31.3		25.7		60.6					
Tik Ağacı Odunu	Ham		7.23	79.26	11.73	47.84	6.09	0.39	0.26	43.69	1.73	18.71							(Adeleke vd., 2020)
Tik Ağacı Odunu	220	60	4.00	75.53	18.71	49.20	6.00	0.37	0.22	42.45	1.76	19.97							
Tik Ağacı Odunu	240	60	3.22	74.98	20.02	54.78	5.95	0.36	0.22	37.11	1.79	21.68							
Tik Ağacı Odunu	260	60	2.74	54.20	41.28	60.40	5.67	0.35	0.21	31.56	1.78	23.61							

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Tik Odunu	Ağacı	280	60	2.60	50.22	45.41	62.33	5.53	0.35	0.21	29.81	1.77	24.64						
Tik Odunu	Ağacı	300	60	2.56	47.08	48.32	63.99	5.29	0.35	0.22	27.51	2.05	26.44						
Tik Odunu	Ağacı	320	60	2.01	40.04	55.95	68.70	4.86	0.34	0.21	23.89	2.00	28.86						
Melina	Ham			7.52	81.42	8.92	47.09	6.65	0.38	0.24	43.54	2.15	18.37						
Melina	220	60		3.88	76.22	17.73	50.11	6.20	0.38	0.22	40.92	2.17	20.03						
Melina	240	60		3.01	71.89	22.89	53.86	6.03	0.20	0.20	38.35	2.17	21.07						
Melina	260	60		2.68	54.09	41.06	66.05	5.18	0.36	0.22	26.02	2.17	23.44						
Melina	280	60		2.60	46.33	48.89	68.86	5.01	0.34	0.22	23.39	2.18	25.25						
Melina	300	60		2.53	34.64	60.55	72.04	4.74	0.33	0.20	19.67	2.29	29.09						
Melina	320	60		1.15	26.86	69.82	75.34	4.02	0.32	0.21	17.94	2.17	31.08						
Melina	Ham			15.5	66.1	16.7	43.6	4.98	0.62	0.03	33.6	1.67							(Eseltine vd., 2013)
Ardıç	Raw			5.85	78.0	14.3	49.3	5.68	0.28	0.01	37.0	1.91							
MesquiteN2	240	60		4.84	69.5	23.3	53.4	5.33	0.81	0.05	33.2	2.39							
ArdıçN2 24060	240	60		5.69	74.6	18.6	53.6	5.42	0.19	0.01	34.1	1.08							
MesquiteCo2 24060	240	60		4.30	71.1	22.2	53.3	5.37	0.77	0.04	33.9	2.34							
ArdıçCo2 24060	240	60		6.25	73.2	19.4	53.2	5.41	0.17	0.02	33.8	1.13							
Norveç Stem Odunu	Ladin Ham				88.12	11.57	48.78	6.27	0.17	0.05	44.73	0.31	19.75		100	100			(Wang vd., 2018)

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Norveç Ladin Stem Odunu	225	30		87.90	11.77	50.06	6.14	0.05	0.03	43.72	0.33	20.03		92.4	93.05				
Norveç Ladin Stem Odunu	225	60		85.42	14.19	50.46	6.09	0.06	0.03	43.36	0.39	20.11		91.2	92.20				
Norveç Ladin Stem Odunu	275	30		78.52	21.07	54.08	5.98	0.07	0.02	39.85	0.41	21.06		79.3	83.95				
Norveç Ladin Stem Odunu	275	60		74.36	25.22	55.14	5.87	0.08	0.02	38.89	0.42	21.28		75.7	80.99				
Norveç Ladin Stem Odunu	300	30		62.89	36.65	62.17	5.72	0.14	0.01	31.96	0.46	23.16		68.6	79.88				
Norveç Ladin Stem Odunu	300	60		58.65	40.86	64.21	5.54	0.16	0.01	30.08	0.49	23.61		57.5	68.27				
Norveç Ladini Kütüğü	Ham			86.69	12.90	47.38	6.49	0.11	0.03	45.99	0.41	19.51		100	100				
Norveç Ladini Kütüğü	225	30		84.61	14.72	49.21	6.21	0.06	0.02	44.50	0.67	19.84		92.7	94.26				
Norveç Ladini Kütüğü	225	60		82.12	17.22	50.56	6.11	0.07	0.02	43.24	0.66	20.15		90	92.96				
Norveç Ladini Kütüğü	275	30		75.22	24.17	52.02	6.02	0.08	0.02	41.86	0.60	20.50		71.6	75.24				
Norveç Ladini Kütüğü	275	60		73.34	26.60	53.21	5.98	0.10	0.01	40.70	0.66	20.81		69.4	74.02				
Norveç Ladini Kütüğü	300	30		65.66	33.66	60.21	5.89	0.11	0.01	33.78	0.77	22.72		55.6	64.76				
Norveç Ladini Kütüğü	300	60		55.74	43.19	63.25	5.76	0.13	0.01	30.85	1.08	23.49		46.2	55.63				
Norveç Ladini Kabuğu	Ham			74.85	23.04	49.09	6.06	0.45	0.05	44.35	2.11	20.14		100	100				
Norveç Ladini Kabuğu	225	30		71.21	26.41	55.40	5.53	0.53	0.03	38.51	2.38	21.11		90.4	96.93				
Norveç Ladini Kabuğu	225	60		68.10	29.02	56.47	5.41	0.57	0.03	37.52	2.87	21.33		81.5	88.30				
Norveç Ladini Kabuğu	275	30		63.45	33.90	61.01	5.20	0.62	0.02	33.15	2.65	22.47		72.5	82.74				

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Norveç Ladini Kabuğu	275	60		60.97	36.52	63.76	4.86	0.65	0.01	30.72	2.50	23.02		68.5	80.08				
Norveç Ladini Kabuğu	300	30		53.10	43.95	67.34	3.89	0.67	0.01	28.09	3.05	23.38		63.0	74.80				
Norveç Ladini Kabuğu	300	60		47.94	47.93	68.86	3.25	0.71	0.01	27.17	4.13	24.35		60.5	71.83				
Egrandis Odunu				83.7	16.2						0.1	20.0	18.7						(Almeida vd., 2010)
Egrandis Odunu	180	300		82.0	17.7						0.3	19.9	18.7						
Egrandis Odunu	220	300		76.7	23.0						0.3	20.2	18.9						
Egrandis Odunu	220	60		77.5	22.3						0.2	20.8	19.5						
Egrandis Odunu	220	300		78.5	21.4						0.1	20.9	19.7						
Egrandis Odunu	250	60		71.4	28.3						0.3	21.7	20.5						
Egrandis Odunu	250	300		75.1	24.8						0.1	21.5	20.3						
Egrandis Odunu	280	60		67.5	32.3						0.2	23.0	21.8						
Egrandis Odunu	280	300		54.0	45.9						0.1	25.4	24.1						
Egrandis Odunu				60.0	34.5						5.5	16.9	15.6						
Egrandis Odunu	220	60		65.7	29.5						4.8	18.6	17.4						
Egrandis Odunu	250	60		63.8	32.3						3.9	18.9	17.6						
Egrandis Odunu	280	60		53.0	42.9						4.1	22.6	21.3						
Esaligna Odunu				81.0	18.7						0.3	19.9	18.6						

Çizelge 2.3. Torefaksiyon'a ilişkin literatür derlemesi (Devam)

Esaligna Odunu	180	300		79.8	20.0						0.2	20.1	18.8						
Esaligna Odunu	220	300		75.4	24.4						0.2	21.0	19.7						
Esaligna Odunu	220	60		77.1	22.7						0.2	20.8	19.6						
Esaligna Odunu	220	300		76.7	23.1						0.2	20.8	19.5						
Esaligna Odunu	250	60		72.5	27.2						0.3	21.7	20.5						
Esaligna Odunu	250	300		73.0	26.8						0.2	21.5	20.2						
Esaligna Odunu	280	60		67.1	32.8						0.1	22.6	21.8						
Esaligna Odunu	280	300		50.5	49.4						0.1	25.5	24.2						
Esaligna Odunu				81.6	12.2						6.2	17.1	15.8						
Esaligna Odunu	220	60		73.6	22.7						3.6	17.6	16.4						
Esaligna Odunu	250	60		65.6	29.7						4.6	19.5	18.2						
Esaligna Odunu	280	60		57.9	35.6						6.5	19.7	18.4						
Citriodora Odunu				83.7	16.1						0.2	19.8	18.6						
Citriodora Odunu	180	300		81.9	17.9						0.2	20.1	18.8						
Citriodora Odunu	220	300		78.1	21.6						0.3	21.1	19.8						
Citriodora Odunu	220	300		78.3	21.4						0.3	21.0	19.8						
Citriodora Odunu	250	300		74.6	25.1						0.3	21.9	20.6						
Citriodora Odunu	280	300		53.6	46.2						0.2	25.8	24.5						

2.4. Biyokütlenin Yanması

Yakıt özellikleri genellikle yakma işlemi için seçilen metodolojinin temelini oluşturur. Bu özelliklere bağlı olarak, bir biyokütle yakıtı kısmen teknik ve kısmen çevresel nedenlerle belirli yakma seçenekleri için uygun görülmeyebilir. Biyokütlenin yakıt özellikleri, biyokütle kaynağı ve tüm özellikleri ile direkt olarak ilişkilidir. Belirli bir biyokütle yakıtı hakkında ilk izlenimi veren en önemli yakıt özellikleri, yaklaşık ve tam analizler, üst ısı değer ve kül erime noktası olarak sıralanabilir. Yakın analiz yakıttaki sabit karbon (kömür), uçucu, nem ve kül içeriğini verirken nihai analiz C, S, H, N, Cl ve O elementlerinin kesin yüzdelerini verir (Khan vd., 2009).

Kömüre kıyasla biyokütle genellikle daha az karbon, daha fazla oksijen, daha fazla potasyum, daha az alüminyum ve demir içermektedir ve daha düşük bir ısıtma değerine ve daha yüksek bir nem içeriğine sahiptir (Jenkins vd., 1997).

Akışkan yatak teknolojisinin, neredeyse tüm atık yakıt kombinasyonlarını düşük emisyonlarla yakabilen çok yönlü bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, özellikle NO emisyonları ve belirli yakıtlar için aglomerasyon ve kirlenme gibi konularla ilgili ele alınması gereken zorluklar devam etmektedir (Anthony, 1995).

Tavuk gübresinin, Türk linyiti ile karışımlarının farklı oranlarda, akışkan yataklı kazanda yakılmasının incelendiği çalışmada, karışımdaki tavuk gübresi (TG) oranı arttıkça, yatak sıcaklığının düşmekte olduğu ve yanma verimi'nin 85.98 ± 0.71 - 94.64 ± 0.72 arasında artmakta olduğu, CO emisyonlarının ise, artan tavuk gübresi oranlarına ve azalan fazla hava oranlarına bağlı olarak arttığı, CO emisyonları %100L (liniyit) için 726 ± 76 ila 2241 ± 121 mg/Nm³ arasında değişirken, %100TG için 838 ± 3.75 ila 2450 ± 212 mg/Nm³ arasında değişmekte olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, tavuk gübresinin hem kömür (char) yüzdesi hem de azot içeriği linyitten daha yüksek olmasına rağmen, NO_x emisyonları yakıt karışımındaki biyokütle içeriğinin artmasıyla azalmıştır. NO_x emisyonları, kok yüzeylerinde NO'nun CO tarafından indirgenme süreci nedeniyle fazla hava oranı arttıkça tüm karışımlar için artmıştır. NO_x emisyonları %100TG için 177.5 ile 240 mg/Nm³ arasında değişirken, %100L için 276.3 mg/Nm³ olmuştur. CO₂ emisyonlarının değerleri birbirine yakındır ve %13.10 ile 13.44 arasında değişmektedir. Tavuk gübresi oranı arttığında, linyitin sülfür içeriği

tavuk gübresinden yaklaşık üç kat daha fazla olmasına rağmen SO₂ emisyonları azalmıştır. SO₂ emisyonları %100TG ve kireç ilavesiz TG karışımları için 0 ile 3260 mg/Nm³ arasında değişmiştir. 100 L için 5200 mg/Nm³ olmuştur. Biyokütle oranı arttıkça kükürt oranı azalmış ve yanma verimi artmıştır. Düşük yoğunluklu biyokütlenin yanma verimi linyit ile karıştırılarak artırılmıştır (Natarajan vd., 1998).

Odunsu biyokütle, önemli cüruflaşma ve kirlenme sorunları yaşamadan kolaylıkla biyoyakıt olarak kullanılabilir. Ancak otsu ve meyve biyokütlesinin kullanımı cüruf ve kirlenmeye neden olabilir. Bu sorunlar, kontrollü sıcaklıklarda ve bazı kömür türleri ile birlikte yakılarak azaltılabilir. Biyokütlerde yüksek miktarda Si ve K bulunması, kül sinterlemesine neden olan ve SP (saman peleti) örneğinde görüldüğü gibi topaklanmaya yol açan yapışkan küllerin oluşumunu teşvik eder. Biyokütle küllerinde yüksek miktarda Si ve K bulunduğunda, potasyum silikatların oluşumu termodinamik olarak mümkün olmakta ve düşük yanma sıcaklıklarında bile eriyik oluşumu gözlemlenebilmektedir. Biyokütle külünde Ca bulunduğunda ise, potasyum-kalsiyum-silikatlar oluşmakta ve küllerin füzyon sıcaklığını yükseltmektedir. Biyokütle yanması sırasında reaktörde sıcak noktaların oluşması aglomerasyona sebep olabilmektedir. Yanma sırasında, potasyum-kalsiyum-silikat eriyikleri yatak ve kül partiküllerine yapışabilir ve bu partiküller yatak bölgesine geri döndüğünde eriyik katılarak topaklanmaya katkıda bulunabilir. Çalışma koşulları açısından, sonuçlar saf saman veya kömürle yüzde 25'e varan oranlarda yakmanın 700°C altında iyi bir sıcaklık kontrolü sağlanması gerektiğini ve uzun çalışma süreleri boyunca yatak bölgesinde sıcak noktaların oluşmasını önlemek için iyi akışkanlaştırma koşulları sağlanması gerektiğini göstermektedir. ZK (zeytin keki) için ise, sürekli yakma durumunda silis kumu yerine yatak akışkanlaştırıcı olarak alternatif malzemeler kullanılması gerekebilmektedir (Teixeira vd., 2012).

Fosfor (P) ve organik olarak bağlı silisyuma (Si) kıyasla potasyum (K) ve kalsiyum (Ca) bakımından zengin kül içeren tomruk artıkları, ağaç kabuğu ve söğütlerin yakılmasında, yatak tabakasının oluşumu kuvars yatak partiküllerinin yüzeyindeki potasyum silikat eriyiği tarafından başlatılmaktadır. Bu, gaz veya sıvı K bileşikleriyle yatak malzemesi arasındaki reaksiyonun bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Süreç, Ca'nın eriyik içine difüzyonunu ve çözünmesini, ardından viskoz akış sinterlemesini ve aglomerasyonu içermektedir. Odundan türetilen yakıtlara yeterli

miktarda fosfor eklenmesi- P bakımından zengin yakıtlarla birlikte yakma veya katkı maddelerinin eklenmesi yoluyla yakıt külündeki mevcut bazik oksitleri (K, Ca ve Mg) fosfatlara dönüştürür. Bu dönüşüm, kuvars yatak malzemesi taneleriyle reaksiyona girebilecek K miktarını azaltmaktadır. Ortaya çıkan ve kısmen erimiş olan fosfat bakımından zengin kül partikülleri yatak malzemesi tanelerine yapışabilmekte ve bunlarla reaksiyona girerek aglomerasyon sürecinden sorumlu sürekli olmayan silikat/fosfat kaplama katmanları oluşturabilmektedir. Kolza tohumu küspesi ve damıtılmış kurutulmuş taneler gibi fosfor bakımından zengin yakıtlar, katkı maddeleriyle karıştırıldığında odunsu yakıtlara benzer yatak aglomerasyonu özellikleri göstermektedir. Si ve K ağırlıklı yakıt külüne sahip buğday samanı için, yanma sırasında kısmen erimiş alkali bakımından zengin silikat kül partikülleri oluşur ve yatak partiküllerine yapışarak sürekli olmayan katmanlar oluşturur ve ardından aglomeralara yol açar. Saf buğday samanındaki fosfor içeriğinin artırılması (P bakımından zengin yakıtlar veya katkı maddeleriyle birlikte yakma), kısmen erimiş alkali bakımından zengin silikat/fosfat kül partiküllerinin oluşmasına yol açar ve bunlar da yatak partiküllerine yapışarak topaklanmaya neden olur. Yatak partikül katmanlarının veya kaplamalarının erime davranışı, aglomerasyon eğilimini kontrol eden önemli bir faktördür. Fosfor bakımından zengin yakıtların ve yakıt karışımlarının yanmasında, erime büyük ölçüde yakıttaki toprak alkali metallerin içeriğine bağlıdır. Akışkanlaştırılmış kuvars yataklarında biyokütle yanmasından elde edilen genel bir olgu, fosfat bileşiklerinin yüksek kararlılığı nedeniyle fosforun kül dönüşüm reaksiyonlarında kontrol edici unsur olarak hareket etmekte olduğudur (Grimm vd., 2011).

Çeşitli biyokütle atıklarının yakılarak test edildiği çalışmada, pamuk tohumu kabuğu dışında test edilen tüm biyokütle yakıtlarında yanma odasında sıcaklığın genel bir eğilim izlediği gözlemlenmiştir. Buğday samanı ve talaş-odun yakıtlarında hava fazlalığı oranının (hava fazlalığı = 1.24) sıcaklık dağılımını güçlü bir şekilde etkilemediği belirlenmiştir. En yüksek sıcaklık seviyesi saman ve talaş için hava fazlalığı = 1.24'te, mısır koçanı için ise hava fazlalığı = 1.4'te gerçekleşmiştir. Bacada ölçülen CO emisyon değerleri, hava fazlalığı = 1.24'te test edilen tüm biyokütle yakıtları için minimumdur ve bu durum özellikle saman ve talaş için daha belirgindir. Talaş-odun yakıtı yaklaşık 3000 mg/Nm³ ile en yüksek CO emisyon değerlerini üretirken, pamuk tohumu kabuğu yaklaşık 250 mg/Nm³ ile en düşük değerleri

retmektedir. Hava fazlalığı oranı 1.24, minimum CO ve NO_x emisyonları için optimum değer olarak kabul edilmektedir. Alman evre sınırlarına göre, CO emisyonları sınırların üzerinde (CO > 250 mg/Nm³) ve NO_x emisyonları tüm deneylerde sınırın altında (NO_x < 300 mg/Nm³) kalmıştır. SO₂ emisyonları ise test edilen tüm biyokütle yakıtları için çok düşük (20 mg/Nm³'ten az) olduğundan, sınırın (SO₂ << 400 mg/Nm³) ok altında gerçekleşmiştir (Youssef vd., 2009).

Kompozit biyokütle peletleri (KBP), u yaklaşık 1100 kg/m³ gerçek yoğunluğa sahip, odun, pirinç samanı ve kedicik (bir tür otsu bitki materyali) materyalinden yapılmıştır. Yüksek yoğunluklu KBP'ler kolayca depolanabilir ve yatak malzemeleriyle kolayca karıştırılabilir. Bu alışma, yatak malzemesi olarak boksit partiküllerinin kullanıldığı akışkan yataklı reaktörde Kompozit Biyokütle Peletlerinin (KBP) yanmasını incelemektedir. Yanma deneyinden önce, hava hızının ve KBP'lerin yanma mekanizmasının etkisini araştırmak için soğuk akış karakterizasyonu ve termogravimetrik analiz yapılmıştır. KBP'lerin yanması birinci derece reaksiyon modelini takip etmektedir ve üç aşamada incelenebilir: (i) dehidrasyon (60–190°C), (ii) uçucuların salınımı ve yanması (190–410°C) ve (iii) kok (biyokütlenin içerdiği char, kömür materyali) yanması (410–590°C). KBP'ler tutuşabilir ve yanabilir ve yanma esas olarak uçucu maddelerin yanmasına dayanır, burada aktivasyon enerjisi, kömür yanmasından daha yüksektir.

KBP'ler düzenli bir yanma profili sergilemektedir. Yoğun faz sıcaklığı 765–780°C arasında tutulmuştur. Hava hızının artmasıyla akışkan yataktaki sıcaklık yükselmekte ve yoğun faz ile seyreltik faz arasındaki sıcaklık farkı 35°C'den 10°C'ye düşmektedir ve ana yanma bölgesinin yukarı doğru hareket etme eğilimi gösterdiği belirtilmiştir. O₂ konsantrasyonu yaklaşık %7, CO₂ ise %12 seviyesinde tutulmuş, SO₂ emisyon konsantrasyonu ise neredeyse sıfır olarak gerçekleşmiştir. NO konsantrasyonu önce 120 ppm'e kadar yükselmiş, ancak O₂'nin tüketilmesiyle 40-70 ppm arasına düşmüş ve sonunda O₂'nin artışıyla tekrar yükseliş sergilemiştir. Hesaplanan alkali-asit oranı 2.12'dir; bu, KBP'lerin yanmasının ısınan yüzeyinin kolayca keltilebileceğini göstermektedir, ancak yatak materyali olarak boksit partiküllerinin kullanılması crf oluşumunu azaltıcı etki göstermektedir (Guo ve Zhong, 2017).

Üç farklı biyokütle peleti'nin (iki biyokütle ve bir atıktan türetilmiş yakıt) akışkan yatakta yanması, tezgâh tipi kesikli akışkan yataklı kazanda, farklı test protokolleri işletilerek karakterize edilmiştir. Yakıt devolatilizasyonunun deneysel karakterizasyonu, peletlemenin orijinal, serbest haldeki yakıt bileşenlerine kıyasla yakıt devolatilizasyon sürelerini faydalı bir şekilde uzatabileceğini ortaya koymuştur. Bu özellik, endüstriyel ölçekli akışkan yataklı yakıcılarda yanal yakıt yayılımının etkinliğini ve uçucu madde salınımının düzgünlüğünü olumlu yönde etkileyebilir özelliktedir. Birincil parçalanma test edilen tüm yakıtlar için orta ila ihmal edilebilir düzeydedir. Orta derecede parçacık büzülmesi devolatilizasyonun ilerlemesiyle doğrudan ilişkilidir. Test edilen üç yakıt, çoğunlukla kül bileşenlerinin fraksiyonel miktarları ve özellikleri tarafından belirlenen farklı ve ayırt edici yanma modelleri göstermektedir. Peletlenmiş çamur, tutarlı bir kül iskeleti oluşumuna yol açmaktadır. Çamur peletlerinin, kömürü küçülen çekirdek dönüşüm modeline göre yanmaktadır. Odun peletlerinin kül miktarı ve içerikleri çok sınırlı sayıda ve tutarlıdır. Buna bağlı olarak, odun peletlerinden elde edilen kömür, küçülen parçacık dönüşüm modelini izleyerek yanma davranışı göstermektedir. Peletlenmiş saman yanması ise tekil davranış sergilemektedir. Kısmen inert yatak partiküllerini içeren kaba içi boş kömür sferoidlerinin oluşumu, devolatilizasyonu müteakiben gerçekleşir. Kömürün sonraki dönüşümü ne küçülen çekirdek ne de küçülen parçacık dönüşüm modellerini takip etmemektedir. Test edilen üç yakıtın yanma süreleri, hız kontrol eden bir süreç olarak ya partikül sınır tabakası boyunca ya da tutarlı kül iskeleti boyunca oksijen difüzyonu ile tutarlı sonuçlar sergilemiştir. Kül bileşenlerinin doğası ve fraksiyonel miktarı, tam kömür yanmasından sonra kalan birincil kül partiküllerinin özelliklerini de belirlemektedir. Birincil kül nispeten kaba olmakla birlikte peletlenmiş çamur için kolayca yıpranabilir dağılabilir şekildedir. Odun peletlerinin tamamen yakılmasından sonra kalan kül oldukça düşük miktarda ve nispeten ince birincil kül partikülleri içermektedir. Peletlenmiş samanın tamamen yakılmasıyla oluşan birincil kül partiküllerinin boyutu ve morfolojisi, nispeten düşük yanma sıcaklıklarında bile kısmen yatak malzemesinin kapsüllenmesiyle ilişkili olan kül yumuşaması ve erimesinden büyük ölçüde etkilenmektedir (Chirone vd., 2008).

2.5. Biyokütleden Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon, geniş yüzey alanına, mikro gözenekli yapıya, adsorpsiyon etkisine, yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine ve yüksek yüzey reaktivitesine sahip çok yönlü biyo-kökenli adsorbanlardır. Aktif karbonlar çeşitli malzemelerden elde edilebilir. Ticari ölçekte en yaygın kullanılanlar turba, kömür, linyit odunu ve Hindistan cevizi kabuğu gibi selülozik bazlı öncüllerdir. Yapı ve karbon içeriği açısından öncüllerde çeşitlilik görülmektedir. Çok düşük yığın yoğunluğuna ve gözenekli yapıya sahip olan Hindistan cevizi, karbon içeriğinin de yüksek olması neticesinde, yüksek gözenekli aktif karbon üretimi için yaygın olarak kullanılan bir materyaldir. Hem karbonizasyon hem de aktivasyon, yüzey alanını arttırmak ve gözenekliliği artırmak için aktif karbon üretiminin temelidir (Manocha vd., 2013). Fiziksel şekli fark etmeksizin (toz, granül) tüm aktif karbonlar temel olarak karbondan oluşur, genellikle nispeten küçük kimyasal olarak bağlanmış heteroatom miktarları (esas olarak hidrojen ve oksijen) ve bazı inorganik genellikle kül içeriği olarak bileşenler mevcuttur (Rodríguez-Reinoso, 2001).

Palmiye kabuğu, biyosorbent olarak aktif karbon üretiminde kullanılmıştır. Materyal, öncelikle karbonizasyon için 400°C sıcaklıkta işleme tabii tutulmuş ve KOH ve ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra termal aktivasyon 850°C'de 1 saat boyunca N₂ gazı ile ve ardından 850 °C'de 1 saat boyunca CO₂ gazı ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, KOH aktivasyonunun ZnCl₂'ye göre daha üstün olduğunu göstermektedir. KOH ile aktivasyonda, %13.6 nem içeriğine, %9.4 kül içeriğine, 884 mg/g iyot sayısına ve 1115 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon üretilmiştir. ZnCl₂ ile aktivasyonda ise nem içeriği %14.5, toplam kül içeriği %9.0, iyot sayısı 648 mg/g ve yüzey alanı 743 m²/gram olan aktif karbon elde edilmiştir. Palmiye kabuğunun aktivasyonunda, belirtilen çalışmada KOH daha üstün bir performans sergilemiştir (Afdhol vd., 2017).

Diğer bir çalışmada, ZnCl₂ ile şalgam kabuğu kullanılarak aktif karbon hazırlanmıştır. Karbonizasyon sıcaklığının ve ZnCl₂ ile şalgam kabuğu arasındaki kütle oranının etkisi kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Termal aktivasyon sıcaklığının 1000°C, kimyasal oranı 2:1'e eşit olduğunda, elde edilen karbon materyalinin 2398.74 m²/g'lik spesifik yüzey alanına ve 3.04 nm'lik ortalama gözenek boyutuna sahip olduğu ve

metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin 869.57 mg/g olarak ölçüldüğü bildirilmiştir. Şalgam kabuğu aktif karbonunun su arıtma yönünden iyi bir adsorban olabileceği belirtilmiştir (Zhao vd., 2022).

Paulownia (P. tomentose) odunundan $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yoluyla yüksek yüzey alanına sahip bir aktif karbon çalışmasında, karbonizasyon sıcaklığı ve emprenye oranının aktif karbonun gözenek yapısı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Aktivasyon sıcaklıkları ve emprenye oranları sırasıyla 400-700°C ve 0.5-4.0 aralığında seçilmiştir. İncelenen deneysel koşullar altında, 400°C karbonizasyon sıcaklığı ve 4.0 emprenye oranının yüksek yüzey alanlı aktif karbon üretmek için uygun olduğu bulunmuştur. $ZnCl_2$ 'nin 500°C'nin altında dehidrasyon reaktifi olarak etkili bir şekilde çalıştığı gösterilmiştir. Sonuçlara göre Branuer Emmet-Teller (BET) ve t-plot yöntemlerinin uygulanmasıyla belirlenen aktif karbonların yüzey alanı ve mikro gözenek hacminin sırasıyla 2736 m²/g ve 0.69 cm³/g olduğu bildirilmiştir (Yorgun vd., 2009). Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon yoluyla sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla, zeytin çekirdeğinden hazırlanan aktif karbon için farklı kimyasal madde ($ZnCl_2$) miktarları ve materyal partikül boyutu üzerinde çalışılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri adsorban dozu, sıcaklık, denge süresi ve pH gibi farklı parametrelerde gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre, denge süresi, optimum pH, adsorban dozu sırasıyla 60 dakika, pH > 6 ve 1.0 g/50 ml olarak bulunmuştur. Üretilen aktif karbonun %20 kimyasal konsantrasyon uygulanan metotla, 790.25 m²/g spesifik yüzey alanına sahip olduğu kaydedilmiştir. Zeytin çekirdeğinden üretilen aktif karbonun Cd(II) giderimi için alternatif düşük maliyetli bir adsorbent olabileceği ortaya konulmuştur (Kula vd., 2008).

Kiraz çekirdeği, $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon üretiminde kullanılmıştır. Karbonizasyon sıcaklığı ve $ZnCl_2$:materyal oranı (emprenye oranı) gibi proses değişkenlerinin elde edilen ürünlerin tekstürel ve kimyasal yüzey özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda, 4:1 emprenye oranı kullanıldığında, elde edilen karbonun spesifik yüzey alanı (BET) 1971 m²/g olarak gerçekleşmiştir. Emprenye oranındaki artışın aktif karbonun gözenekli yapısı üzerindeki etkisi, karbonizasyon sıcaklığından daha güçlü olarak bulunmuştur ancak yüzey fonksiyonel grupları ve yapıları üzerindeki etki için bu durumun tersi geçerlidir (Olivares-Marín vd., 2006). Şeker kamışından elde edilen aktif karbondaki $ZnCl_2$

kimyasalında 30 dakika bekletilen ve ardından 500°C’de termal aktivasyon uygulanan aktif karbon için, spesifik yüzey alanı 905 m²/g olarak belirlenmiştir (Tsai vd., 2001).

Tseng vd. (2003), çam ağacından elde edilen aktif karbon için rapor ettikleri sonuçlarda, aktivasyon süresi 0.5 saat olduğunda, toplam yüzey alanı 426 m²/g, dış yüzey alanı 85.2 m²/g ve mikrogözenek/yüzey oranı 0.80 olarak belirtmişlerdir. Gözenek hacmi 0.321 cm³/g, mikrogözenek hacmi 0.218 cm³/g ve mikrogözenek/gözenek oranı 0.68, porozite 0.283 ve gözenek çapı 2.83 nm olarak bildirilmiştir. İyot adsorpsiyon kapasitesi 671 g/kg ve verim %20.3 olarak gerçekleşmiştir. Aktivasyon süresi 1.5 saat olduğunda, toplam yüzey alanı 628 m²/g, dış yüzey alanı 131.9 m²/g, mikrogözenek/yüzey oranı 0.79, gözenek hacmi 0.454 cm³/g, mikrogözenek hacmi 0.277 cm³/g, mikrogözenek/gözenek oranı 0.61, porozite 0.312 ve gözenek çapı 2.89 nm'dir. İyot adsorpsiyon kapasitesi 778 g/kg ve verim %16.4'tür. Aktivasyon süresi 2.7 saatte, toplam yüzey alanı 831 m²/g, dış yüzey alanı 191.1 m²/g, mikrogözenek/yüzey oranı 0.77, gözenek hacmi 0.615 cm³/g, mikrogözenek hacmi 0.351 cm³/g, mikrogözenek/gözenek oranı 0.57, porozite 0.381 ve gözenek çapı 2.96 nm'dir. İyot adsorpsiyon kapasitesi 897 g/kg ve verim %12.3'tür. En uzun aktivasyon süresi olan 4.0 saatte, toplam yüzey alanı 902 m²/g, dış yüzey alanı 279.6 m²/g, mikrogözenek/yüzey oranı 0.69, gözenek hacmi 0.749 cm³/g, mikrogözenek hacmi 0.360 cm³/g, mikrogözenek/gözenek oranı 0.48, porozite 0.428 ve gözenek çapı 3.32 nm'dir. İyot adsorpsiyon kapasitesi 1067 g/kg ve verim %7.4'tür. Bu çalışmada, araştırmacılar aktivasyon süresinin gözenekli yapıda ve adsorpsiyon kapasitesinde önemli değişiklikler olduğunu ortaya koymuşlardır.

Savova vd. (2001), çeşitli organik kökenli materyallerden elde ettikleri aktif karbonların gözenek özelliklerini incelemişlerdir. Kayısı çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonlar %18.2 verim, 1190 m²/g yüzey alanı, pH 9.6, iyot adsorpsiyonu 925 mg/g ve metilen mavisi adsorpsiyonu 316 mg/g olarak ölçülmüştür. Toplam gözenek hacmi 0.83 cm³/g, mikro gözenek hacmi 0.50 cm³/g, mezo gözenek hacmi 0.11 cm³/g ve makro gözenek hacmi 0.32 cm³/g'dir. Kiraz çekirdeklerinden üretilenlerde %11.2 verim, 875 m²/g yüzey alanı, pH 10.1, iyot adsorpsiyonu 922 mg/g ve metilen mavisi adsorpsiyonu 235 mg/g elde edilmiştir. Gözenek hacimleri sırasıyla toplamda 0.66 cm³/g, mikroda 0.28 cm³/g, mezo ve makroda ise 0.11 cm³/g ve 0.27 cm³/g'dir. Üzüm çekirdeklerinden yapılan aktif karbonlar %26.2 verim, 497 m²/g yüzey alanı ve pH 9.6

gösterirken, iyot adsorpsiyonu 586 mg/g ve metilen mavisi adsorpsiyonu 183 mg/g olarak kaydedilmiştir. Gözenek hacmi toplamda 0.58 cm³/g, mikroda 0.12 cm³/g, mezo ve makroda ise 0.18 cm³/g ve 0.28 cm³/g'dir. Badem kabuklarından elde edilen aktif karbonlar %17.8 verim, 998 m²/g yüzey alanı, pH 9.9, iyot adsorpsiyonu 933 mg/g ve metilen mavisi adsorpsiyonu 261 mg/g ile karakterize edilmiştir. Bu örneklerin gözenek hacimleri toplamda 0.82 cm³/g, mikroda 0.40 cm³/g, mezo ve makroda ise 0.06 cm³/g ve 0.36 cm³/g olarak ölçülmüştür. Son olarak, fındık kabuklarından yapılan aktif karbonlar %17.9 verim, 743 m²/g yüzey alanı, pH 9.9, iyot adsorpsiyonu 758 mg/g ve metilen mavisi adsorpsiyonu 222 mg/g sergiler. Gözenek hacimleri toplamda 0.67 cm³/g, mikroda 0.21 cm³/g, mezo ve makroda ise 0.13 cm³/g ve 0.33 cm³/g'dir. Silaj ve büyükbaş sığır gübresi ile biyogaz üretimi yapılan bir tesisten elde edilen katı fermente ürün, aktif karbonlarının hazırlanmasında materyaller, 600°C 1 saat karbonlaştırma sıcaklığı olarak seçilmiş ve farklı H₃PO₄/kömür (char) oranları kullanılarak elde edilen parametreler şu şekilde sunulmuştur: H₃PO₄/kömür oranı 1:1 olduğunda, toplam yüzey alanı 168.4 m²/g, mikro yüzey alanı 129.8 m²/g ve mezo yüzey alanı 38.6 m²/g'dir. Toplam gözenek hacmi 0.77 cm³/g, mikro gözenek hacmi 0.103 cm³/g ve mezo gözenek hacmi 0.051 cm³/g'dir. Oranı 2:1 olan örnekte, toplam yüzey alanı 201.0 m²/g, mikro yüzey alanı 143.3 m²/g ve mezo yüzey alanı 57.7 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.71 cm³/g, mikro gözenek hacmi 0.126 cm³/g ve mezo gözenek hacmi 0.057 cm³/g'dir. En yüksek oran olan 3:1'de ise, toplam yüzey alanı 15.3 m²/g, mikro yüzey alanı 1.5 m²/g ve mezo yüzey alanı 13.8 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.10 cm³/g, mikro gözenek hacmi 0.001 cm³/g ve mezo gözenek hacmi 0.025 cm³/g olarak ölçülmüştür (Quan vd., 2023).

Yer fıstığı kabukları kullanılarak yapılan çalışmada; H₃PO₄ kullanılarak aktive edilen karbonların karakteristiklerinin belirlenmesi için, numune 1, 2 saat 500°C'de karbonizasyon ve ardından H₂O'da bekletilip 700°C'ye ısıtılarak hazırlanmıştır. Verimi %30, yüzey alanı Branuer Emmet Teller değeri 97.1 m²/g, toplam yüzey (St) 108.7 m²/g ve mikrogözenek yüzeyi (Snt) 4.2 m²/g'dir. Gözenek hacmi (Vp) 0.053 ml/g, toplam gözenek hacmi (Vot) 0.043 ml/g ve mezo gözenek hacmi (Vmeso) 0.006 ml/g'dir. Numune 2, aynı işlemleri takiben 900°C'de 4 saat ısıtılmıştır; verim %30, SBET 80.8 m²/g, St 79.7 m²/g, Snt 17.9 m²/g, Vp 0.171 ml/g, Vot 0.022 ml/g ve Vmeso 0.061 ml/g'dir. Numune 3 ise 600°C'de 2 saat buhar pirolizi ile hazırlanmış, verimi %27, SBET 253 m²/g, St 257 m²/g, Snt 17.4 m²/g, Vp 0.223 ml/g, Vot 0.079 ml/g ve

Vmeso 0.134 ml/g olarak ölçülmüştür. Numune 4, %50 ZnCl₂ ile emprenye edilmiş ve 300°C'de 6 saat piroliz sonrası yıkanıp 750°C'de 6 saat ısıtılmıştır. Verim %30, SBET 420 m²/g, St 510 m²/g, Snt 23.7 m²/g, Vp 0.195 ml/g, Vot 0.173 ml/g ve Vmeso 0.017 ml/g'dir. Numune 5 ve 6, sırasıyla 500°C ve 700°C'de 3 saat pirolizle 1:1 KOH ile emprenye edilmiştir. Numune 5'in verimi %32, SBET 228 m²/g, St 215 m²/g, Snt 50.1 m²/g, Vp 0.335 ml/g, Vot 0.076 ml/g ve Vmeso 0.255 ml/g; numune 6'nın verimi %27, SBET 268 m²/g, St 291 m²/g, Snt 199 m²/g, Vp 0.514 ml/g, Vot 0.033 ml/g ve Vmeso 0.411 ml/g'dir. Numune 7-12, farklı oranlarda (%85) H₃PO₄ ile emprenye edilmiş ve 500°C'de 3 saat ısıtılmıştır. Numune 7'nin verimi %22, SBET 240 m²/g, St 238 m²/g, Snt 114 m²/g, Vp 0.427 ml/g, Vot 0.062 ml/g ve Vmeso 0.334 ml/g; numune 8'in verimi %27, SBET 466 m²/g, St 481 m²/g, Snt 108 m²/g, Vp 0.467 ml/g, Vot 0.151 ml/g ve Vmeso 0.288 ml/g; numune 9'un verimi %22, SBET 1177 m²/g, St 1247 m²/g, Snt 22 m²/g, Vp 0.597 ml/g, Vot 0.570 ml/g ve Vmeso 0.123 ml/g; numune 10'un verimi %36, SBET 544 m²/g, St 540 m²/g, Snt 349 m²/g, Vp 0.487 ml/g, Vot 0.084 ml/g ve Vmeso 0.274 ml/g; numune 11'in verimi %28, SBET 278 m²/g, St 288 m²/g, Snt 194 m²/g, Vp 0.296 ml/g, Vot 0.036 ml/g ve Vmeso 0.179 ml/g; ve numune 12'nin verimi %22, SBET 466 m²/g, St 483 m²/g, Snt 300 m²/g, Vp 0.501 ml/g, Vot 0.103 ml/g ve Vmeso 0.325 ml/g olarak belirlenmiştir (Girgis vd., 2002).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan KFÜ, tavuk gübresine dayalı bir biyogaz enerji üretim tesisi (AKINCI ELEKTRİK ÜRETİM ENERJİ SAN. VE TİC. A.Ş.) bünyesinde peletleme tesisinden temin edilmiştir. Biyogaz bulamacından, separatör kullanarak katı ve sıvı fermente ürün elde edilmektedir. Katı fermente üründen peletleme makinesi ile pelet üretilmektedir. Materyaller pelet olarak temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

Çalışmada kullanılan materyaller, plastik ambalajlarda saklanmıştır. Bu ambalajlar, aşırı hava olaylarına ve doğrudan su temasına karşı koruma sağlamaktadır. Materyaller, deneylerde kullanılmak üzere büyük yığınlardan, 5 litrelik hava geçirmez plastik kaplara bölünmüştür. Her kap, içerisine nem giderici desikant eklenerek, çürüme veya diğer zararlı etmenlerden korunması maksadıyla kapağı sıkıca kapatılmıştır. Materyallerin doğal özellikleri korunmuş ve deney sonuçları üzerinde herhangi bir yanlılık oluşturabilecek dış etkenler en aza indirgenmiştir.

Deneylerin başlamasından önce materyaller saklanan örneklerden rastgele seçilmiş ve detaylı bir şekilde görsel olarak incelenmiştir. Islaklık, çürüme veya herhangi bir yabancı madde gibi olumsuz durumlar tespit edildiğinde bertaraf edilmiştir. Laboratuvar deneylerinin yürütülmesi ve sonuçların raporlanması sırasında, alet ve makineler düzenli olarak bakım ve temizliğe tabi tutulmuştur. Analizler, yüksek tekrar ve paralellikle gerçekleştirilmiş, sonuçların ortalaması rapor edilmiştir. Tüm materyaller, saha çalışmaları ile uyum göstermesi açısından alındığı gibi deneylere tabi tutulmuştur. Kül, uçucu madde ve nem deneylerinde, test edilen materyal miktarı ve test koşulları her bir deney için aynı tutularak deneysel hatalarının önüne geçilmiştir.

3.2.1. Yakıt peletlerinin temini

Çalışmada kullanılan peletler, AKINCI ELEKTRİK ÜRETİM ENERJİ SAN. VE TİC. A.Ş. Biyogaz Tesisinde, 18 Temmuz 2022 tarihinde tesisin biyogaz üretiminden geri kalan KFÜ materyalini peletleyerek gübre olarak değerlendirmeyi amaçlayan, Biomaksan Marka, 55kW gücünde, 700-800 kg/saat kapasiteli, öğütme sistemi, kurutma sistemi, pelet üretme sistemi, otomasyon kumandası, paketleme sisteminden oluşan peletleme sistemindeki (Şekil 3.1) üretimden temin edilmiştir.



Şekil 3.1. Pelet üretim hattı

3.2.2. Yakıt peleti ve aktif karbon ortak analizleri

3.2.2.1. Tam elementel analiz (C, H, N)

Elementel analizler, Kastamonu Merkez Laboratuvarında bulunan Eurovector EA3000-Single cihazla hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Elementel Analiz cihazı, yaklaşık 1000°C yüksek sıcaklıkta mg düzeyinde tartılan katı veya sıvı organik bileşiği yüksek saflıktaki Oksijen gazı (O₂) ile yakarak içerdiği Karbon (C), Hidrojen (H) ve Azot (N) elementlerini yüzdesel olarak, kromatografik yollarla tayin eden cihazdır. Cihazda taşıyıcı gaz olarak Helyum (He) gazı kullanılmaktadır.



Şekil 3.2. Elementel analiz cihazı

3.2.2.2. Peletlerin TGA-DTG analizleri

Termogravimetrik analizler, Kastamonu Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan HITACHI marka ve STA7300 model cihaz ile hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak (zamanla doğrusal olarak) kaydedilmektedir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılmaktadır. Termogravimetrik yöntemler, sıcaklık değişiminin numune kütlesinde değişim oluşturması nedeni ile büyük ölçüde bozunma ve yükseltgenme (oksidasyon) reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi işlemlerde kullanılmaktadır.



Şekil 3.3. Termogravimetrik analiz cihazı

3.2.2.3. Peletlerin FT-IR analizleri

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda, Kastamonu Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar bünyesinde, Bruker marka Alpha model cihaz bulunmaktadır (Şekil 3.4). IR ışınının moleküller üzerinde oluşturduğu titreşimlerin neden olduğu karakteristik frekans değerlerinin kullanılması ile moleküler düzeyde madde analizi yapılmasını sağlamaktadır. Bu yöntemin temeli, molekül içi bağlar üzerine düşürülen kızılötesi ışınların, bağların titreşim ve dönme hareketleri ile soğurulmasına dayanmaktadır. FT-IR analizleri ile iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Örneklerin ölçülmesinde ATR (Attenuated total reflectance) yöntemi (katı veya sıvı örnekler için) kullanılmaktadır. Ölçüm aralığı $400-4000\text{ nm}$ dalga boyudur. FT-IR özellikle polimer testi, ilaç ve adli analiz, çok çeşitli organik ve inorganik numunelerin niteliksel ve niceliksel analizleri hakkında bilgi verir. FT-IR spektroskopisi, endüstride çok iyi bir tanımlama aracı

olarak kullanılabilir. Analiz süresinin kısa olması, elde edilen detaylı bilgiler, analizleri gerçekleştirmek için herhangi bir sarf malzeme maliyetinin olmaması bu yöntemi oldukça avantajlı kılmaktadır.



Şekil 3.4. FTIR analiz cihazı

3.2.2.4. ICP-OES ile ağır metallerin ve diğer elementlerin belirlenmesi

ICP-OES (İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi), Kastamonu Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde, hizmet alımı yoluyla peletlerin ham ve torefaksiyon uygulanmış halleri için C, H, O, N ve S element analizlerine ek olarak, Cr, Cu, Zn, Cd, Pb, As, S, Na, Si, Mg, Ca ve K elementleri için uygulanmıştır. Bu analizler, Spectro marka SpectroBlue model ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). ICP-OES, numunenin yaklaşık 6000-10 000°C sıcaklıktaki plazmaya püskürtülerek gaz fazına dönüşmesi ve bu uyarılan atomların emisyonunun ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Sıvı ve gaz numunelerin doğrudan ölçümü mümkünken, katı numuneler için ekstraksiyon veya parçalama işlemi gerekmektedir. Cihaz, katı ve sıvı örneklerde hem kalitatif hem de kantitatif analiz yapabilme kapasitesine sahiptir.



Şekil 3.5. ICP-OES cihazı

3.2.3. Torefaksiyon kütle ve enerji veriminin hesaplanması

Torefaksiyon işlemi uygulanan peletler için, kütle verimi aşağıdaki Denklem (3.6) ile hesaplanmıştır (Grigante ve Antolini, 2014).

$$\text{Kütle verim oranı} = \frac{\text{Torefiye edilmiş peletlerin kütlesi}}{\text{Torefiye edilmemiş peletlerin kütlesi}} \times 100 \quad (3.6)$$

Torefaksiyon uygulanmış peletlerin, enerji yoğunlaştırma oranı Denklem (3.7) ve enerji verimi Denklem (3.8) aşağıda verilen denklemler ile hesaplanmıştır (Grigante ve Antolini, 2014).

$$\text{Enerji yoğunlaştırma oranı} = \frac{\text{Torefiye edilmiş peletlerin üst ısı değeri}}{\text{Torefiye edilmemiş peletlerin üst ısı değeri}} \times 100 \quad (3.7)$$

$$\text{Enerji verimi} = \text{Kütle verim oranı} \times \text{Enerji yoğunlaştırma oranı} \quad (3.8)$$

3.2.3.1. Pelet torefaksiyon sıcaklığı ve süresinin optimizasyonu

Peletlerin, yakıt parametrelerinin iyileştirilmesi, üst ısı değeri yükseltilmesi ve lojistik değerlerinin iyileştirilmesi amacıyla KFÜ materyaline torefaksiyon işlemi uygulanmıştır (Gent vd., 2017). Torrefaksiyon, biyokütlenin oksijensiz ya da oksijensize yakın koşullarda düşük sıcaklıklarda (200-300°C) ısıtılmasıyla, içindeki nem ve diğer uçucuların uzaklaştırılmasına ve yakıt özelliklerinin iyileşmesine neden olmaktadır. Başlangıç durumuna göre, daha hidrofobik ve enerji yoğun bir yakıt elde edilmesine neden olan dönüşümler meydana gelmektedir (Prins vd., 2006). KFÜ peletlerinin, en ideal üst ısı değeri ulaşması için uygulanacak torefaksiyon süresinin ve sıcaklığının belirlenmesi için, kül fırınında 250-300°C aralığında, torefaksiyon için optimizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir (Yapılan ön denemelerde 200°C-250°C aralığında ölçülen parametrelerde kayda değer değişim gözlemlenmediği için deneyler 250°C'den başlatılmıştır). Üst ısı değeri belirlenmesinde, uçucu madde, sabit karbon gibi parametrelerden yararlanılan ve biyokütle için istatistiksel bir doğruluğa sahip $HHV = 0.1846VM + 0.3525FC$ denkleminden yararlanılmıştır (Nhuchhen ve Afzal, 2017). Hesaplamalarda nem miktarı uçucu madde miktarına dahil edilebildiğinden, sabit karbonun hesaplanmasında, uçucu madde miktarı nem parametresini de içermektedir. Hesaplamalarda bu noktanın gözden kaçırılması hatayla sonuçlanmaktadır.. Sabit karbonun hesaplanması için yapılan deneyler, üst ısı değeri için yapılan hesaplamalar, direkt ölçülen deneysel sonuçlar değil, kül, uçucu madde ve nem miktarı gibi deneylerin sonuçlarından, ampirik denklemler ile hesaplanmış sonuçlardır. Ayrıca materyal, homojen olmayan, oldukça karmaşık bir elementel yapıya sahiptir. Bu nedenle, deneyler sonucu elde edilen veriler ile yapılan hesaplamalar (üst ısı değeri), bomba kalorimetre analizleri (Şekil 3.6) ile doğrulanmıştır.



Şekil 3.6. Bomba kalorimetre cihazı

3.2.3.2. Peletlerin torefaksiyonu

KFÜ peletlerinin yakıt özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılan torefaksiyon ön işlemi, ISUBÜ Ziraat Fakültesi Tarım Makineleri ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü'ndeki yavaş piroliz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz, kullanıcının girdisine göre rezistansı ısıtan ve belirlenen sıcaklık değerine ulaşıldığında ısıtmayı otomatik durduran Arduino marka bir mikrodenetleyiciyle donatılmıştır. Cihaz, K tipi bir termokupl, SSR ve 2.5 kW elektriksel gücünde krom-nikel rezistans içermektedir. Piroliz ünitesi, 3 mm kalınlığında ST37 sac malzemedan imal edilmiş silindirik bir yapıya sahiptir ve efektif hacmi yaklaşık 180 litredir. Ünite, iç ve dış olmak üzere iki kapakla tasarlanmıştır. 45 kg ağırlığında hazırlanan peletler, kalitelerini korumak adına kapaklı plastik kaplarda ve desikantlar eşliğinde saklanmıştır. Yakıt peletlerinin torefaksiyon işlemi, yaklaşık analiz sonuçlarına dayanarak optimize edilmiştir ve belirlenen en iyi üst ısı değere göre 290°C'de 1 saat süresince uygulanmıştır. Şekil 3.7'de torefaksiyona ilişkin görseller sunulmuştur



Şekil 3.7. Hazırlanan peletler ve torefaksiyon işlemi

3.2.4. Peletlerin yakıt karakteristiklerinin incelenmesi

Çalışmanın bu aşamasında, pelet tesisinde üretilmiş Katı fermente ürün (KFÜ) peletlerinin, pelet kalite kriterlerinin incelenmesi ve peletlerin akışkan yataklı kazanda doğrudan yakılması sonucu emisyon değerlerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.1. Yaklaşık analizler

Katı yakıtlar için yaklaşık analizler, yakıt özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen analizlerdir. Yaklaşık analizler ile biyokütlenin nem içeriği, uçucu madde içeriği ve kül içeriği deneysel olarak belirlenmektedir. Sabit karbon içeriği ve üst ısı değeri de bu deneylerin sonuçları kullanılarak hesaplanmaktadır.

3.2.4.1.1. Nem analizi

Peletlerin nem analizlerinin gerçekleştirilmesinde, ağırlıkları belirlenmiş beşer adet pelet örneği dış ortamdan izole edilerek saklanmıştır (Şekil 3.8). Bu örneklere ait yaş ve kuru tartım değerleri, hassas terazi (AND – GF-6100) ile alındığı gibi ve kurutulduktan sonra ölçülmüştür. Pelet örnekleri etüvde (Çelik U150), normal atmosferde, 105°C sabit sıcaklıkta kütle değişimi tamamen sona erip, sabitlenene kadar kurutulmuştur. Sabit kütle, 60 dakikalık ısıtma süresi boyunca kütlenin 1 mg'dan fazla değişmemesi olarak tanımlanmaktadır. Gerekli kurutma süresi, materyalin parçacık boyutuna, fırının atmosfer değişim hızına ve materyal katmanının kalınlığına bağlı olarak değişebilmektedir, Kurutma işlemi yaklaşık 3 saat süre

gerçekleştirilmiştir. Kurutma sonucunda, desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulan peletler soğuyan örneklerin kütlesi ölçülerek, Denklem (3.1)'e göre nem içerikleri hesaplanmıştır. Kurutma sürecinde kaybedilen nem miktarı, peletlerin nem miktarının yüzde cinsinden ifadesidir. Nem değerinin belirlenmesinde kullanılan Denklem (3.1) aşağıda sunulmuştur (Huang vd., 2017). Nem analizleri, yüksek doğruluk için hızlı nem analiz cihazı (AND marka MX-50 model) ile doğrulanmıştır.

$$\text{Nem} = (\text{Yaş Ağırlık} - \text{Kuru Ağırlık}) / (\text{Yaş Ağırlık}) \times 100 \quad (3.1)$$

Nem = Nem Miktarı (%)

Yaş Ağırlık = Malzemenin yaş tartımı (g)

Kuru Ağırlık = Malzemenin etüvde işlem gördükten sonra ağırlığı (g)



Şekil 3.8. Nem ölçümü

3.2.4.1.2. Kül analizi

Materyallerin kül içeriği, (Protherm PLF 110) kül fırınında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9). Numuneler hazırlanmış, tartılarak krozelere yerleştirilmiştir. Daha sonra kül fırınına konulmuştur. 2 g'dan düşük olmamak koşuluyla örnekler, 575±25°C'de 3 saat ısıtılmıştır. Ardından numune soğutulup tartılmıştır. İşlemin ardından çıkarılarak desikatöre yerleştirilen numuneler oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra tartılmıştır. İlk baştaki numune miktarından, ısıl işlem sonunda geriye kalan kısım, kül miktarıdır (Basu, 2013). Karbonlaştırılmış materyallerin kül analizleri (biyokömür), aynı metodoloji takip edilerek 750°C'de 6 saat olarak gerçekleştirilmiştir (Aller vd., 2017).



Şekil 3.9. Laboratuvarda kül analizlerinin gerçekleştirilmesi

Kül miktarının hesaplanmasında, aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$KM = \left(\frac{A_s}{A_i} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

KM = Kül miktarı (%)

A_i = İşlemden önceki örneğin ağırlığı

A_s = İşlemden sonraki örneğin ağırlığı

3.2.4.1.3. Uçucu madde analizi

Uçucu madde deneylerinin gerçekleştirilmesinde, deneyler için hazırlanan 5 ayrı kroze içindeki örnek, ortam havası ile temas olmadan, kroze kapakları kapatılarak $900 \pm 10^\circ\text{C}$ 'de 7 dakika boyunca kül fırınında (Protherm PLF 110) ısıtılma tabi tutulmuş, 7 dakikalık deney sonucunda, desikatöre alınan örnekler oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve tartılmıştır. Uçucu madde yüzdesi, test örneğinin deney sonucunda kütlelerinde meydana gelen kayıptan hesaplanmıştır (Basu, 2013).

Uçucu madde analizi (Protherm 1000) kül fırınında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Kül fırınında gerçekleştirilen uçucu katı madde analizleri

Deneylerde uçucu madde içeriği aşağıdaki Denklem (3.2) ile hesaplanmıştır;

$$UM = \left(\frac{A_i - A_s}{A_i} - Nem \right) \times 100 \quad (3.2)$$

UM = Uçucu madde içeriği (%)

Nem = Nem içeriği (%)

A_i = Numunenin başlangıç ağırlığı (g)

A_s = Numunenin ısıtma sonrası ağırlığı (g)

3.2.4.1.4. Peletlerin sabit karbon miktarının hesaplanması

Sabit karbon, ısıtma işlemde uçucuların uzaklaştırılmasından sonra materyalde kalan biyokütledeki katı karbondur. Aşağıdaki Denklem (3.4) ile belirlenmiştir. Yaklaşık analizlerle önceden belirlenen nem, uçucu madde, kül değerlerinden hesaplanılarak elde edilmiştir (Shadangi vd., 2023).

$$\text{Sabit Karbon} = 1 - \text{Nem} - \text{Uçucu Madde} - \text{Kül} \quad (3.4)$$

3.2.4.1.5. Üst ısı değeri hesaplanması

Üst ısı değeri, yakıtın kalorifik değeri hakkında, bomba kalorimetre olmaksızın bir çıkarımda bulunabilmek adına, temel analizlerin deney sonuçlarından türetilen regresyon denklemleri ile hesaplanmaktadır (Demirbaş, 1997; Channiwala ve Parikh,

2002; Akkaya, 2016; Hosseinpour vd., 2017; Keybondorian vd., 2017; Dashti vd., 2019). Tez çalışmasında, biyokütle örnekleri için yüksek bir istatistiksel doğruluk bildirilmiş olan (Nhuchhen ve Afzal, 2017) formülünden yararlanılmıştır, bu formül Denklem (3.5) ile ifade edilmiştir.

$$\text{ÜID} = (0.1846 \times \text{UM}) + (0.3525 \times \text{SK}) \quad (3.5)$$

ÜID = Üst ısı değeri

UM = Uçucu madde içeriği

SK = Sabit karbon

3.2.4.2. Peletlerin fiziksel analizleri

3.2.4.2.1. Pelet boyutlarının belirlenmesi

Hacim veya ağırlık birimi başına pelet sayısı ve peletlerin uzunluğu çapı, hacmi ve ağırlığı, depolama sırasında fiziksel özelliklerin değişimini ve kırılma hassasiyetini tanımlayan parametrelerdir (Lehtikangas, 2000). Peletlerin her birisinin boyutlarının ve ağırlığının belirlenmesinde, kumpas (Mitutoyo 150) hassas terazi (AND marka GF-6100 model) kullanılmıştır. Üretilen peletlerden rastgele seçilen 100'er adet pelet için, her birisinin boy, çap ve ağırlık değerleri belirlenmiş ve kaydedilmiştir. Peletler silindirik şekildedir. Her bir peletin uzunluğu (L) ve çapı (D) dijital bir kumpas (0.01 Çözünürlük) kullanılarak ölçülmüştür. Her bir peletin kütlesi (m) hassas bir dijital terazi (0.0001 çözünürlük) kullanılarak tartılmıştır (Liu vd., 2016). Şekil 3.11'de peletlerin boyut analizi ölçümlerinde görseller verilmiştir.



Şekil 3.11. Peletlerin boyutlarının belirlenmesi

3.2.4.2.2. Peletlerin içerdiği ince tozların belirlenmesi

Peletlerin içerdiği ince tozlar, ISO 18846 (2016) standartları dahilinde, elek açıklığı 3.15 mm'ye eşit olan test eleği kullanılarak belirlenmiş ve elekten geçen ince partiküllerin ağırlığının toplam pelet ağırlığına oranının yüzde değeri olarak ifade edilmiştir (Lehtikangas, 2000). Analizde kullanılan elek ve terazi düzeneği Şekil 3.12'de görülmektedir.



Şekil 3.12. Hassas terazi ve elek düzeneği

500 gram pelet tartılarak eleğe yerleştirilmiş, test eleği ile elenerek 3.15 mm açıklıktan uzaklaşan partikül materyaller eleme bitinceye dek uzaklaştırılmış ve geriye kalan

kütle ile ilk kütle'nin farkı partikül madde miktarı olarak hesaplanmıştır (Denklem 3.9).

$$PM (3.15) = \frac{\text{Tartılan ilk örneğin ağırlığı} - \text{Elemeden sonraki pelet ağırlığı}}{\text{Tartılan ilk örneğin ağırlığı}} 100 \quad (3.9)$$

3.2.4.2.3. Peletlerin mekanik dayanımının belirlenmesi (Tumbler)

Pelet örnekleri 3.15 mm çaplı yuvarlak delikli elek yardımı ile elenmiş ve 500±10 g pelet örnekleri test cihazında (Şekil 3.13) kafes içerisine yerleştirilmiştir. Sonra, 10 dakika süreyle 50±2 devir/dakika'da karıştırılarak tumbler cihazının bölmesi içerisinde döndürülmüştür. Bu işlem her bir pelet örneği için 3 kez tekrarlanmıştır. Test sonrası peletler alınmış ve 3.15 mm çaplı yuvarlak delikli elek kullanılarak tekrar elenmiştir. Peletlerin dayanıklılık dirençleri aşağıdaki eşitlik yardımı ile yüzde (%) olarak hesaplanmıştır (Abdulummini vd., 2020).



Şekil 3.13. Tumbler mekanik dayanım ölçüm cihazı

$$\text{Mekanik dayanım} = \frac{\text{Test öncesi peletlerin ağırlığı}}{\text{Test sonrası peletlerin ağırlığı}} \times 100 \quad (3.10)$$

3.2.4.2.4. Peletlerin su absorpsiyon direncinin belirlenmesi

Peletlerin su absorpsiyonunun belirlenmesinde, Acharya ve Dutta (2016) tarafından bildirilen yöntem kullanılmıştır. Numuneler öncelikle etüvde 105°C’de kurutulmuş ve nemi uzaklaştırılmıştır. Ağırlığı kaydedilen peletler, oda sıcaklığında (24°C’de) 48 saat su içerisinde bekletilmiştir ve filtre kağıdı ile süzildükten sonra her 12 saate bir nem oranları ölçülmüştür. Peletler suya daldırıldıktan sonra, ilk beş dakikada formları gözlemlenmiş, ayrıca nem miktarları ölçülmüş ve kaydedilmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Peletlerin su absorpsiyon davranışının belirlenmesi

3.2.4.2.5. Peletlerin yığın yoğunluğunun belirlenmesi

Peletlerin yığın yoğunluğu, hacmi bilinen bir kabın en üst seviyesine kadar pelet materyali ile doldurulmasıyla hesaplanmıştır (Şekil 3.15). Pelet yığın yoğunluğu, kapta ölçülen numune kütlesinin kabın hacmine oranından elde edilmiştir (Fasina, 2008).



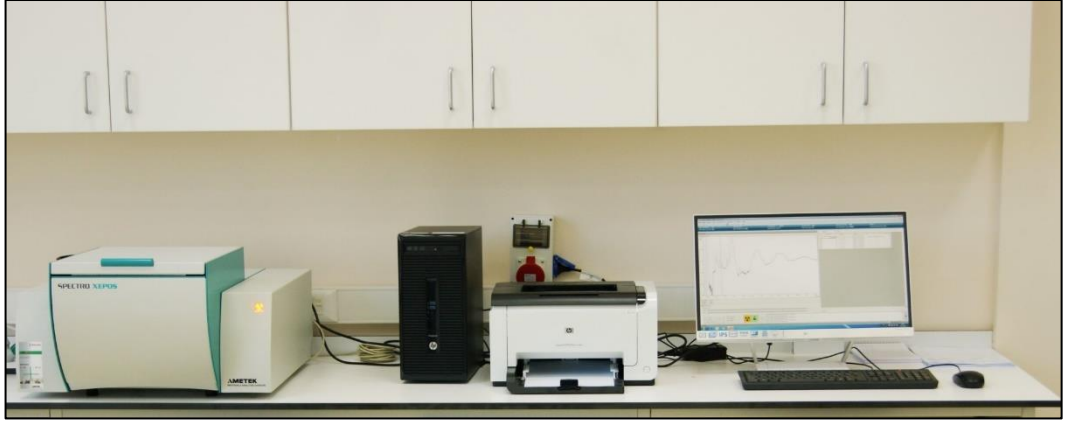
Şekil 3.15. Yığın yoğunluğu hektolitresi

Yığın yoğunluğu, Denklem (3.11)'de ifade edildiği şekli ile peletlerin ağırlığının, peletlerin hacmine oranı olarak bulunmuştur.

$$\text{Yığın yoğunluğu} = \frac{\text{Kabın içerisine yerleştirilen peletlerin kütlesi}}{\text{Kabın hacmi}} \quad (3.11)$$

3.2.4.3. XRF ile küllerin elementel kompozisyon analizi

Küller içerisindeki, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Pb elementleri, Kastamonu Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde, peletlerin yanma sonucu oluşan küllerinin elementel kompozisyonu X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi ile hizmet alımı yoluyla analiz edilmiştir. Analizler, Spectro marka ve Xepos II model cihaz ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.16). X-ışınları kaynağından çıkan fotonların örnek üzerine gönderilmesiyle çalışmaktadır. Fotonlar, örneğin atomlarıyla etkileştiğinde, atomun iç kabuğundaki bir elektronu yerinden çıkartarak atomu uyarır. Uyarılan elektronlar, temel enerji düzeylerine geri döndüğünde, floresans ışımaya adı verilen karakteristik X-ışınlarını yayınlarlar. Bu ışınlar, elemente özgü belirli dalga boylarına sahiptir, bu sayede örneğin kimyasal kompozisyonunun belirlenmesine olanak tanır.



Şekil 3.16. XRF analiz cihazı

3.2.4.5. Peletlerin bomba kalorimetre analizleri ile ısıl enerji değerlerinin belirlenmesi

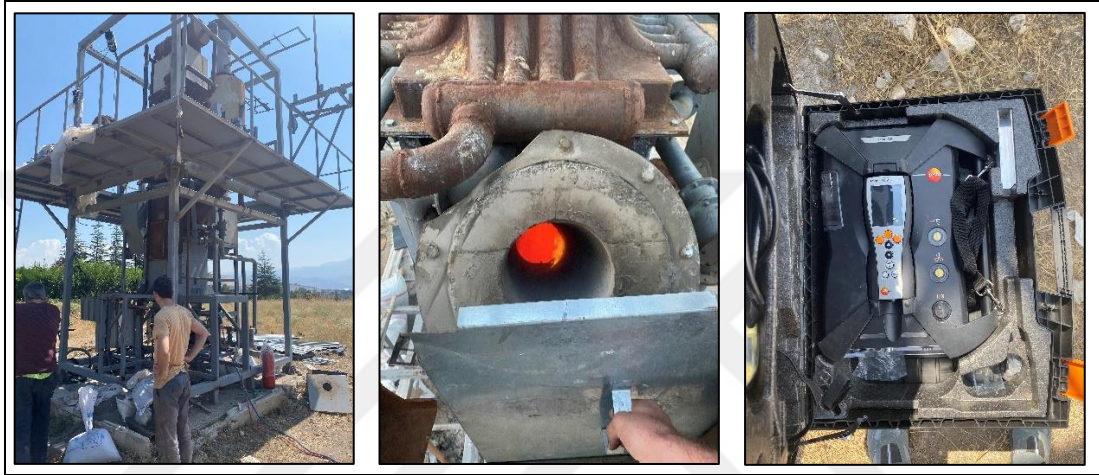
Peletlerin kalorifik değerinin belirlenmesinde, Çankırı Karatekin Üniversitesi Merkez Laboratuvarlarında bulunan IKA marka C 200 model bir cihaz kullanılmıştır (Şekil 3.17). Sıvı ve katı numunelerin dekompanse edilerek brüt ısıl enerji değerlerinin izoperibolik, dinamik, zaman kontrollü vb. şekillerdeki farklı çalışma yöntemleriyle hesaplanmasında kullanılmaktadır.



Şekil 3.17. IKA C200 bomba kalorimetre

3.2.4.6. Peletlerin akışkan yataklı kazanda yakılması ve emisyonların belirlenmesi

KFÜ ve TKFÜ yakıt peletlerinin ilişkin yanma ve baca gazı emisyonları, Süleyman Demirel Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan dolaşımli akışkan yataklı kazanda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.18). Testo 350 marka ve modele sahip endüstriyel baca gazı ölçüm cihazıyla emisyon değerleri belirlenmiştir.



Şekil 3.18. Akışkan yataklı kazanda pelet emisyon deneyleri

Akışkan yatak baca gazı emisyon ölçümleri, sistemin baca çıkışından gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.19).



Şekil 3.19. Akışkan yataklı kazanda bacadan emisyon değerlerinin ölçülmesi

Akışkan yataklı kazanda yakma deneylerine ait parametreler aşağıdaki Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Akışkan yataklı kazanda yakma deneylerine ait parametreler

Yakıt Karışımı	Kütle Akış Hızı (kg/s)	İlk Aşama Hava Akış Hızı (kg/s)	Fazla Hava Oranı	Yakıt Parçacık Çapı (mm)	İlk Yatak Malzemesi Miktarı (kg)	Yatak Malzemesi Ortalama Parçacık Çapı (mm)
KFÜ-TKFÜ	0.039	0.207–0.259	1.2–1.6	0–6	60	0.344

3.2.5. Peletlerin aktif karbon olarak incelenmesi

3.2.5.1. Peletlerin $ZnCl_2$, KOH ve H_3PO_4 ile aktive edilmesi

Peletlerin kimyasal aktivasyonunda (Şekil 3.20), analitik sınıf, Merck marka çinko klörür ($ZnCl_2$), potasyum hidroksit (KOH) ve fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmıştır. Her bir materyal 1 litrelik beherlerde her bir kimyasaldan 1 N çözelti içerisinde, 72 saat bekletilip, fazla suyu uzaklaştırılarak hazırlanmıştır.

1 Normal (1N) $ZnCl_2$ çözeltisi hazırlamak için, öncelikle $ZnCl_2$ 'nin molar kütlesi hesaplanmıştır.

$$\text{Zn}_{\text{molar kütlesi}} = 65.38 \text{ g/mol}$$

$$\text{Cl}_{\text{molar kütlesi}} = 35.45 \text{ g/mol}$$

$$\text{ZnCl}_2_{\text{molar kütlesi}} = 65.38 + 2 \times 35.45 = 136.28 \text{ g/mol}$$

Çözelti, 1 mol ZnCl_2 içermektedir ve bu da normaliteyle eşdeğerdir. 1 litrelik 1 Normal ZnCl_2 çözeltisi hazırlamak için 68.1 gram ZnCl_2 kullanılmıştır.

1 Normal (1N) KOH çözeltisi hazırlamak için, KOH'un molar kütlesi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{K}_{\text{molar kütlesi}} = 39.10 \text{ g/mol}$$

$$\text{O}_{\text{molar kütlesi}} = 16.00 \text{ g/mol}$$

$$\text{H}_{\text{molar kütlesi}} = 1.01 \text{ g/mol}$$

$$\text{KOH}_{\text{molar kütlesi}} = 39.10 + 16.00 + 1.01 = 56.11 \text{ g/mol}$$

Çözelti, 1 mol KOH içermektedir ve bu da normaliteyle eşdeğerdir. 1 litrelik 1N KOH çözeltisi hazırlamak için 56.11 gram KOH gereklidir. 1 Normal (1N) H_3PO_4 çözeltisi hazırlamak için, H_3PO_4 'ün molar kütlesi aşağıda verilen molar kütle ile hesaplanmıştır.

$$\text{H}_{\text{molar kütlesi}} = 1.01 \text{ g/mol}$$

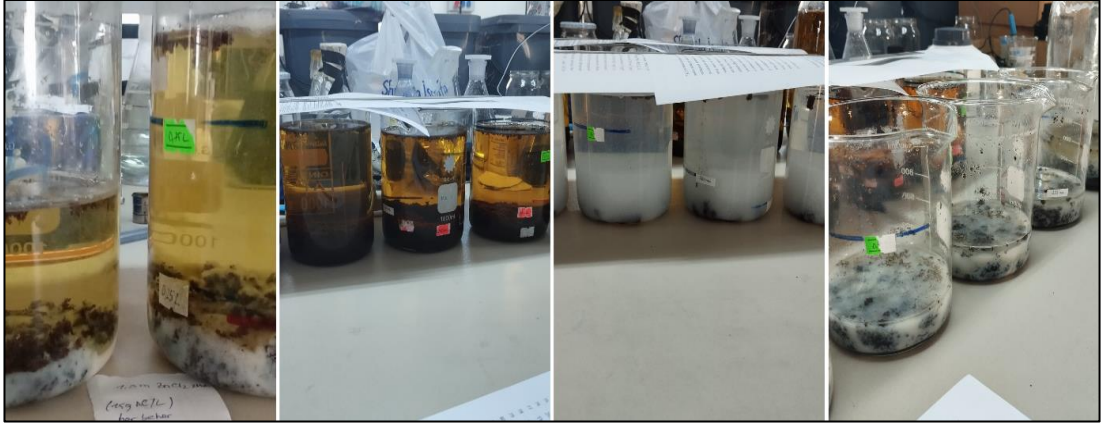
$$\text{P}_{\text{molar kütlesi}} = 30.97 \text{ g/mol}$$

$$\text{O}_{\text{molar kütlesi}} = 16.00 \text{ g/mol}$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4_{\text{molar kütlesi}} = 3 \times 1.01 + 30.97 + 4 \times 16.00 = 98.00 \text{ g/mol}$$

1 N H_3PO_4 çözeltisi, $1/3$ mol H_3PO_4 içermektedir, buna göre;

$$\text{H}_3\text{PO}_4_{\text{miktarı}} = 98.00 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{1}{3} = 32.67 \text{ gram olarak hesaplanmıştır.}$$



Şekil 3.20. Kimyasal maddelerle empenye edilen KFÜ materyali

3.2.5.2. Peletlerin kimyasal aktivasyonu sonrası termal aktivasyonu

Peletlerin kimyasallar ile impregnasyonu sonucunda, aktivasyon işleminin tamamlanması için ısıtım işlemi uygulanmıştır (Şekil 3.21). Termal aktivasyon için uygulanan ısıtım işlem sıcaklığının ve süresinin belirlenmesi için KFÜ peletlerine, 400-900°C aralığında 30, 60, 90 dakika süre ile piroliz işlemi uygulanmıştır. Her bir uygulama için yapılan iyot numarası ve metilen mavisi numarası testlerinde en iyi adsorpsiyon performansı gösteren materyal sıcaklığı ve süresi, termal aktivasyon için optimum nokta olarak belirlenmiş, kimyasal aktivasyonun ardından materyaller belirlenen bu sıcaklıkta piroliz edilmiştir.



Şekil 3.21. Kimyasal empenye sonrası ısıtım işlemleri ile aktivasyonun tamamlanması

3.2.5.3. Aktif karbon materyallerinin iyot numarasının ve metilen mavisi numarasının belirlenmesi

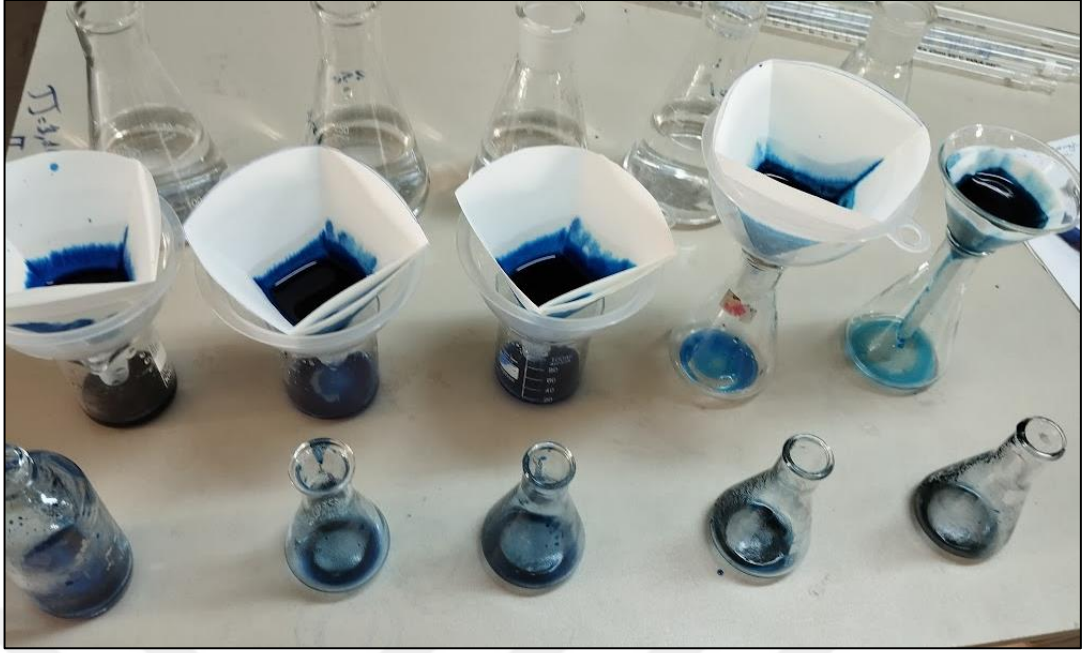
İyot sayısı, aktif karbon materyalinin adsorpsiyon yeteneğinin bir göstergesidir. İyot numarası, materyalin gözenek yapısını dolaylı olarak yansıtmaktadır. Bu değer, bir gram aktif karbonun ne kadar iyot adsorbe edebildiğini miligram cinsinden ifade eden ve aktif karbon yüzey alanını ve mikro gözenek boyutunu tahmin etmek için kullanılan önemli bir aktif karbon karakterizasyon parametresidir. İyot sayısının ölçümü, genellikle sodyum tiyosülfatın hacimsel olarak titrasyonuna dayalı bir analizi ile gerçekleştirilmektedir. Bu parametre, miligram/gram (mg/g) biriminde ifade edilen ve materyalin adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçütü olan aktivasyon seviyesini belirlemekte kullanılmaktadır. Yüksek değerler, materyalin daha fazla aktive edildiğini göstermektedir (Saka, 2012).

Aktif karbonunun iyot sayısı standart ASTM D-4607 yöntemleri izlenerek belirlenmiştir (Şekil 3.22).



Şekil 3.22. İyot numarası analizleri

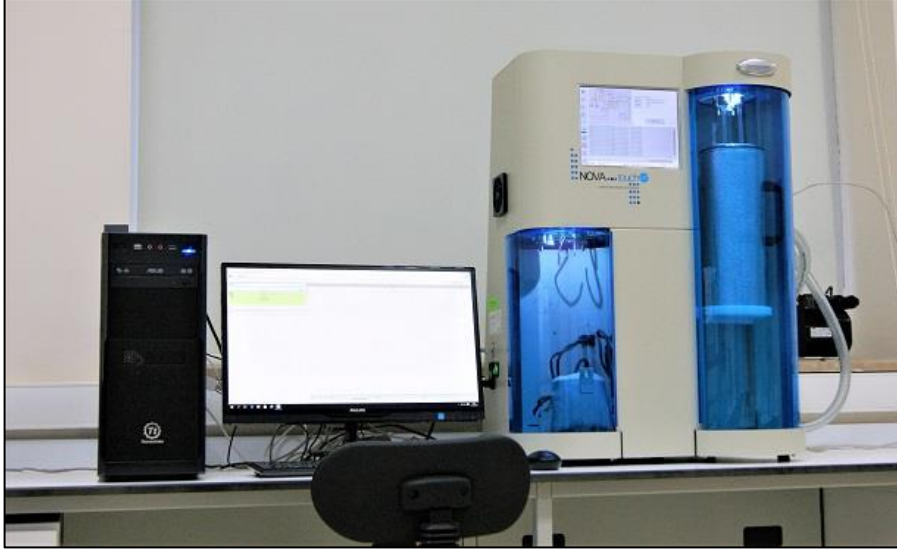
Metilen mavisi adsorbsiyonu, aktif karbonun adsorpsiyon performansının belirlenmesi için kullanılan başka bir testtir (Şekil 3.23). Metilen mavisi sayısı, 1 g adsorbent tarafından adsorbe edilen maksimum metilen mavisi miktarı olarak tanımlanmaktadır. Aktif karbon içerisindeki mezoporların bir ölçüsü olarak kullanılmaktadır (Raposo vd., 2009).



Şekil 3.23. Metilen mavisi adsorpsiyonu deneyleri

3.2.5.4. Aktif karbon materyallerinin BET analizi ile yüzey alanının belirlenmesi

Çalışmadaki BET analizleri, Kastamonu Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Quantachrome Nova Touch LX4 BET cihazından hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.24). Katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri, mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilmektedir. Deney öncesinde numuneler saflaştırma ve sudan arıtma işlemi için vakumlu ısıtma yapan (300°C 'ye kadar) degas ünitesine yerleştirilmektedir. Ardından örnekler sıvı azot sıcaklığında adsorbat olarak kullanılan azot gazıyla analize tabi tutulmaktadır. Bu deneyler sonucunda maddenin hangi basınçta ne kadar azot tuttuğunu gösteren “adsorpsiyon izotermi” elde edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi ortaya çıktıktan sonra katıların BET Yüzey Alanı (Tek veya Çok Noktalı), Mikro gözenek Boyut Dağılımı (0.5 nm–2 nm), Mezo gözenek Boyut Dağılımı (2 nm–50 nm), Toplam Gözenek Hacmi, Ortalama Gözenek Boyutu gibi parametreleri hesaplanabilmektedir.



Şekil 3.24. Branuer Emmet Teller analiz cihazı

3.2.5.6. Materyallerin XRD analizleri

XRD analizleri, Kastamonu Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar bünyesinde, Bruker marka D8 Advance model cihaz bulunmaktadır (Şekil 3.25).

X-ışını difraksiyonu (XRD), kristalin atomik ve moleküler yapısını incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Prensip olarak, bir X-ışını demetindeki ışınların kristale özel çeşitli yönlerde kırınımı olayına dayanır. X-ışını difraksiyonu ölçümünde bir açölçerin üzerine yerleştirilen kristal, yavaş yavaş döndürülürken X-ışınlarıyla bombardımana tabi tutulması neticesinde kırınımına uğrayan ışınlar yansımalar olarak bilinen düzenli aralıklarla dizilmiş bir kırınım deseni oluşturur. Örneklerin X-ışını kırınım deseni elde edildikten sonra yapılan kalitatif analizlerde, sistem kütüphanesinde bulunan datalar ile karşılaştırma yapılarak fazlar belirlenebilmektedir.



Şekil 3.25. X-Ray Diffraction analiz cihazı

İstatistiksel analizler

Tüm deneysel aşamalarda kabul edilen en düşük güven aralığı %95 olarak belirlenmiştir. Bu sınırın altında kalan veriler, tekrarlanmış veya çalışma dışı bırakılmıştır. Verilerin raporlanmasında, en az iki basamak hassasiyet sağlanmıştır. Çalışmada dikkate alınan pelet boyutları özelliklerinden (parametrelerden) KFÜ ve TKFÜ çap, boy ve ağırlık özelliklerinin parametrik testlerin ön şartlarından en önemlisi olan normal dağılıma uyum kontrolü gerçekleştirilmiştir. Normal dağılıma uyum kontrolü Shapiro - Wilk testi ile ölçülmüştür. İnce partikül maddenin istatistiksel öneminin belirlenmesinde, Brown-Forsythe testi ile varyansların eşitliği test edilmiştir. Varyansların eşit olmadığı durumda, Welch's t-testi uygulanmıştır. Normal dağılıma uyum gösteren TKFÜ çap ve boy özelliklerinde, torefaksiyon uygulanmış ve uygulanmamış pelet gruplarının ortalamaları arasındaki farkların tesadüften ileri gelip gelmediğinin kontrolü bağımsız t testi ile değerlendirilmiştir. Aynı metodoloji, KFÜ ve TKFÜ materyallerinin emisyon değerleri arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını belirlemek için de uygulanmıştır. Normal dağılmayan özelliklere ait torrefaksiyon uygulanmış ve uygulanmamış pelet gruplarının medyanlar arasındaki farklar ise parametrik olmayan istatistik yöntemler den Mann - Whitney U testi ile incelenmiştir. Çalışmada yer alan tüm özelliklere ait tanıtıcı istatistikler aritmetik ortalama, medyan, standart hata, minimum ve maksimum değerler sunulmuştur. Bunlara ek olarak, çalışmada yer alan pelet boyu, çapı ve ağırlığı

parametreleri arasındaki doğrusal ilişkinin yönü ve derecesi Pearson korelasyon katsayısı ile tespit edilmiştir.

Çalışmada istatistiksel analizler için kullanılan OriginLab - Origin Pro 1 yıl süreli ücretsiz akademik lisanslıdır. Verilerin temel olarak görselleştirilmesi amacıyla, kategorik veriler arasında kantitatif sıralamalar yapmak için çubuk grafikleri (Methylene Number, Iodine Number), verilerin dağılımlarının görselleştirilmesi için histogramlar (Boyut Analizleri), proporsiyonların ve yüzdelik içindeki toplam payların gösterilmesi için pasta grafikleri (EDS), ölçümlere ait farklı kategoriler arasındaki kıyaslamalar için (CHN Elementel analiz) radar grafikleri oluşturulmuştur. Değişkenler arasındaki ilişkilerin incelenmesi için (Aktivasyon Enerjisi) “scatter” grafikleri oluşturulmuştur. TGA ve DTG analizleri, YY-X eğrileri şeklinde grafiklerle detaylandırılarak, karşılıklı kıyaslamalar yapılmıştır. Gerçekleştirilen geometrik tanjant analizi detaylarıyla TGA analizleri bölümünde anlatılmıştır. Sinyal işleme, verilerin doğruluğundan sapmamak kaydıyla uygulanmıştır. Aktivasyon enerjisi hesaplamaları, "Lineer Fit" algoritması kullanılarak yapılmış ve elde edilen denklemler ile parametreler, grafikler üzerinde rapor edilmiştir. Ayrıca, FTIR, XRD gibi grafikler, Origin-Pro yazılımı ile görselleştirilmiş, önemli noktaları vurgulanmış ve okuyucunun bilgisine sunulmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Pelet Torefaksiyon Sıcaklığı ve Süresinin Optimizasyon Değerlendirilmesi

Deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda Çizelge 4.1’de yaklaşık olarak sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Torefaksiyon optimizasyon deney sonuçları

Sıcaklık (°C)	Süre (Dakika)	Uçucu madde (%)	Kül (%)	Nem (%)	Sabit Karbon (%)	Üst Isıl Değer MJ/kg
KFÜ	İşlenmemiş	72.7	11.85	8	7.45	15.94
250	30	72.40	12.20	7.70	7.70	16.05
	60	72.10	12.40	7.40	8.10	16.15
270	30	71.85	13.00	6.50	8.65	16.40
	60	71.40	13.46	5.54	9.60	16.70
290	30	71.20	14.50	3.80	10.50	16.85
	60	71.10	16.33	2.20	11.33	16.98

Yapılan optimizasyon deneyleri sonucunda, en yüksek üst ısıl değer, 290°C’de 60 dakika torefaksiyon işlemi uygulanan materyalde belirlenmiştir.

4.2. Torefaksiyonun Enerji ve Kütle Veriminin Hesaplanması

Torefaksiyon işleminde, optimizasyon deneylerinde en yüksek üst ısıl değere ulaşması beklenen, 290°C’de 60 dakika Torefaksiyon uygulanmış KFÜ peletlerin (TKFÜ), kütle verim oranı %88.86 olarak hesaplanmıştır. Enerji yoğunlaştırma oranı 1.07 olarak hesaplanmıştır. Enerji verimi ise %95.70 olarak hesaplanmıştır. Torefaksiyon için, kütle ve enerji verimi değerleri tümüyle ham materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır (Ciolkosz ve Wallace, 2011).

4.3. Peletlerin Yaklaşık Analizleri, Elementel Analizleri ve Isıl Enerji Değeri

KFÜ ve TKFÜ materyalleri için yaklaşık analizleri ve elementel analizler Çizelge 4.2’de sunulmuştur. Torefaksiyonun nem ve uçucu madde içeriğinde azalmaya sebep olduğu, göreceli kül içeriğini artırdığı ve sabit karbon içeriğinde artışa neden olduğu görülmektedir. Bu durum torefaksiyonun üst ısıl değerini de artırmış olması ile sonuçlanmıştır.

Çizelge 4.2. Peletlerin temel karakteristikleri

Materyal	Yaklaşık analizler (%)				Elementel analizler (%)			Net kalorifik değer (Cal/g)
	Nem	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül	C	H	N	
KFÜ	8	72.7	7.45	11.85	36.45	5.92	0.91	3819
TKFÜ	2.20	71.10	11.33	16.33	40.19	5.23	1.04	3971

4.4. Peletlerin Fiziksel Testleri

4.4.1. Pelet boyutları

Peletlerin boy ve çap ölçüleri, ENplus Pelet Kalite Sertifikası'nın temel parametresidir ve ISO17829-2015'no lu standartlardan temel almaktadır. KFÜ ve TKFÜ peletleri için, her iki pelet grubundan da rastgele alınan 105'er adet örnek için çap, boy, ağırlık değerleri kaydedilmiştir. Verilerin değerlendirilmesinden önce verilerin normalliği Shapiro-Wilk testi ile incelenmiştir (Çizelge 4.3) (Shapiro ve Wilk, 1965).

Çizelge 4.3. Pelet boyutlarının dağılımının istatistiksel olarak incelenmesi

Parametre		W İstatistiği Değeri	P Değeri	Normal Dağılım
Çapı (mm)	KFÜ	0.96	P = 0.011	Normal Dağılmıyor
	TKFÜ	0.98	P = 0.192	Normal Dağılıyor
Boy (mm)	KFÜ	0.97	P = 0.019	Normal Dağılmıyor
	TKFÜ	0.97	P = 0.086	Normal Dağılıyor
Ağırlık (g)	KFÜ	0.94	P < 0.001	Normal Dağılmıyor
	TKFÜ	0.96	P = 0.007	Normal Dağılmıyor

Çizelgede verilen W-İstatistiği değeri, 0 ile 1 arasında değişmektedir. Değer ne kadar 1'e yakınsa, veri setinin normal dağılıma o kadar yakın olduğu ifade edilmektedir. Eğer P değeri 0.05'ten küçük ise, ilk hipotez reddedilmiştir ve veri setinin normal dağılım göstermediği sonucuna varılmıştır. P değeri 0.05'ten büyükse, ilk hipotez kabul edilmiş ve veri setinin normal dağılım gösterdiği kabul edilmiştir.

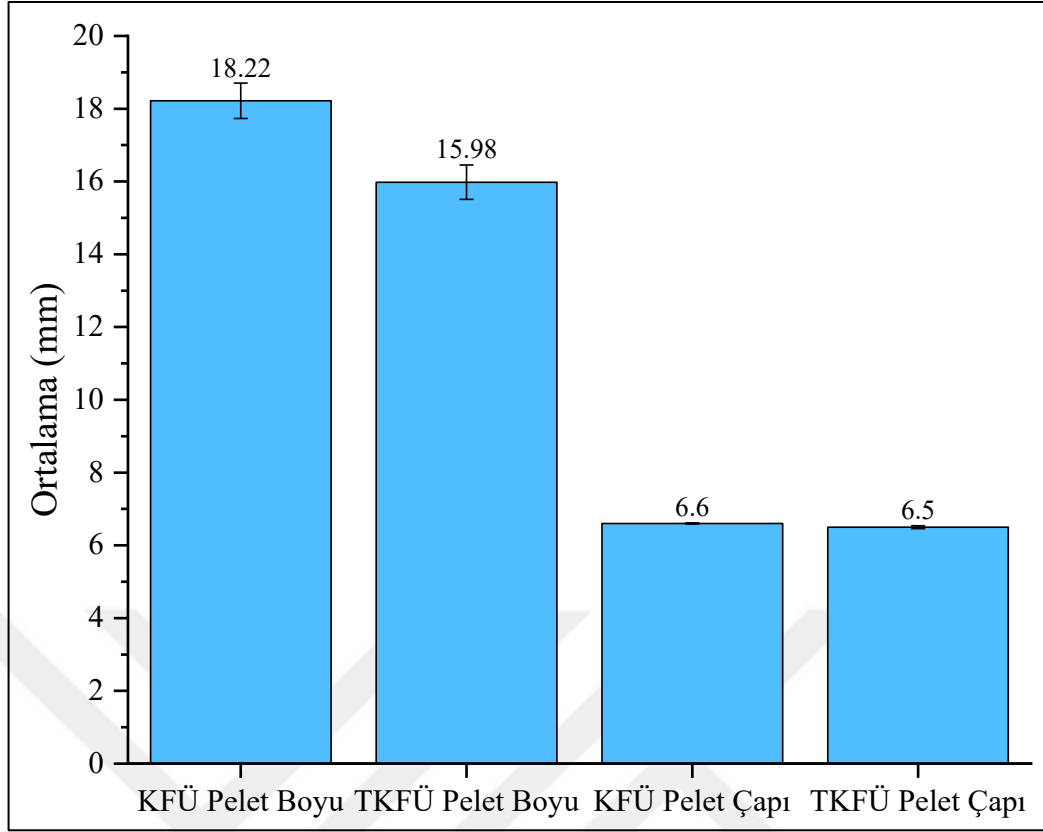
Yapılan istatistiksel analiz sonucunda yalnızca TKFÜ çap ve TKFÜ boy değerlerinin normal bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Torefiye edilmiş materyallerin, ham

hallerine göre çap ve boy parametrelerinde normal bir dağılım gösteriyor oluğu, torefaksiyonun yakıt peletlerinin depolama-lojistik özelliklerinin iyileğtirilmesinde geçerli bir yöntem olmasıyla açıklanabilir (Wang vd., 2020). Yapılan ap, boy ve ağırlık testleri için tanımlayıcı istatistikler ağağıdaki tabloda sunulmuğtur (izelge 4.4).

Çizelge 4.4. Pelet boy-çap-ağırlık ortalamalarına iliğkin tablo

Parametre		Ortalama	Standart Sapma	Standart Hata	Minimum değer	Maksimum değer
apı (mm)	KF	6.60	0.15	0.01	6.11	7.07
	TKF	6.50	0.38	0.03	5.37	7.70
Boy (mm)	KF	18.22	4.97	0.48	2.70	31.20
	TKF	15.98	4.83	0.47	6.70	29.24
Ağırlık (g)	KF	0.65	0.22	0.02	0.28	1.28
	TKF	0.52	0.20	0.02	0.17	1.23

alığmada üretilen peletlere ait ortalama çap değeri, 6.60 mm olarak ve boy değeri ise 18.22 mm olarak llmğtr. Pelet apı ve boyu, ENplus Pelet kalite standart yönergelerinin en bağında yer alan temel parametrelerdendir ve A1, A2 ve B sertifikasyonları için çapın 6-8 mm aralığında, boyun ise 3.15-40 mm aralığında olması gerekmektedir (Nath vd., 2023). KF peletleri ve TKF peletleri, çap parametresi yönünden standartlar ile uyumludur (ėekil 4.1).



Şekil 4.1. Pelet boy ve çap parametreleri ve bu parametrelere ait standart hata grafiği

Ortalamalar incelendiğinde, en düşük ve en yüksek değerler arasında farklar gözlemlenmektedir. Torefaksiyon işlemi uygulanmış peletler ile uygulanmamış peletler arasındaki farkların rastlantısal mı yoksa işlemin belirtilen parametrelerde değişikliğe neden olup olmadığını belirlemek için, veriler normal dağılmadığından Mann-Whitney U testi kullanılmıştır. Bu test medyanlar arasındaki farktan yola çıkarak değerler arasındaki farkların önemini incelemektedir (Kim, 2015). Çizelge 4.5'te Mann-Whitney U istatistiğine ait değerler sunulmuştur.

Çizelge 4.5. Pelet boyutlarının torefiye edilmemiş ve edilmiş grup arası karşılaştırılması

Değişken	Grup	Medyan	25. Yüzdelik	75. Yüzdelik	Mann-Whitney U değeri	P Değeri	Anlamlı Değer
Çapı (mm)	KFÜ	6.60	6.52	6.67	4585.50	0.058	Yok
	TKFÜ	6.55	6.26	6.76			
Boy (mm)	KFÜ	17.43	14.88	21.11	4032.50	0.002	Var
	TKFÜ	15.80	12.92	19.19			
Ağırlık (g)	KFÜ	0.59	0.48	0.78	3575	<0.001	Var
	TKFÜ	0.49	0.36	0.62			

Mann-Whitney U testi sonuçlarına göre, KFÜ-Çap ve TKFÜ-Çap arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamaktadır ($P = 0.058$), yani bu iki grup arasındaki medyan değerler farkı rastgele örnekleme varyansı ile açıklanabilir. Ancak, KFÜ- Boy ve TKFÜ-Boy ($P = 0.002$) ile KFÜ-Ağırlık ve TKFÜ-Ağırlık ($P < 0.001$) grupları arasında medyan değerlerde istatistiksel olarak anlamlı farklar mevcuttur. Bu farklar rastgele beklenenden daha büyüktür ve bu iki özellik açısından gruplar arasında gerçek bir farklılık olduğunu göstermektedir. Torefaksiyon işleminin sonucunda, peletler içerisinde uçucular ve nem miktarının azalması ve yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi, dolaylı olarak her bir pelet için nem ve uçucuların azalması nedeni ile meydana gelen kütle kaybı, tutarlı ve literatürle karşılaştırılabilir sonuçlardır (Hall, 2012; Acharya vd., 2015). Peletler, düzenli bir hacme sahip değildirler. Ancak geometrilerinin benzer olmasından yola çıkılarak her bir peletin hacmi Denklem (4.1)'i kullanarak hesaplanmıştır.

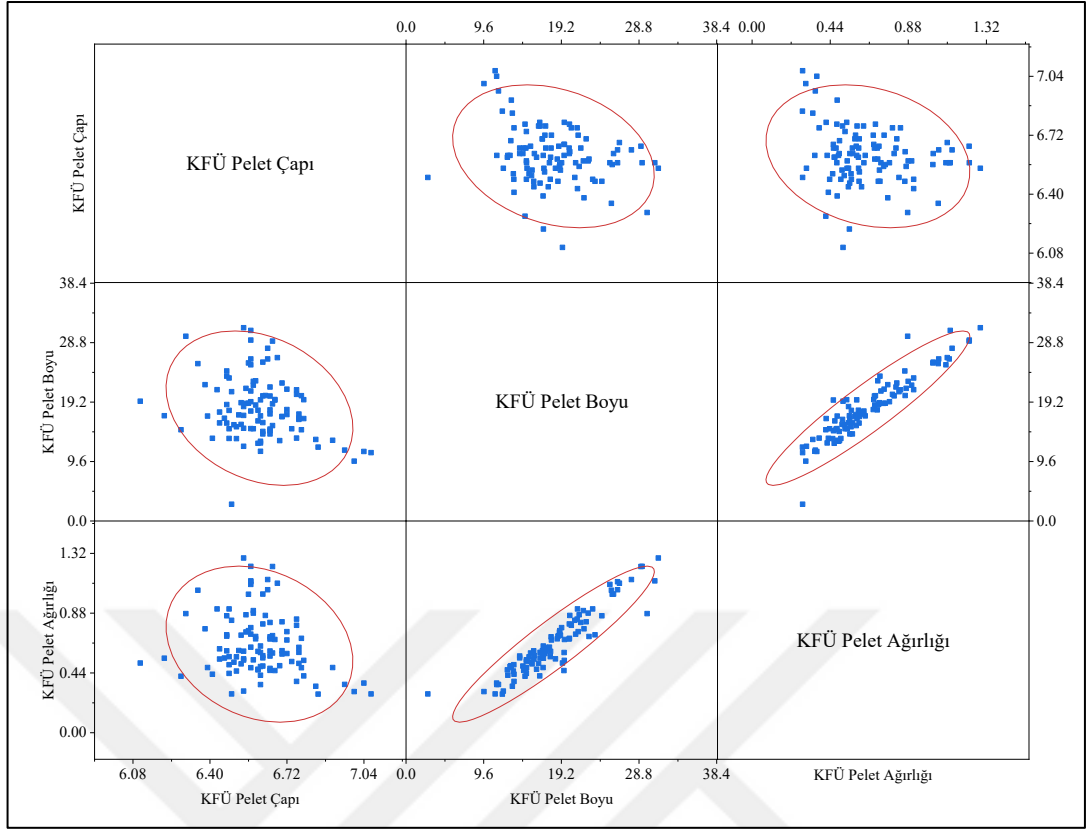
$$\text{Pelet hacmi} = \pi \times r^2 \times h \quad (4.1)$$

Yapılan hesaplamalar sonucu, iki grubun arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğunu, torefaksiyonun pelet hacminde de bir küçülmeye neden olduğu belirlenmiştir.

KFÜ ve TKFÜ materyalleri için pelet çapı, pelet boyu, ve pelet ağırlığı parametrelerinin birbirleri ile doğrusal ilişkilerinin analiz edilmesi için Pearson Korelasyon analizi uygulanmıştır ve sonuçları aşağıdaki Çizelge 4.6'da sunulmuştur ve önemli görülen korelasyonlar işaretlenmiştir.

Çizelge 4.6. KFÜ materyalleri için pelet çapı, pelet boyu ve pelet ağırlığı parametrelerinin birbirleri ile ilişkilerinin doğrusallığının belirlenmesi için Pearson Korelasyon analiz sonuçları

		Çapı (mm)	Boy (mm)	Ağırlık (kg)
Çapı (mm)	Pearson Corr.	1	-0.25	-0.22*
	p-değeri	--	0.007	0.02
Boy (mm)	Pearson Corr.	-0.25	1	0.93*
	p-değeri	0.007	--	<0.0001
Ağırlık (kg)	Pearson Corr.	-0.22	0.93	1
	p-değeri	0.02	<0.0001	--



Şekil 4.2. KFÜ peletlerinin fiziksel parametreleri arasında korelasyon ilişkileri

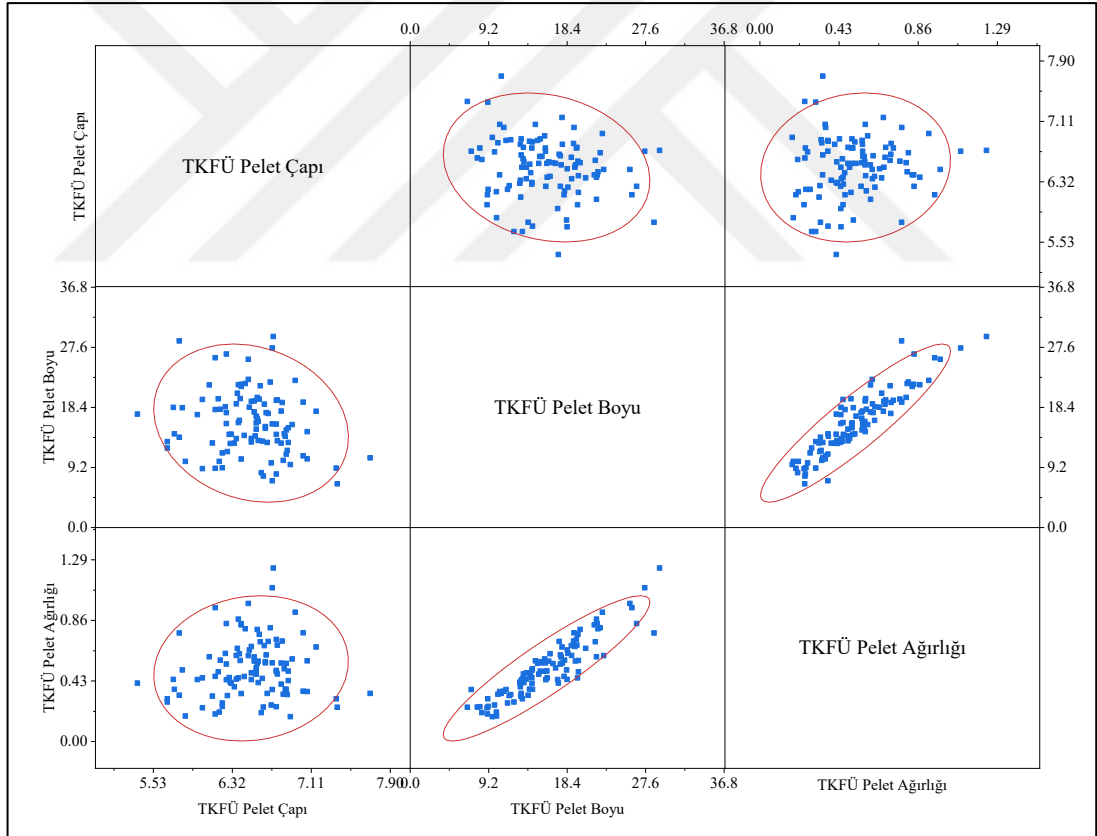
Şekil 4.2’de görülen dağılım ilişkileri içerisinde Pearson korelasyon katsayısı, iki değişken arasındaki doğrusal ilişkinin gücünün bir ölçüsünü sağlar (Sedgwick, 2012). Yapılan korelasyon analizlerinde, KFÜ peletlerinin boy parametresi ile, ağırlık parametresi arasında çok güçlü bir pozitif korelasyona rastlanmıştır (+0.93). Peletlerin boyundaki artışın doğal sonucu olarak peletlerin ağırlığında da bir artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Pelet çapı ve pelet ağırlığı arasında, negatif yönlü zayıf bir ilişki (-0.22), pelet çapı ve pelet boyu arasında ise negatif yönlü zayıf bir ilişkiye rastlanmıştır (-0.22). Pelet çapında meydana gelen artış, peletlerin boyunun kısa olmasına zayıf biçimde sebep olmaktadır. Aynı korelasyon ilişkileri, KFÜ peletleri için de yaklaşık olarak geçerlidir.

TKFÜ materyali için de korelasyon analiz sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. TKFÜ materyalleri için pelet çapı, pelet boyu ve pelet ağırlığı parametrelerinin birbirleri ile doğrusal ilişkilerinin belirlenmesi için Pearson Korelasyon analizi

		Çapı (mm)	Boy (mm)	Ağırlık (kg)
Çapı (mm)	Pearson Corr.	1	-0.17	0.09
	p-değeri	--	0.07	0.31
Boy (mm)	Pearson Corr.	-0.17	1	0.91*
	p-değeri	0.07	--	<0.0001
Ağırlık (kg)	Pearson Corr.	0.09	0.91	1
	p-değeri	0.31	<0.0001	--

Yapılan analizlerde, peletlerin boyları ve ağırlıkları arasında çok güçlü bir pozitif korelasyona rastlanmıştır. İlişkiler detaylı olarak aşağıda Şekil 4.3'te görülmektedir.



Şekil 4.3. TKFÜ peletlerinin fiziksel parametreleri arasında korelasyon ilişkileri

Torefaksiyon işlemi uygulanan peletlerin fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimler, enerji verimi, kütle verimi, yığın yoğunluğu, partikül madde, mekanik dayanım, su absorpsiyonu, parça yoğunluğu gibi özellikleri ile de yakından ilişkilidir.

Torefaksiyon işlemi beklendiği üzere, temel fiziksel parametrelerde değişimlere neden olmuştur.

4.4.2. Peletlerin içerdiği ince parçacıklar

Peletlerin içerdiği ince tozlar (ya da Partikül Madde PM) (3.15 mm'den küçük parçacıklar), ENplus Pelet Standartları tarafından sınırları belirlenmiş temel yakıt peleti kalite kriterlerindendir (son kullanıcıya ulaştığında $PM_{10} < 1\%$, üretildiği tesisinde paketlenildiğinde $PM_{10} < 0.5\%$). Bu analizin çerçevesinin belirlenmesinde ENplus Pelet Standartları tarafından ISO 18846-2016'no lu standart temel alınmıştır. İnce parçacıklar tedarik zincirlerinde sağlık ve güvenlik açısından olumsuz etkiler meydana getirmektedir. Ayrıca yakma sistemlerinde cüruf oluşumuyla ilgili sorunlara neden olmaktadır (Whittaker ve Shield, 2017).

Peletlerin içerdiği partikül ve tozlar, peletlerin taşınması, depolanması gibi lojistik işlemlerden kaynaklı mekanik hasarlar sonucu meydana gelmektedir. Peletlerin içerisinde bulunan partikül madde yakma sistemlerinin besleme düzeneklerinde tıkanmalara, baca gazında partikül madde emisyonlarının artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca yüksek miktarda partikül madde içeren peletler yığın yoğunluğunda gerileme ile, nakil ve depolama sırasında ekonomik kayıplara neden olmaktadır (Oberberger ve Thek, 2010). Tüm bunlara ek olarak, biyokütle peletleri organik kökenli materyallerden üretildiği için, biyokütle tozları ve ince parçacıkların birikmesi ile çeşitli biyolojik kökenli yığınların oluşması, fungus ve çeşitli canlılık formlarına büyüme ve gelişme ortamı sağlaması açısından bu parametre ayrı bir öneme sahiptir (Lehtikangas, 2000).

3.15 mm açıklığa sahip, standartlarla uyumlu yapılan elek analizleri (Şekil 4.4) sonucu, peletlerin içerisindeki ince parçacıklar belirlenmiş ve Çizelge 4.8'de rapor edilmiştir.



Şekil 4.4. Peletlerin partikül madde miktarının incelenmesi için elek (çap: 3.15 mm)

Çizelge 4.8. KFÜ peletleri için partikül madde miktarı (Elek çapı: 3.14 mm)

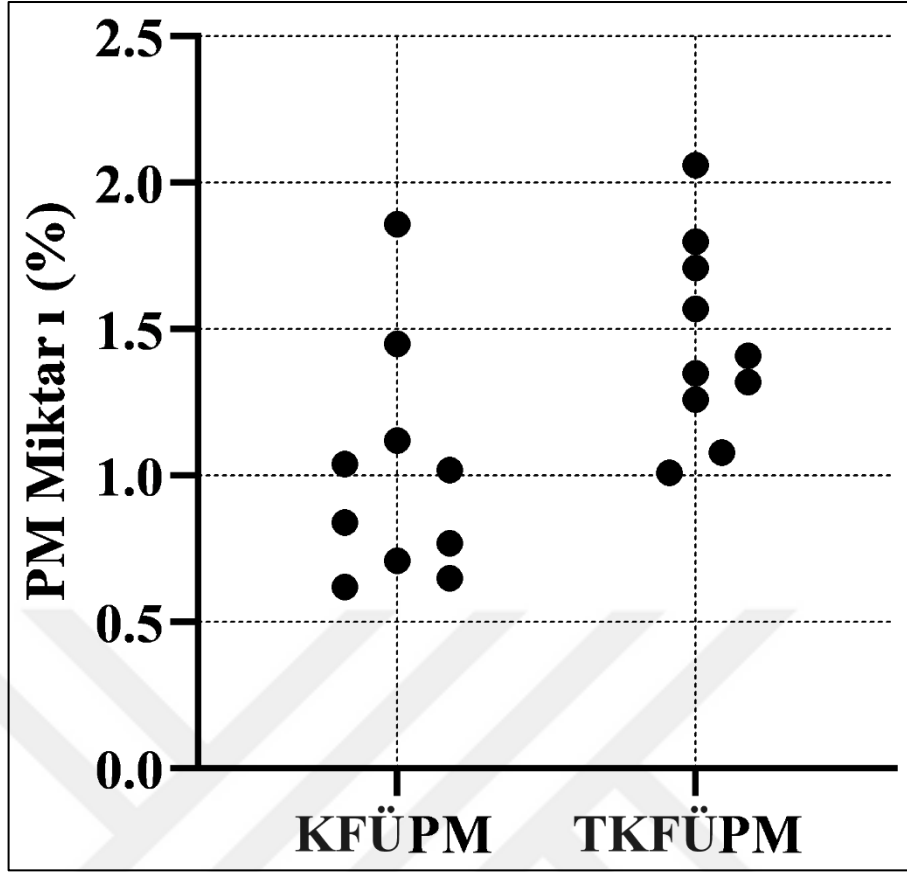
Deney	İlk tartım (g)	Eleme sonrası (g)	PM (%)
1	500.94	496.75	0.84%
2	501.3	497.74	0.71%
3	499.27	496.19	0.62%
4	497.51	488.26	1.86%
5	500.14	495.03	1.02%
6	500.95	495.72	1.04%
7	502.67	498.82	0.77%
8	502.62	495.35	1.45%
9	500.07	496.84	0.65%
10	500.21	494.61	1.12%
Ortalama			1.01%

Yapılan deneyler sonucu, KFÜ peletlerinin içerdiği ince partikül maddelerin miktarına ait ortalama %1.01 olarak belirtilmiştir. Bu değer, standart yönergelerle belirlenmiş referans değerinin üzerindedir. Peletlerin torefaksiyonu sonrası deneyler, aynı koşullarda yinelenmiş ve sonuçları Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. TKFÜ peletleri için partikül madde miktarı (Elek çapı: 3.15 mm)

Deney	İlk tartım (g)	Eleme sonrası (g)	PM (%)
1	498.82	493.42	1.08%
2	502.14	493.09	1.80%
3	501.44	494.67	1.35%
4	498.23	489.72	1.71%
5	503.08	495.98	1.41%
6	503.74	495.85	1.57%
7	502.59	496.26	1.26%
8	500.41	490.08	2.06%
9	498.97	492.38	1.32%
10	505.47	500.33	1.01%
Ortalama			1.46%

Torefaksiyon işleminin peletlerin ince parçacık miktarını arttırdığı Çizelge 4.7’de görülmektedir. KFÜ peletlerinin ince parçacık miktarı, %1.01 iken, TKFÜ peletleri için bu miktar %1.46 olarak belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarının istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığının incelenmesi için, KFÜ-PM miktarı ve TKFÜ-PM miktarı grupları arasındaki ortalama farkların değerlendirmesinde Shapiro-Wilk normalite testi ($P = 0.160$) ve Brown-Forsythe eş varyans testi ($P = 0.729$) sonuçları, verilerin normal dağılım gösterdiğini ve iki grup arasında varyans homojenliği olduğunu göstermektedir. Bu durum, iki grup arasındaki ortalama farklarının değerlendirilmesi için t-testi kullanılmasının uygun olduğunu belirtmektedir. KFÜ-PM miktarı grubunun ortalama değerinin 0.01 ± 0.001 (standart hata) ve TKFÜ-PM miktarı grubunun ortalama değerinin 0.014 ± 0.001 olduğunu göstermiştir. İki grup arasındaki ortalama fark -0.00449 olarak hesaplanmıştır. t-testi, bu farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermiş ($t = -2.774$, serbestlik derecesi = 18, $P = 0.0125$), %95 güven aralığı -0.00789 ile -0.00109 arasındadır. Bu sonuçlar, iki grubun ortalama değerleri arasında tesadüften ileri gelebilecek bir farktan daha büyük bir fark olduğunu ve dolayısıyla bu farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ortaya koymaktadır. Eşit varyansların varsayılmadığı durumlar için yapılan Welch's t-testi de benzer sonuçlar vermiştir ($t = -2.774$, serbestlik derecesi = 17.457, $P = 0.0128$), %95 güven aralığı -0.00790 ile -0.00108 arasındadır. Bu, iki grup arasındaki ortalama farkın tesadüfen beklenebilecek bir farktan daha büyük olduğunu ve bu farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğunu teyit etmektedir.



Şekil 4.5. KFÜ ve TKFÜ materyallerine ait partikül madde saçılım grafiği

Analizler neticesinde, KFÜ-PM miktarı ve TKFÜ-PM miktarı grupları arasındaki ortalama farkların anlamlı olduğu sonucuna varılmıştır. KFÜ peletlerinin, depolama ve lojistik işlemlerinin varyansı çeşitli şekillerde etkileyebileceği, ayrıca, torefaksiyon işlemi uygulamak için peletlerin tekrar taşınacağı, torefaksiyon sistemlerine boşaltılarak mekanik etkilere maruz bırakacağı, işlemler sonunda tekrar sistemden çıkarılırken işlemlerden geçeceği göz önünde bulundurulduğunda, torefaksiyon işleminin ince parçacık miktarını artırması açıklanabilir. Torefaksiyon işlemi, bu çalışmada mekanik dayanımı düşürmüştür. Literatürde, farklı materyaller ile yapılan çalışmalarda torefaksiyonun mekanik dayanımı düşürdüğü, öğütülebilirliği artırdığı, öğütme için gereken enerjiyi düşürdüğü bildirilmiştir (Shang vd., 2012; Manouchehrinejad ve Mani, 2018; Olugbade ve Ojo, 2020; Dyjakon vd., 2021). Ayrıca, biyokütle peletlerinin ince partikül ve toz oluşturma eğiliminin, peletin kökeni, peletleme işlemi ve ön işlem süreçlerinden bağımsız olarak, büyük ölçüde pelet uzunluğuna bağlı olduğu bildirilmiştir (peletler uçlarından aşınmaktadır) (Gilvari vd., 2020). Torefiye peletler, işlemde uzunluk ve ağırlık kaybettiğinden, torefiye peletlerin uzunluğundaki eksilme, (PM<3.15) toz oluşturmaya yol açtığı söylenebilir.

4.4.3. Peletlerin mekanik dayanımı (Tumbler)

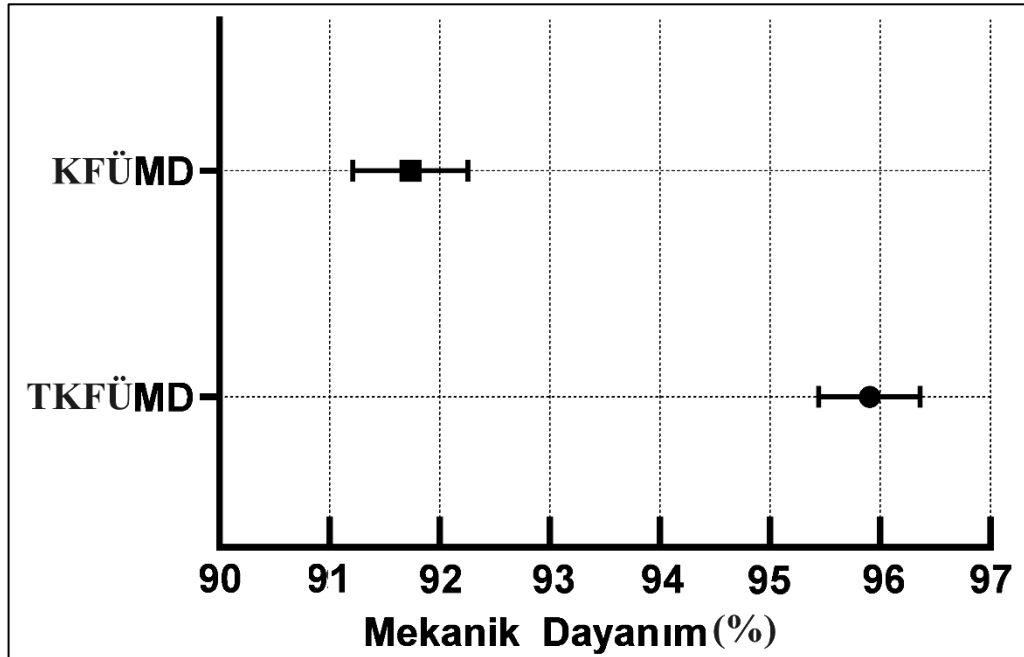
Katı biyokütle peletlerinin, temel kalite kriterlerinden olan mekanik dayanım (MD), peletleme işlemlerinde, partiküller arası bağların gücünden kaynaklanan ve peletlerin dayanıklılığıyla direkt olarak ilgili bir parametredir. ISO 17831-1:2015 standartlarını temel almaktadır ve referans değerleri A1 için, MD >%98.0, A2 ve B sertifikasyonu için MD >%97.5 olarak tanımlanmıştır. Tumbler mekanik dayanıklılık yöntemi pelet kalitesini pelet dayanıklılık indeksi (PDI) veya basitçe yüzde dayanıklılık açısından tahmin etmek için kullanılmaktadır. Bu test, peletlerin mekanik süreçlerden geçmesinin benzetimini ve mekanik işleme nedeniyle oluşan olası PM'leri hesaplamayı amaçlamaktadır. Tumbler deneyi sırasında peletler çarpma, birbirleri üzerinde ve yuvarlama, Tumbler makinesinin iç duvarı üzerinde çarpma nedeniyle aşınmakta ve PM üretmektedir. 500 g pelet 50 devir/dakika oranında 10 dakika boyunca yuvarlandıktan sonra, peletler elenip kütle kaybı farkı kütle yüzdesi olarak başlangıç kütlelerinden çıkartılarak mekanik dayanım olarak ifade edilir (Kaliyan ve Vance Morey, 2009).

Yöntemin teknik detayları, ASAE S 269.4 standartlarında açıklanmaktadır. Öncelikle iç tumbler kabı olan, alüminyum veya paslanmaz çelik malzemeden üretilmiş, iç ölçüleri (300×300×125) mm olan bir dikdörtgen konteyneri tanımlamaktadır. Bu konteyner, yuvarlanma işlemi sağlamak üzere, iç kısmına 50 mm içeri taşan ve 230 mm uzunluğunda bir bölüm ile donatılmıştır. Bu bölme, konteynerin bir yanının köşegenine simetrik olarak yerleştirilmiştir ve perçinler ile vidaların kullanımı minimuma indirgenmiş ve bu bağlantı elemanları yuvarlak geometrilerde tercih edilmiştir. Tumblerin iç konteyneri, kenarlarına dik bir şekilde yerleştirilmiş bir eksen üzerinde dönmektedir ve bu dönme hızı sabit bir şekilde 50 devir/dakika olarak ayarlanmıştır. Tanımlanan deney prosedürüne göre, 500±10 g ağırlığındaki numuneler, 500 döngü boyunca yuvarlanmış ve daha sonra ISO 3310.2 standardına uygun 3.15 mm çapındaki yuvarlak deliklere sahip bir elek ile manuel olarak elenmiştir. Yüzde dayanım, elekte kaybedilen kütlenin, başlangıçtaki kütleden çıkarılması ile hesaplanır (Temmerman vd., 2006). Çizelge 4.10'da bu deneylere ait sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.10. Pelet materyallerinin torefiye edilmiş ve edilmemiş hallerinin mekanik dayanımı

Numune	İlk tartım (g)	Tumbler sonrası tartım (g)	Fark (g)	Kaybedilen kütle (%)	Mekanik dayanım (MD) (%)
KFÜ	500.25	478.75	21.50	4.30	95.70
KFÜ	499.93	478.45	21.48	4.30	95.70
KFÜ	500.32	477.05	23.27	4.65	95.35
KFÜ	500.76	482.87	17.89	3.57	96.43
KFÜ	499.88	481.55	18.33	3.67	96.33
Ortalama	%95.90				
TKFÜ	499.88	457.94	41.94	8.39%	91.61
TKFÜ	500.79	460.58	40.21	8.03%	91.97
TKFÜ	500.38	454.89	45.49	9.09%	90.91
TKFÜ	499.77	459.22	40.55	8.11%	91.89
TKFÜ	500.27	461.70	38.57	7.71%	92.29
Ortalama	%91.73				

Tumbler mekanik dayanımı, KFÜ ve TKFÜ peletleri için sırasıyla %95.90 ve %91.73 olarak gerçekleşmiştir. Şekil 4.6’da KFÜ ve TKFÜ peletlerinin standart sapma ile beraber ortalama MD değerleri verilmiştir.



Şekil 4.6. KFÜ ve TKFÜ materyallerinin mekanik dayanımı

Bu sonuçlar, ENplus Pelet Standartları çerçevesinde izin verilen sınırların dışındadır. Torefiye peletlerin, mekanik dayanımının azalması, birim kütle başına pelet uzunluğunun düşük olması, pelet sayısının artmasına, peletlerin yığın yoğunluğunun artmasına ve dolayısıyla tumbler testinde daha fazla çarpışmanın meydana gelmesiyle açıklanabilir, bu durum, daha yüksek ince partikül içeriği ve sonuç olarak daha düşük mekanik dayanıklılık ile sonuçlanmaktadır. Mekanik dayanıklılık sonuçları üzerindeki etkisi, uzunluk-çap oranı ile ilişkilendirilebilir (Gilvari vd., 2020). Ayrıca, torefaksiyon işlemi materyale bağlı olarak, herhangi destekleyici bir etmene ihtiyaç duymadan peletlerin mekanik dayanımını azaltıcı eğilim olan başlıca nedendir (Manouchehrinejad ve Mani, 2018).

4.4.4. Peletlerin nem absorpsiyonunun incelenmesi

Peletlerin nem alma ilişkileri, temel bir pelet kalite kriteri değildir ancak peletlerin depolanması açısından kritik öneme sahip bir parametredir. Öncelikle, KFÜ ve TKFÜ peletlerinin nem içerikleri etüvde 105°C’de tamamen uçurulmuştur. Ardından peletlerden eşit miktarlarda tartılarak, kaplara konmuş ve üzerlerine eşit miktarlarda su ilave edilerek tamamen suya daldırılmıştır. Suya maruz bırakılan peletlerden, KFÜ ve TKFÜ su emilimine karşı farklı davranışlar sergilemişlerdir. KFÜ peletlerinin, suya daldırılmasının ardından, hızlı bir şekilde yüksek miktarda nem emmiş, pelet formunu dakikalar içinde tamamen yitirmiştir. Ancak TKFÜ peletleri, pelet formunu büyük ölçüde korumuş ve nem almaya daha dirençli bir yol izlemiştir. Şekil 4.7’de peletlerin suya ilk daldırıldıkları andan itibaren davranışları görülmektedir.



Şekil 4.7. KFÜ ve TKFÜ materyallerinin nem karşısındaki davranışları

Peletlerin form değişikliğinde meydana gelen ilk değişimlerin tamamlandığı, görsel olarak izlenerek, nemde meydana gelen değişimler hızlı nem tayin cihazı ile ölçülerek kaydedilmiştir. Bu işlem, 12 saat aralıklarla tekrarlanmıştır. Peletlerin form değişikliği tamamlandığında, peletler filtre kâğıdı ile süzülerek, doğal kurumaya bırakılmış ve nem değişimleri izlenmiştir. Şekil 4.8’de peletlerin suyla ilk karşılaşmalarına ait nem miktarları görülmektedir.



Şekil 4.8. KFÜ ve TKFÜ materyallerinin suya daldırılması sonrası ilk nem ölçümü

KFÜ ve TKFÜ peletlerine ilişkin yapılan nem ölçümleri sonucu, 8. ölçümde materyallerin nem miktarlarının dış ortamla dengeye ulaştığı ve nem miktarlarında önemli bir değişim meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Bu ölçümlere ait tüm veriler aşağıda Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Peletlerin nem absorpsiyon deney sonuçları

Ölçüm		1	2	3	4	5	6	7	8
Nem	KFÜ	46.52	40.00	33.48	20.44	15.79	12.46	11.30	9.13
(%)	TKFÜ	20.44	19.33	18.22	16.67	15.56	14.45	13.36	12.27

KFÜ ve TKFÜ peletleri biyogenik kökenli yakıtlardır ve doğaları gereği higroskopiktirler. Nem alma davranışları arasındaki farkların, torefaksiyon ile ısıtma işlem sonucu meydana geldiği bilinmektedir. Torefaksiyon sırasında, biyokütledeki (özellikle hemiselüloz) ayrışma sonucunda, hidroksil (OH) yapılarının yıkımı sonucu değişiklik meydana gelmektedir. Bu durum, su molekülleri ile bağ kurabilecek hidrojen bağlama bölgelerinin azalmasına yol açmaktadır. Sonuç olarak, torefaksiyon edilmiş materyalin su adsorpsiyonu zorlaşmakta ve bu materyal suyu daha az miktarda bağlama yeteneğine sahip olmaktadır (Wang vd., 2020). Torefaksiyon işlemi, daha hidrofobik yakıt materyallerin üretilmesi için geçerli bir metottur. Ayrıca, torefaksiyon edilmiş materyal, içerdiği nemi de daha geç uzaklaştırmaktadır.

4.4.5. Peletlerin yığın yoğunluğunun belirlenmesi

Peletlerin yığın yoğunluğu, temel ENplus fiziksel kalite standartlarından birisidir. Yığın yoğunluğu, biyokütle peletleri için en temel kalite göstergelerinden birisidir (Miranda vd., 2015). Yığın yoğunluğu yüksek materyaller, birim alanda daha kolay depolanıp, daha kolay nakledilebilirler. Birim miktarlarından daha fazla enerji üretilmesi mümkündür (Theerarattananoon vd., 2011). Peletlerin yığın yoğunluğu basitçe peletlerin ağırlığının içine konulduğu kabın hacmine oranıyla belirlenmektedir (Şekil 4.9) (Denklem 4.2).



Şekil 4.9. KFÜ ve TKFÜ peletlerinin yığın yoğunluğunun belirlenmesi

$$\text{Yığın Yoğunluğu} = \frac{\text{Peletlerin Kütlesi(kg)}}{\text{Kabın Hacmi (m3)}} \quad (4.2)$$

Denklem (4.2) ile yapılan hesaplamalar sonucunda, KFÜ peletlerinin yığın yoğunluğunun 652.8 kg/m³ olduğu ve TKFÜ peletlerinin yığın yoğunluğunun ise 592.7 kg/m³ olduğu belirlenmiştir. ENplus pelet standartlarında, bu değerin 600-750 aralığında olması gerektiği belirtilmiştir. KFÜ peletleri bu standart değer ile uyumludur ancak torefaksiyon işlemi ile materyallerin yığın yoğunluğunda azalma meydana gelmiştir. Bu sonuç literatürde doğrulanmıştır ancak torefaksiyonun yığın yoğunluğu üzerine etkileri üzerinde kesin bir etkiden bahsetmek mümkün olmamaktadır (Yu vd., 2019). Torefaksiyon-yığın yoğunluğu ilişkileri biyokütle kaynağının çeşidine, uygulanan işlemin termokimyasal parametrelerine, materyalin içerdiği farklı yapılara çeşitlilik göstermektedir.

4.5. Peletlerin Elementel Analizleri

4.5.1. Peletlerin tam elementel analizleri (C, H, N)

KFÜ ve TKFÜ peletleri için elementel analiz sonuçları, Çizelge 4.12’de sunulmuştur.

Çizelge 4.12. KFÜ ve TKFÜ peletlerinin elementel analiz sonuçları

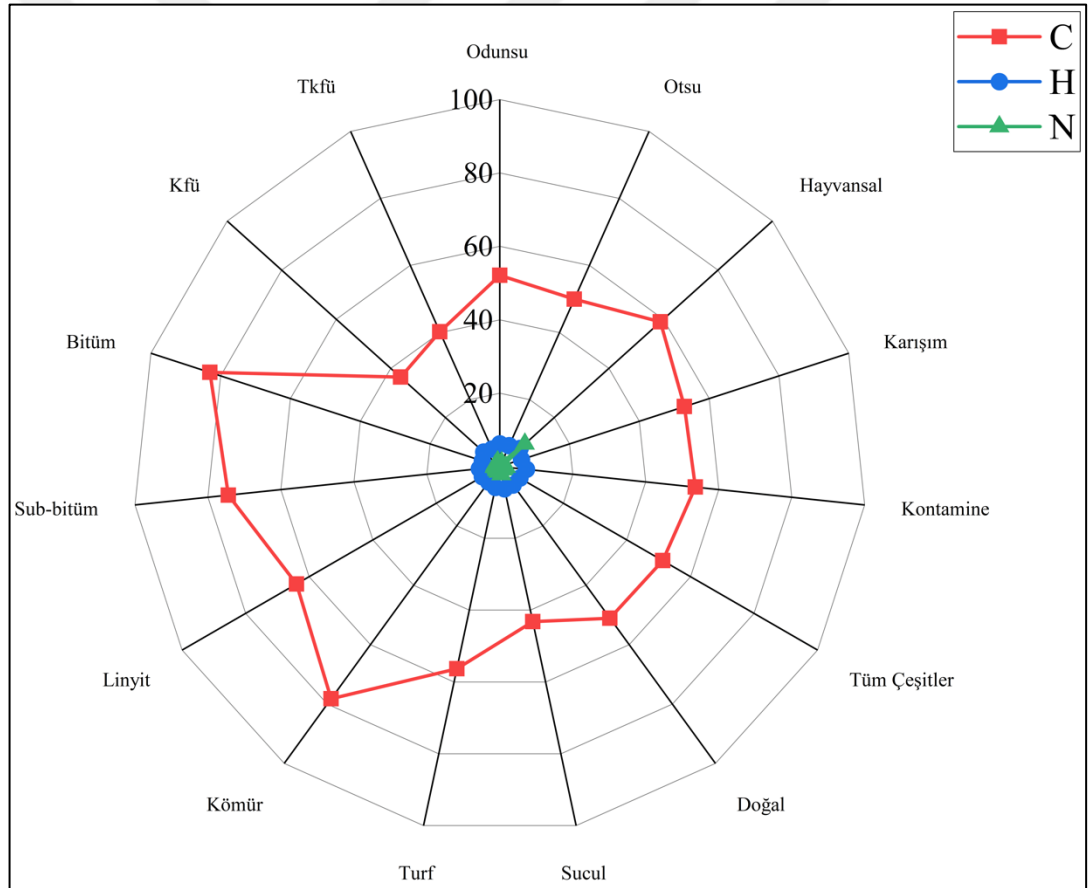
Pelet	C (%)	H (%)	N (%)
KFÜ	36.45	5.92	0.91
TKFÜ	40.19	5.23	1.04

Bu çalışmadan elde edilen Elementel analiz sonuçları (Vassilev vd., 2010) tarafından yapılan çalışma ile kıyaslanmıştır. 86 farklı biyokütle çeşidine ilaveten algler ve 4 farklı fosil enerji kaynağının elementel analiz sonuçları Çizelge 4.13’te verilmiştir. Bu çalışmada incelenen peletlerin, literatürde verilen tüm biyokütle çeşitlerinin ortalama değerlerine göre C, H ve N içeriği açısından oldukça düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.13. Çeşitli biyokütle çeşitlerine ait elementel analiz değerleri (Vassilev vd., 2010)

Biyokütle Grubu	Ort. C (%)	Ort. H (%)	Ort. N (%)	Min C (%)	Min H (%)	Min N (%)	Maks C (%)	Maks H (%)	Maks N (%)
Odun ve Odunsu Biyokütle	52.1	6.2	0.4	48.7	5.4	0.1	58.0	10.2	0.7
Otsu ve tarımsal biyokütle	49.9	6.2	1.2	42.2	3.2	0.1	58.4	9.2	3.4
Hayvansal biyokütle	58.9	7.4	9.2	-	-	-	-	-	-
Biyokütle karışımı	52.9	6.2	1.0	50.9	5.9	0.4	56.7	6.6	2.7
Kontamine biyokütle	53.6	7.3	1.7	45.4	6.0	0.2	70.9	11.2	6.1
Tüm biyokütle çeşitleri	51.3	6.3	1.2	42.2	3.2	0.1	70.9	11.2	2.33
Doğal biyokütle	51.1	6.2	1.1	42.2	3.2	0.1	60.5	10.2	1.69
Su biyokütlesi	43.2	6.2	2.2	-	-	-	-	-	-
Katı Fosil Yakıtlar									
Turf	56.3	5.8	1.5	-	-	-	-	-	-
Kömür	78.2	5.2	1.3	62.9	3.5	0.5	86.9	6.3	2.9
Linyit	64.0	5.5	1.0	-	-	-	-	-	-
Sub-bitümlü kömür	74.4	5.6	1.4	-	-	-	-	-	-
Bitümlü kömür	83.1	5.0	1.3	-	-	-	-	-	-

C ve H elementleri, yanma tepkimeleri sırasında ekzotermik reaksiyonlarda oksitlenerek CO₂ ve H₂O oluşumuna neden olmaktadır, C ve H içeriği üst ısı değere olumlu, O içeriği ise olumsuz etkide bulunmaktadır. N elementi yanma tepkimelerinde tamamen gaz formuna dönüşmekte (tepkimesiz olarak, inert), NO_x salınımlarına neden olabilmektedir. Katı biyoyakıt santrallerinde nispeten düşük yanma sıcaklıkları (yaklaşık 800-1200°C) nedeniyle, termal ve ani NO_x oluşumu nispeten önemsizdir (termal NO_x oluşumu için gereken sıcaklıklar biyokütle yakıtlarının yanma sıcaklıklarının üzerindedir). Isıl olarak NO_x oluşumu 1300°C'nin üzerinde meydana gelmektedir (Oberberger vd., 2006). Şekil 4.10'da literatür verileri ile KFÜ ve TKFÜ peletlerinin C, H, N elementleri yönünden kıyaslanmasına ilişkin bir radar grafik verilmiştir.



Şekil 4.10. Çeşitli biyokütle atıklarının elementel analizinin KFÜ ve TKFÜ ile kıyaslanması

Sonuçlardan görüldüğü üzere, torefaksiyon işlemi, C elementinde oransal bir artışa neden olmuştur ve bu durumun üst ısı değerinde ve yakıt özelliklerinde bir iyileşmeye neden olduğu söylenebilir. Ayrıca, peletler için KFÜ peletler için H/C oranı yaklaşık

0.163 ve TKFÜ peletleri için ise yaklaşık 0.130, H/C oranı hesaplanmıştır, H/C oranında torefaksiyon sonucu meydana gelen azalma, daha iyi ısı değeri, daha iyi nem direnci ile açıklanabilir (Chen vd., 2021). KFÜ ve TKFÜ peletleri, enerji üretiminin ve termokimyasal süreçlerin en temel element karbon (C) içeriği açısından oldukça düşük bir değerdedir. KFÜ ve TKFÜ oldukça düşük C içeriğine sahip biyoyakıtlardır.

4.5.2. ICP-OES ile ağır metallerin ve diğer elementlerin belirlenmesi

KFÜ ve TKFÜ peletlerinin içerisinde bulunan çeşitli elementler için yapılan analiz sonuçları Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.14. KFÜ ve TKFÜ materyaline ait ICP-OES sonuçları

Element mg/kg	KFÜ	TKFÜ
K	5311.2	6269
Ca	4951.6	4962.8
Mg	2481.5	3745.3
Na	791.1	941.1
Si	293.7	290.2
S	1647.84	1848.87
P	150.349	173.76
Fe	117.87	135.59
Ti	77.40	5.87
S	42	45.1
Nb	36.65	36.26
Cu	34.27	44.02
In	22.81	24.72
Ba	22.35	24.20
Ge	22.05	31.00
Sn	15.12	18.29
Au	14.73	15.51
Mo	14.47	14.8
Ag	12.85	12.98
Al	10.37	10.97
Li	8.50	8.53
Mn	7.72	8.51
Zn	7.13	10.54
Ni	4.06	4.39
Pb	3.62	4.33
Co	2.83	2.89
Cr	1.87	2.20
As	1.80	3.21
Cd	0.39	0.40

Genel olarak bakıldığında, biyokütlerde bulunan Al, Si, Ca, Fe, K, Mg, Na ve P gibi kül oluşumuna katkıda bulunan elementler, peletlerin termokimyasal dönüşüm süreci üzerinde özel bir öneme sahiptir. Yüksek alkali içeriğine sahip yakıtlar, enerji üretimi için hammadde olarak kullanıldığında ciddi teknik sorunlara yol açabilmektedir. Genellikle alkali metallerin cürufişma, tıkanma ve sinterleşmenin ana nedeni olduğu belirtilmektedir. Bu belirtilen kül oluşumuna neden olan elementler, peletler içerisinde önemli miktarda bulunmaktadır (Cuiping vd., 2004). S, Cl, K ve Na konsantrasyonları kurum ve PAH (poliaromatik hidrokarbon) oluşumu üzerinde etkili olabilmektedir ve SO₂, HCl ve aerosol emisyonları üzerinde etkilidir (Glarborg, 2007). Ayrıca, elementel yapı ve muhtemel sonuçlarını detaylı bir şekilde yakıt endeksleri olarak değerlendiren Sommersacher vd. (2011)'in çalışmasından kısaca uyarlanan sonuçlar aşağıda bildirilmiştir: KFÜ ve TKFÜ materyallerinin azot içerikleri yaklaşık 1 ve daha üzeri olduğundan, yüksek azot içeren materyaller sınıfındadır. Toplam K, Na, Zn ve Pb değerlerinin aerosol (1 nano mikrondan küçük partikül) salınımı ile ilişkisi bulunduğu düşünüldüğünde bu endeksin hesaplanmasında, KFÜ materyali için; K: 5311.2 mg/kg, Na: 791.1 mg/kg, Zn: 7.1334 mg/kg, Pb: 3.6289 mg/kg ve Toplam (KFÜ) = 5311.2 + 791.1 + 7.1334 + 3.6289 = 6113.0623 mg/kg TKFÜ materyali için; K: 6269 mg/kg, Na: 941.1 mg/kg, Zn: 10.5478 mg/kg, Pb: 4.335 mg/kg, Toplam (TKFÜ) = 6269 + 941.1 + 10.5478 + 4.335 = 7224.9828 mg/kg olarak hesaplanmıştır. Düşük, orta ve yüksek (1000<, 1000-10000, >10000) olarak tanımlanan indekse göre, KFÜ ve TKFÜ materyalleri bu endekslerle, orta seviye PM1 salınım potansiyeline sahiptir. K salınımının incelenmesi için molar Si/K oranının belirlenmesi, bir başka yakıt indeksidir yüksek Si/K oranı parametreleri, K salınımına etki etmektedir. K elementi aerosol salınımıyla birebir ilişkilidir. Ayrıca Ca elementinin de K salınımını artırdığı bilinmektedir. Ancak KFÜ ve TKFÜ materyalleri için bu oranlar yaklaşık olarak 0.077 ve 0.064 olarak hesaplandığı için herhangi bir potansiyel barındırmamaktadır. S elementi yanma sırasında temel olarak SO₂ olarak, alkali ve alkalın sülfatları olarak salınır. KFÜ ve TKFÜ materyallerinin içerisinde bulunan S, yanma esnasında SO₂ salınımlarıyla doğrudan ilişkili olmaktadır.

Ayrıca kül ergimesine yönelik olarak, Ca ve Mg, kül ergime sıcaklığını yükseltirken, Si ve K kül ergime sıcaklığını düşürmektedir. Si, Ca, Mg, K elementleri kül ergimesinden direkt olarak sorumludur.

Ayrıca örneklerin içerisinde ağır metallere rastlandığı görülmektedir. Bu metaller insan sağlığı açısından olumsuz etkilere neden olmaktadır (Sharma vd., 2018). Biyokütle materyali, arsenik, kadmiyum, manganez, bakır, nikel, kurşun, krom ve çinko gibi çeşitli zararlı metalleri içerebilmektedir (Jagustyn vd., 2017). Bu metaller çevre ve canlılık için zararlıdır ve su ekosistemlerini ve toprağı kirletir ve canlı organizmalar için zararlı bir şekilde etki eder. En toksik ağır metaller kadmiyum ve kurşundur (Pettersson vd., 2008; Bakisgan vd., 2009). Kadmiyum, canlı organizmaların boşaltım, solunum ve dolaşım sistemlerini olumsuz etkilemektedir. Yüksek kurşun içeriğı ise sindirim ve sinir sistemleri üzerinde zehirleyici etkiye sahiptir. Kurşun, karsinojen ve mutajendir. Çinko ve kurşun, anemiye de neden olmaktadır. Diğer ağır metaller de canlı organizmalara zarar vermektedir. Krom bileşikleri, sindirim sistemine zarar vermekte, deri lezyonlarına neden olmakta ve mutajenik bir yapıdadır ve embriyotoksik ve teratojeniktir. Arsenik zehirlenmesi, organizmanın düzgün işleyişi için gerekli enzimlerin aktivitesindeki azalmaya bağlı olarak ölüme yol açabilmekte ve ayrıca nörolojik bozukluklara neden olmaktadır. Bakır, birçok canlı organizmada yaygındır, ancak fazlası yeme bozukluklarına ve karaciğer hasarına yol açabilmektedir. Yüksek nikel konsantrasyonu, cilt alerjilerine ve nefes darlığına neden olmaktadır (Hosiner vd., 2009). Biyokütle içerisinde bulunan elementler, uçuculuk derecelerine göre üç farklı gruba ayrılmıştır. En az uçucu elementler Grup 1'de yer almakta ve bu grupta baryum, berilyum, bizmut, kobalt, krom, kalsiyum, bakır, molibden, nikel, stronsiyum, tantal, uranyum, vanadyum ve volfram bulunmaktadır. Orta seviyede uçucu elementler Grup 2'de sınıflandırılmış olup arsenik, kadmiyum, galyum, germanyum, kurşun, antimon, selenyum, kalay, tellür, talium ve çinko bu gruba dahildir. Grup 3 ise en yüksek uçuculuk derecesine sahip elementleri içermektedir; civa, brom, klor, flor ve radon bu grupta yer alır. Bu gruplandırma, elementlerin çevresel hareketliliğı ve biyolojik sistemlerle etkileşimleri açısından önemlidir. Her grup artan uçuculuk derecesini temsil eder ve bu özellik çevresel etkilerin yanı sıra endüstriyel işlemler sırasında da dikkate alınmalıdır (Clarke, 1993). Bu elementler yanma sırasında, yanma bölgesinden gaz formda ya da partikül madde formunda salınmaktadır. KFÜ ve TKFÜ peletleri içeriğinde, bu elementlerden yüksek miktarda bulunmakta ve Çizelge 4.15'te verilen ENplus peletleri için metal içeriğı standartlarının da dışında kalmaktadır. Standartlar mg/kg olarak bildirilmiştir (ISO 17225-7, 2014).

Çizelge 4.15. ENplus iz elementler sınır değerleri

Element	Ticari Kullanım	Endüstriyel Kullanım
Arsenik (As)	≤ 1	≤ 2
Kadmiyum (Cd)	≤ 0.5	≤ 1.0
Krom (Cr)	≤ 10	≤ 15
Bakır (Cu)	≤ 10	≤ 20
Kurşun (Pb)	≤ 10	≤ 20
Nikel (Ni)	≤ 10	–
Çinko (Zn)	≤ 100	≤ 200

4.5.3. XRF ile külün elementel yapısının belirlenmesi

Biyokütleden enerji üretiminde, biyokütlenin yakılarak enerjiye dönüştürülmesi tüm dünyada yaygın olarak gerçekleştirilen temel yöntemdir ve biyokütleden enerji üretiminin %90'ını oluşturur (Koppejan ve van Loo, 2012). Biyokütlenin yakılması sonucunda, yanmadan, enerjiye dönüşmeden geriye kalan kül miktarı, önemli bir yakıt parametresidir. Biyokütlerdeki kül miktarı, biyokütlenin kompozisyonuna göre %2 ile %30-40 aralığında değişen değerlerde bulunabilir (James vd., 2012). Yüksek bir kül içeriği, direkt olarak düşük ısı değeri anlamı taşımaktadır. 2010 yılında, dünya çapında 7 milyar ton biyokütle yakıldığı, ortalama %6.8 kül içeriğine sahip olduğu varsayılan bu biyokütlenin yaklaşık 476 milyon ton biyokütle külü üretmiş olabileceği literatürde bildirilmiştir (Vassilev vd., 2013).

Kül içeriğindeki alkalilerin neden olduğu cürufişma, silikat gruplarının eriyerek neden olduğu cürufişma, aglomerasyon, aşınma gibi kül bileşenlerinden kaynaklanan olumsuzluklar, yanma sistemlerinin iç yüzeylerinde birikmelere ve tıkanmalara neden olarak, ısı transferini azaltır, tıkanmalara, aşınmalara ve yapısal hasarlara ve kirletici emisyonlara neden olur (Baxter, 1998; Niu vd., 2010; Viklund vd., 2013). Ayrıca kül içerisinde, ağır metal gibi kirletici unsurlar, çevresel ve sağlık sorunlarına neden olabilir (Khan vd., 2009).

Ayrıca, düşük erime noktasına sahip alkali bileşenler, akışkan yataklı kazanlarda yanma sırasında zararlı etkiler yaratabilir. Kül sinterleme, yumuşama ve erime sıcaklıkları biyoyakıtlar arasında önemli ölçüde farklılık gösterebilir ve bu özellik,

sinterleme veya cüruflaşmayı (örneğin kazan borularında ve çeşitli kısımlarda tortulaşmalara neden olur). Ayrıca bazı biyokütle yakıtları (örneğin odun hurdası, odun kabuğu vb.) As, Cd, Cr, Cu, Pb ve Hg gibi ağır metaller de içermektedir. Bu ağır metaller, yalnızca yakıt performansı ve yakma sistemleri açısından değil, çevresel olarak da öneme sahiptir (Khan vd., 2009).

Özetle, biyokütledeki kül içeriği karmaşık sorunlara neden olabilecek karmaşık bir parametredir. Kül miktarı organik ve inorganik madde içeriğine ve çeşitli safsızlıklara bağlıdır (Zajac vd., 2018). Kanatlı külleri genel olarak yüksek konsantrasyonlarda Ca, K, P ve S içermektedir (Fahimi vd., 2020). Ayrıca kül materyalinde %6 oranında rastlanılan, K elementi, tarımda yoğun miktarda kullanılan ve yenilenebilir olmayan bir kaynaktır (Desmidt vd., 2015). Ancak bu materyalin, külde, yanma sonrası potasyum oksit formunda bulunduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Biyokütle materyallerinde, doğal yapıları gereği yüksek miktarda bulunan K, P, Cl, Fe, Ca ve S elementleri, buhar fazında serbest bırakılır ve sonunda kazan yüzeyinde katı kül oluşturacak şekilde yoğunlaşır. Potasyum ve diğer alkali metaller, külde bulunan silika ile reaksiyona girerek yanma sıcaklığının altında ötektikler oluşturur. Sıcak kazan yüzeylerine yapışkan ve aşındırıcı kül partikülleri şeklinde toplanır, yoğunlaşma yaparak verimliliği düşürür. Yüksek uçucu metaller ve yüksek Cl içeriğine sahip biyokütleler, HCl ile reaksiyona girerek yaklaşık 800°C erime sıcaklığında düşük erime sıcaklıklı alkali klorürler üretme potansiyeline sahiptir (Desmidt vd., 2015; Niu vd., 2016; Cheng vd., 2021). Bahsedilen elementler, bu çalışmada ele alınan materyallerin külünde yüksek miktarda bulunmaktadır. XRF sonucunda bildirilen elementler, bu elementlerin yanma sonu oksitleridir.

Çizelge 4.16. XRF analizi ile gerçekleştirilen kül emental kompozisyonu sonuçları

Sembol	Element	Konsantrasyon (%)
Ca	Kalsiyum	31
Fe	Demir	9.92
K	Potasyum	6.43
P	Fosfor	6.14
Si	Silisyum	5.11
Mg	Magnezyum	2.86
Al	Alüminyum	1.21
S	Kükürt	0.60
Mn	Mangan	0.27
Zn	Çinko	0.26
Ti	Titanyum	0.14
Sr	Stronsiyum	0.04
Ba	Baryum	0.03
Cu	Bakır	0.02
Co	Kobalt	0.01
Ni	Nikel	0.00746
Rb	Rubidyum	0.00603
Cr	Krom	0.00386
Hf	Hafniyum	0.00191
Cs	Sezyum	0.00135
V	Vanadyum	0.00082
Y	İtriyum	0.00064
Ga	Galyum	0.00058
Ge	Germanyum	0.00007
Na	Sodyum	0.015
La	Lantan	0.0030
Zr	Zirkonyum	0.00051
W	Tungsten	0.00050
Pb	Kurşun	0.00036
As	Arsenik	0.00020
Ta	Tantal	0.00010

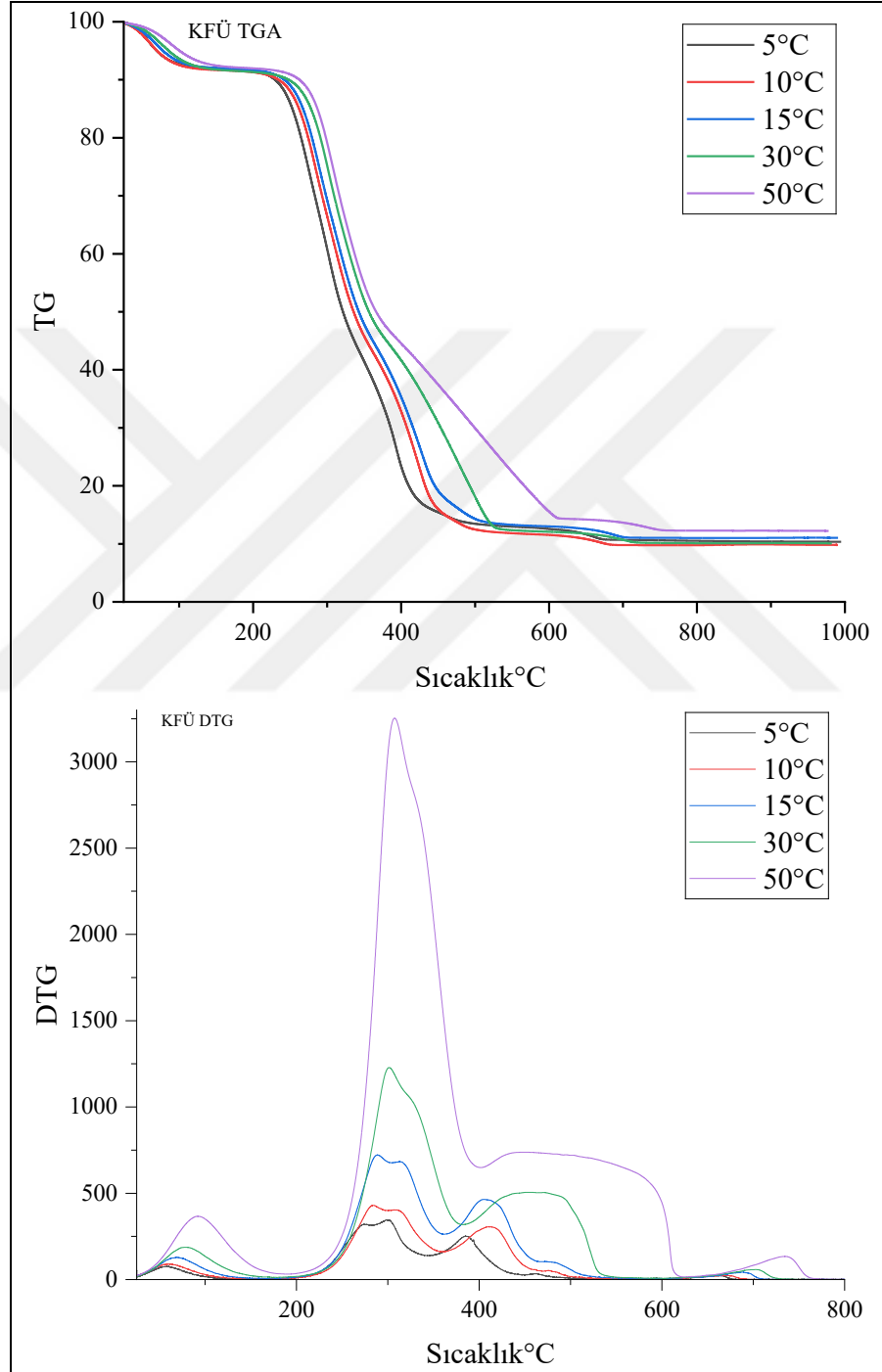
KFÜ materyalinin, kül bileşiminin, TKFÜ materyalinin kül bileşimi ile birebir aynı içeriğe sahip olması beklenmektedir. Torefaksiyon işlemi, yanma işleminden önce gerçekleştiğinden materyallerin kül içeriklerinin aynı olması doğaldır. Ayrıca, Ca elementinin yüksek miktarda bulunuyor olması, materyalin çimento katkısı olarak kullanılabilmesinin olanaklı olduğunun göstergesidir (de Resende vd., 2014; Silva vd.,

2022). Kül bileşenleri üç kategoriye ayrılmıştır: makro elementler: P, K, Ca ve S, mikro elementler: Mn, Fe, Cu ve Zn ve toksik elementler: Cr, Ni, As ve Pb (Zajac vd., 2018). Doğal biyokütlerde elementlerin ve fazların oluşumu, içeriği ve kökeni ile ilgili bazı ana ilişkiler tespit edilmiştir ve bunlar şunları içermektedir: (1) C-H (çoğunlukla otantik selüloz, hemiselüloz, lignin ve organik ekstraktifler olarak); (2) Si-Al-Fe-Na-Ti (çoğunlukla detrital silikatlar ve oksihidroksitler olarak, otantik opal hariç); (3) Ca-Mg-Mn (genellikle otantik oksalatlar ve karbonatlar olarak); ve (4) N-K-S-P-Cl (normalde otantik fosfatlar, sülfatlar, klorürler ve nitratlar olarak). Bu sistematik birliktelikler hem temel hem de uygulamalı açıdan, yani biyokütlenin yenilikçi ve sürdürülebilir işlenmesiyle bağlantılı sınıflandırmalar ve gösterge amaçları için potansiyel uygulamaları açısından önemlidir (Vassilev vd., 2013).

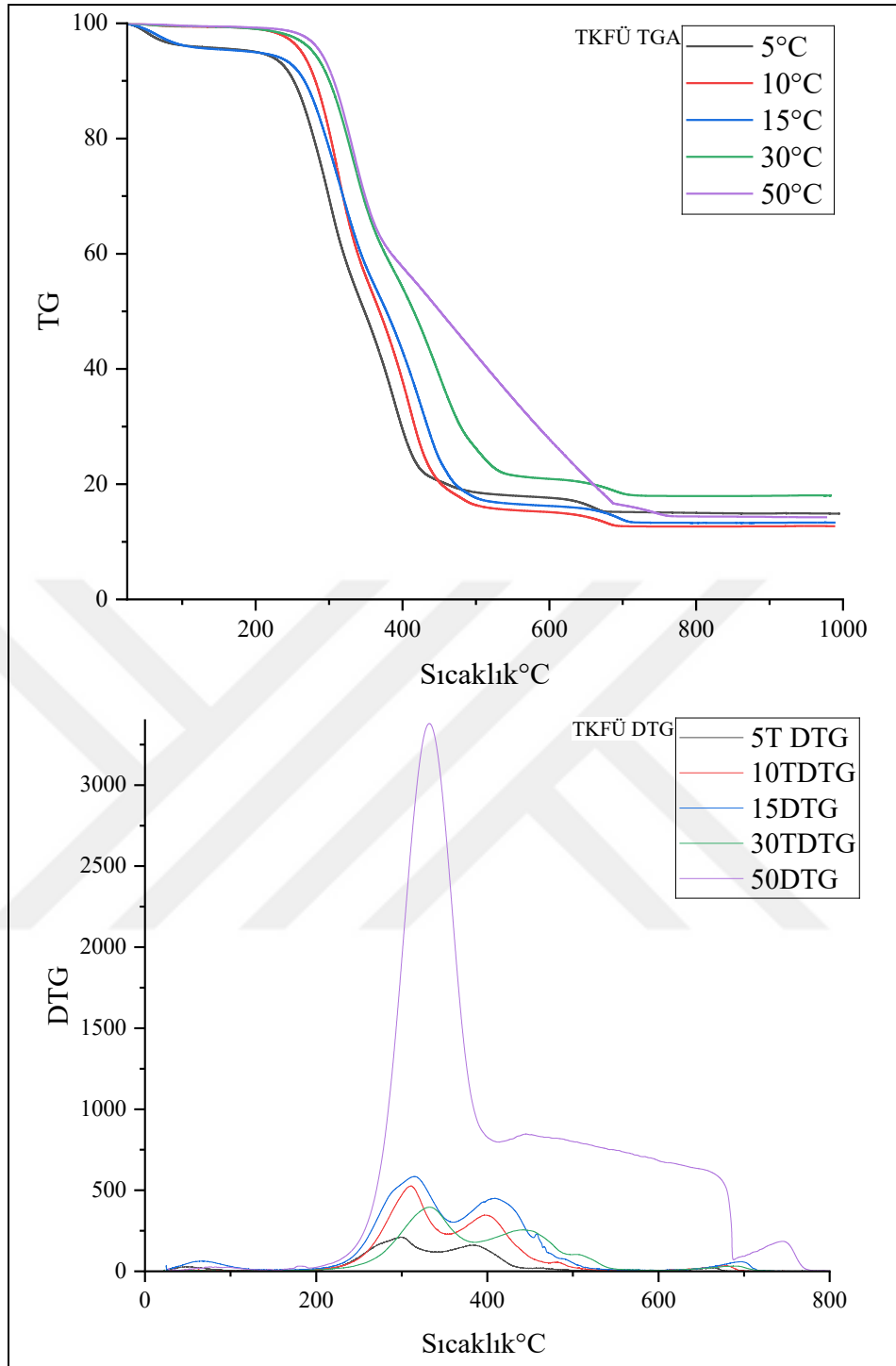
4.6. Peletlerin Termogravimetrik Olarak İncelenmesi

KFÜ ve TKFÜ yakıt peletlerinin termogravimetrik analizleri, peletlerin yakıt karakterizasyonu ve yanmaya ilişkin analizlerin gerçekleştirilmesi için 25-1000°C sıcaklık aralığında, 5°C/dk, 10°C/dk, 15°C/dk, 30°C/dk ve 50°C/dk ısıtma oranında gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik Analiz (TGA), biyokütle yakıtlarının yanma özellikleri hakkında temel karakteristikleri ile ilgili veriler sağladığından biyokütle yakıtları için temel ısıl analizlerdendir. Nemin uzaklaşması, uçucu bileşenlerin davranışları, yanma ve sabit karbon oksidasyonu dahil olmak üzere biyokütlenin tüm termal aşamalarını detaylarıyla incelenme olanakları sunmaktadır. TGA ayrıca aktivasyon enerjisi gibi kinetik parametrelerin hesaplanmasına da olanak sağlar. Biyokütle yakıt kalitesi ve potansiyel kullanımının yanı sıra, dönüşüm verimliliğini anlamak için temel bir araçtır (Jia, 2021). Biyokütlenin yakıt olarak değerlendirilmesine ilişkin potansiyel davranışlarının ve karakteristiklerinin belirlenmesinde biyokütle karakterizasyonu gereklidir. Biyokütlenin termal olarak dönüşümü için, yaklaşık analizler en önemli karakterizasyon yöntemlerinden biridir ve termogravimetrik analizler ile elde edilebilmektedir. Kısacası termogravimetrik analizler, biyoyakıt olarak değerlendirilecek materyalin nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içeriklerinin belirlenmesi ile ve yanmanın analiz edilmesi için önemlidir (García vd., 2013). Termogravimetrik analizlerden, direkt olarak elde edilen en temel parametreler, tutuşma sıcaklığı, tepe noktası ve yanmanın bittiği noktadır (Wnorowska vd., 2021). KFÜ ve TKFÜ peletlerine ait TGA ve DTG (termogravimetrik analiz ve

diferansiyel termogravimetrik analiz) grafikleri genel olarak incelendiğinde, farklı ısıtma oranlarının, yanma parametreleri üzerinde değişikliklere neden olduğu, TGA ve DTG analizlerinde farklı eğriler ve eğilimler gösterdiği, Şekil 4.11 (KFÜ) ve Şekil 4.12 (TKFÜ)'de gösterilmiştir.



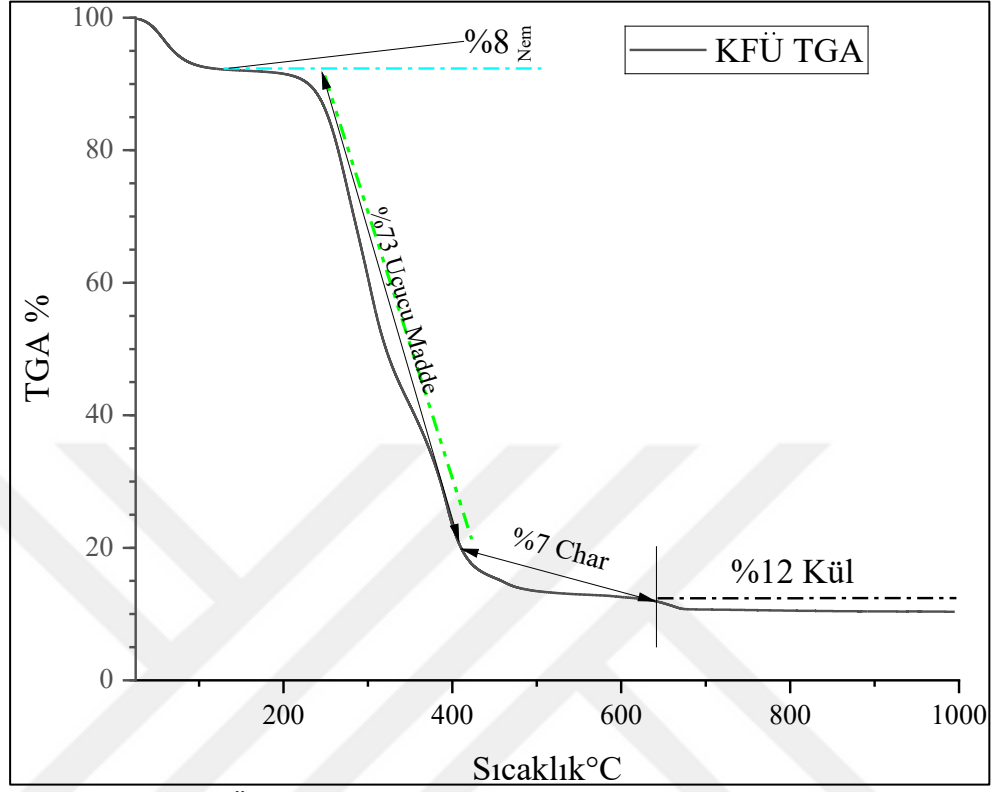
Şekil 4.11. KFÜ için TGA ve DTG grafikleri



Şekil 4.12. TKFÜ için TGA ve DTG grafikleri

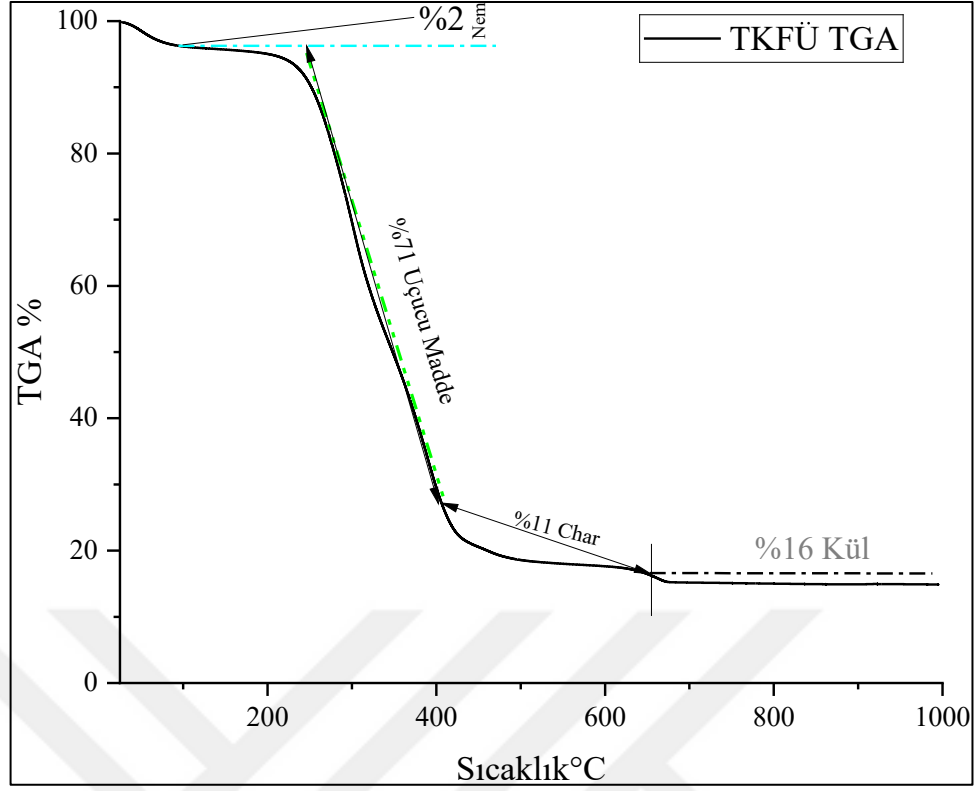
Uçucu maddeler, yakıtın çeşitli sıcaklıklarda ısıtılması sırasında buharlaşarak gaz fazına geçen bileşenlerdir. Kül, yanma işlemi sonrasında kalan inorganik, yanmadan kalan, mineral safsızlıklardır. Sabit karbon, ise nem, uçucu maddeler ve kül uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan, karbonca zengin katı materyaldir. Uçucu madde içeriği, katı yakıtın özelliklerini karakterize etmede ve özellikle yanma sistemleri ve kazan ekipmanı tasarımında kritik bir öneme sahiptir (Kok ve Özgür, 2013). Şekil 4.13

ve Şekil 4.14'te TGA verileri üzerinden gerçekleştirilen, KFÜ ve TKFÜ peletlerinin yaklaşık analizleri aşağıda sırayla sunulmuştur.



Şekil 4.13. KFÜ materyali için TGA ile gerçekleştirilen yaklaşık analiz

Kütle kaybı incelendiğinde, KFÜ materyalinin yaklaşık olarak %8 nem, %73 uçucu madde ve %12 kül içerdiği görülmektedir. Bu materyalin sabit karbon değeri Denklem (3.4)'ü kullanarak yaklaşık %7 olarak bulunmuştur.

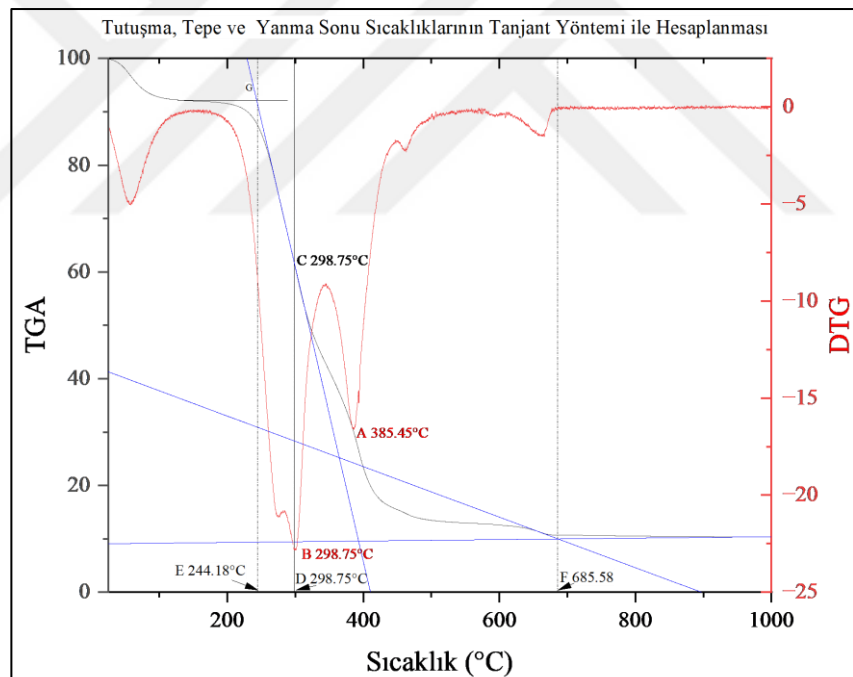


Şekil 4.14. TKFÜ materyali için TGA ile gerçekleştirilen yaklaşık analiz

TKFÜ peletleri için yaklaşık analizlerde, torefaksiyon işleminin, materyalin nem değerinde azalmaya neden olduğu, bu durumun nem absorpsiyon bölümünde tartışılan, torefaksiyonun materyalin suyunu hidrofobik bir yapıya dönüşmesini sağladığı, nemin ve uçucuların bir miktarının azalması, ayrıca 290°C'de gerçekleştirilen torefaksiyonun materyalin aromatiklerinin bir kısmını uçurmuş olabileceği ve bunun neticesinde materyalin içerdiği sabit karbon miktarını artırdığı ve göreceli kül miktarının da arttığı görülmektedir.

Tutuşma, tepe noktası, yanmanın sonu sıcaklıklarının TGA ve DTG grafiklerinden belirlenmesi için tanjant yöntemi uygulanmıştır (Li vd., 2006). Aşağıda verilen şekilde 5°C için örnek bir hesaplama üzerinden metot açıklanmış, detaylı olarak Şekil 4.15'te gösterilmiştir; DTG eğrisinde, 385.45°C ve 298.75°C'de olmak üzere iki önemli pik noktası tespit edilmiştir, sırasıyla A ve B noktaları olarak grafikte gösterilmiştir. İlk pik noktası A'dan, TGA eğrisine dik bir çizgi çekilerek, bu çizginin TGA eğrisini C noktasında (298.75°C) kestiği belirlenmiştir. Bu nokta aynı zamanda pik noktasıdır. TGA eğrisinin ilk doğrusal hareket gösterdiği noktadan, varsayımsal bir G doğrusu uzatılmıştır. C noktasından, G doğrusuna, TGA eğrisinin tanjantı çizilmiş ve G doğrusu ile kesiştiği nokta, X eksenini üzerinde işaretlenmiştir. Bu metodoloji kullanılarak,

Tutuşma sıcaklığı, materyalin yanmaya başladığı noktayı ifade eder, pik noktası ise yanmadan kaynaklı kütle kaybının en yüksek olduğu noktayı ifade ederken, yanma sonu sıcaklığı ise yanma nedenli kütle kaybının %1'in altına düştüğü noktayı, kütle kaybının doğrusal bir hal aldığı noktayı ifade eder (Su vd., 2001).



Termogravimetrik analiz (TG) ve türev termogravimetrik (DTG) eğrileri kullanılarak spesifik yanma parametreleri hesaplanmıştır. Bu yöntemle, KFÜ'nün yanmaya başladığı tutuşma sıcaklığı (T_i), yanma sırasında ağırlık kaybının en yüksek olduğu pik sıcaklığı (T_p) ve KFÜ materyalinin neredeyse tamamen yandığı yanma sonu sıcaklığı (T_f) gibi temel yanma parametreleri belirlenmiştir. Temel yanma parametrelerine ek olarak, TGA ve DTG parametrelerinin birlikte kullanılması ile, yanma endeksleri

bağlamında incelenen beş farklı indeks; Tutuşma indeksi (D_i), yanma indeksi (D_f), yanma performansı indeksi (S), yanma indeksi (H_f) ve (D_w) yanma stabilitesi parametreleri değerlendirilmiştir. Bu indeksler aşağıda verilen Denklem (4.3)-Denklem (4.7) ile hesaplanmıştır (Tang vd., 2022).

$$D_i = \frac{DTG_{max}}{t_p \cdot t_i} \quad (4.3)$$

$$D_f = \frac{DTG_{max}}{\Delta t_{1/2} \cdot t_p \cdot t_f} \quad (4.4)$$

$$S = DTG_{max} \cdot \frac{DTG_{ort}}{T_i^2 T_f} \quad (4.5)$$

$$H_f = T_p \cdot \ln\left(\frac{\Delta T_{1/2}}{DTG_{ort}}\right) \quad (4.6)$$

$$D_w = \frac{DTG_{max}}{t_i \cdot t_b} \quad (4.7)$$

Denklemlerdeki parametreler aşağıda açıklanmıştır;

DTG_{max}	: Maksimum yanma hızı, ağırlık yüzdesi/dakika;
t_p	: DTG_{max} 'a karşılık gelen zaman, dakika;
t_i	: Tutuşma zamanı, dakika;
$\Delta t_{1/2}$	: DTG/DTA_{max} 'ın 0.5 olduğu zaman aralığı, dakika;
t_f	: Yanma sonu zamanı, dakika;
DTG_{mean}	: Ortalama yanma hızı, ağırlık yüzdesi/dakika;
T_i	: Tutuşma sıcaklığı, °C;
T_f	: Yanma bitiş sıcaklığı, °C.
D_w	: Yanma stabilitesi

KFÜ ve TFÜ peletleri için, yanmaya ilişkin parametreler hesaplanmış ve Çizelge 4.17'de sunulmuştur. Çizelge 4.17 incelendiğinde, torefaksiyon işleminin, KFÜ ana materyalinin tüm yanma ile ilgili parametrelerini ortalama olarak yükselttiği görülmektedir. Çizelgedeki verilere göre, en düşük tutuşma sıcaklığı TKFÜ 5°C numunesinde 243.25°C olarak kaydedilmiştir. En yüksek tutuşma sıcaklığı ise yine TKFÜ kategorisindeki 50°C numunesinde 291.21°C ile gözlemlenmiştir. Tepe sıcaklığı değerlerine bakıldığında, en düşük değer KFÜ kategorisindeki 10°C numunesinde 284.20°C iken, en yüksek değer TKFÜ kategorisindeki 30°C

numunesinde 332.41°C olarak belirlenmiştir. Yanma sonu sıcaklığı için en düşük değer KFÜ kategorisindeki 5°C numunesinde 676.25°C, en yüksek değer ise TKFÜ kategorisindeki 50°C numunesinde 768.40°C olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.17. Peletlere ait termodinamik noktalar

Isıtma oranı (°C/dakika)	T _i (°C)	T _{pik} (°C)	T _{yanmasonu} (°C)
KFÜ			
5°C	245.24	298.85	676.25
10°C	254.28	284.20	694.44
15°C	257.83	289.00	708.00
30°C	270.32	301.42	724.63
50°C	276.05	307.32	756.80
Ortalama	260.74	296.16	712.02
TKFÜ			
5°C	243.24	298.22	678.84
10°C	267.71	311.19	704.21
15°C	259.25	314.99	715.93
30°C	286.05	332.40	729.28
50°C	291.21	332.15	768.40
Ortalama	269.49	317.79	719.33

Veriler incelendiğinde, torefaksiyon işlemi uygulanan materyallerin, tutuşma sıcaklıkları açısından torefiye edilmemiş olanlara göre genellikle daha yüksek sıcaklıklarda tutuşma eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum torefaksiyon sürecinin malzemelerin tutuşma direncini artırdığı anlamına gelebilir. Bu malzemelere ait pik sıcaklıklarındaki artış, termal bozulmanın daha yüksek sıcaklıklarda görüldüğünü ifade etmektedir. Torefiye edilmiş malzemelerde gözlenen yüksek yanma sonu sıcaklıkları, yanma sürecinin son evresine kadar malzemelerin termal olarak daha dayanıklı olduğunu ve torefaksiyon işleminin yanma süresini uzattığını göstermiştir. Yapılan TGA analizi için cihaz doğruluğu güvenilir kabul edildiğinden direkt ortalamaların yorumlanması yoluna başvurulmuştur. Çalışma sonucunda ortaya konulan, torefaksiyon işleminin, tutuşma ve yanma sonu sıcaklıklarını artırması durumu literatür ile de uyumludur (Chen vd., 2016). Ayrıca, KFÜ-TKFÜ gruplar arası

karşılaştırmaya ek olarak, aynı materyal için ısıtma oranlarında meydana gelen artışın, her bir materyalin kendi içerisinde, yanma ile ilgili parametrelerinin sıcaklıklarını ileri taşıdığı görülmektedir. Bu veriler, daha yüksek bir ısıtma oranının, biyokütlerde termal gecikmeye neden olmasıyla ilişkili olarak yanma ile ilgili parametrelerin yükselmesi ile açıklanmıştır (Ju vd., 2011; Lu ve Chen, 2015).

Özetle, torefaksiyon işlemi, KFÜ peletlerinin yanma parametrelerinde, direkt olarak değişikliğe neden olmuştur ve literatürde belirtildiği üzere yakıt karakteristiklerini göreceli olarak yükseltmiştir (Phanphanich ve Mani, 2011b; Ibrahim vd., 2013). Ancak bu bilgi, TKFÜ peletlerinin üstün yakıt peletlerine dönüştüğü anlamına gelmez. Önceki bölümlerde ve buradan sonra tartışılacak deneysel sonuçlar KFÜ ve TKFÜ peletlerinin özellikle lignoselülozik materyaller ile kıyaslandığında, düşük biyo-yakıt özelliklerini ortaya koymaktadır.

Çalışmada belirlenen endekslere ilişkin Çizelge 4.18’de, yanma parametre değerlerini içermekte olup bu parametreler arasında Tutuşma İndeksi (D_i), Burnout İndeksi (Yanma sonu sıcaklığı ile ilgili bir indeks) (D_f), Yanma İndeksi (S) ve Yanma indeksi (H_f) yanma stabilitesi D_w indeksleri yer almaktadır.

Çizelge 4.18. Peletlerin çeşitli yakıt karakteristikleri

Pelet	Isıtma oranı (°C/dak.)	$D_i \cdot 10^4$	$S \cdot 10^{-8}$	$D_f \cdot 10^{-3}$	$H_f \cdot 10^{-3}$	$D_w \cdot 10^{-5}$
KFÜ	5	14.1	4.64	0.58	14.5	2.08
	10	65	2.59	2.54	8.7	2.43
	15	227.2	2.87	8.98	5.9	3.95
	30	1211.5	2.44	51.27	3.5	6.27
	50	7381.2	3.89	345.09	2.4	15.57
TKFÜ	5	8.7	2.88	0.34	14.6	1.28
	10	77	2.77	5.19	8	2.79
	15	169.9	2.45	7.06	6.3	3.15
	30	342.3	0.76	15.69	3.9	1.90
	50	7047.2	3.76	319.87	2.6	15.11

En düşük D_i değeri 8.7 ile TKFÜ-5(°C/dak.) yakıtına aitken, en yüksek değer olan 7381.2, KFÜ-50 yakıtında gözlemlenmiştir. S için en az değer 0.76 (TKFÜ-30) iken, en yüksek değer 4.64 (KFÜ-5) olarak belirlenmiştir. D_f sütununda, 0.34 ile en az değer

yine TKFÜ-5 yakıtına aittir; buna karşın en yüksek değer 345.09 ile KFÜ-50 yakıtında kaydedilmiştir. H_f parametresinde ise en düşük değer 2.4 (KFÜ-50), en yüksek değer 14.6 (TKFÜ-5) olarak tespit edilmiştir. Son olarak, D_w sütununda minimum değer 1.28 (TKFÜ-5) ve maksimum değer 15.57 (KFÜ-50) olarak saptanmıştır. Bu bulgular, farklı yakıt türlerinin performans karakteristiklerinin kapsamlı bir analizini sağlayarak, uygun uygulama alanları için önemli bilgiler sunmaktadır. Torefaksiyon işlemi, yakıt endeksleri üzerinde etkili olmuştur.

Tutuşma İndeksi parametresi (D_i), yakıtın yanmasının termal olarak kolaylığını tanımlayan bir parametredir. D_i değeri ne kadar yüksekse, tutuşma o kadar kolay gerçekleşmektedir ve yanma süreci o kadar verimli ve istikrarlıdır. Yanma indeksi S , yanma işlemi sırasında yakıtın tutuşma, pik ve yanma sonu gibi üç ana özelliğini tanımlamaktadır. Bu indeksin değeri ne kadar yüksekse, yanma aktivitesi de o kadar yüksektir. Yanma sonu indeksi (D_f) yanma sonu sıcaklığına bağlıdır. D_f değeri ne kadar düşükse, aynı ısıtma hızında yanmayı tamamlamak için o kadar fazla zaman ve daha yüksek işlem sıcaklığı gerekmektedir. Yanma indeksi H_f , yanma sürecinin yoğunluğunu ve hızını tanımlamaktadır. H_f değeri ne kadar düşükse, yanma aktivitesi o kadar yüksektir (Wnorowska vd., 2021). D_w parametresi, tutuşma ve yanma arasında yanmanın ne kadar kararlı gerçekleştiğini öngören yanma kararlılığı endeksidir ve bu indeksin yüksek değerleri yanmanın nispeten iyi bir kararlılıkta olduğunu ifade etmektedir (Liu vd., 2018). Tutuşma İndeksi (D_i), malzemenin yanma sürecine başlama kabiliyetini belirten kritik bir parametredir. Yüksek D_i değerleri, yanmanın kolaylıkla başladığını ve sürecin verimli olduğunu göstermektedir. Hesaplanan endekslerin literatür ile karşılaştırılması için (Wnorowska vd., 2021) tarafından, gerçekleştirilen endeksleme çalışmasında yer alan, otsu biyokütle, miskantus, tahıl samanı ve taş kömürü için hesaplanan değerler Çizelge 4.19’da verilmiştir.

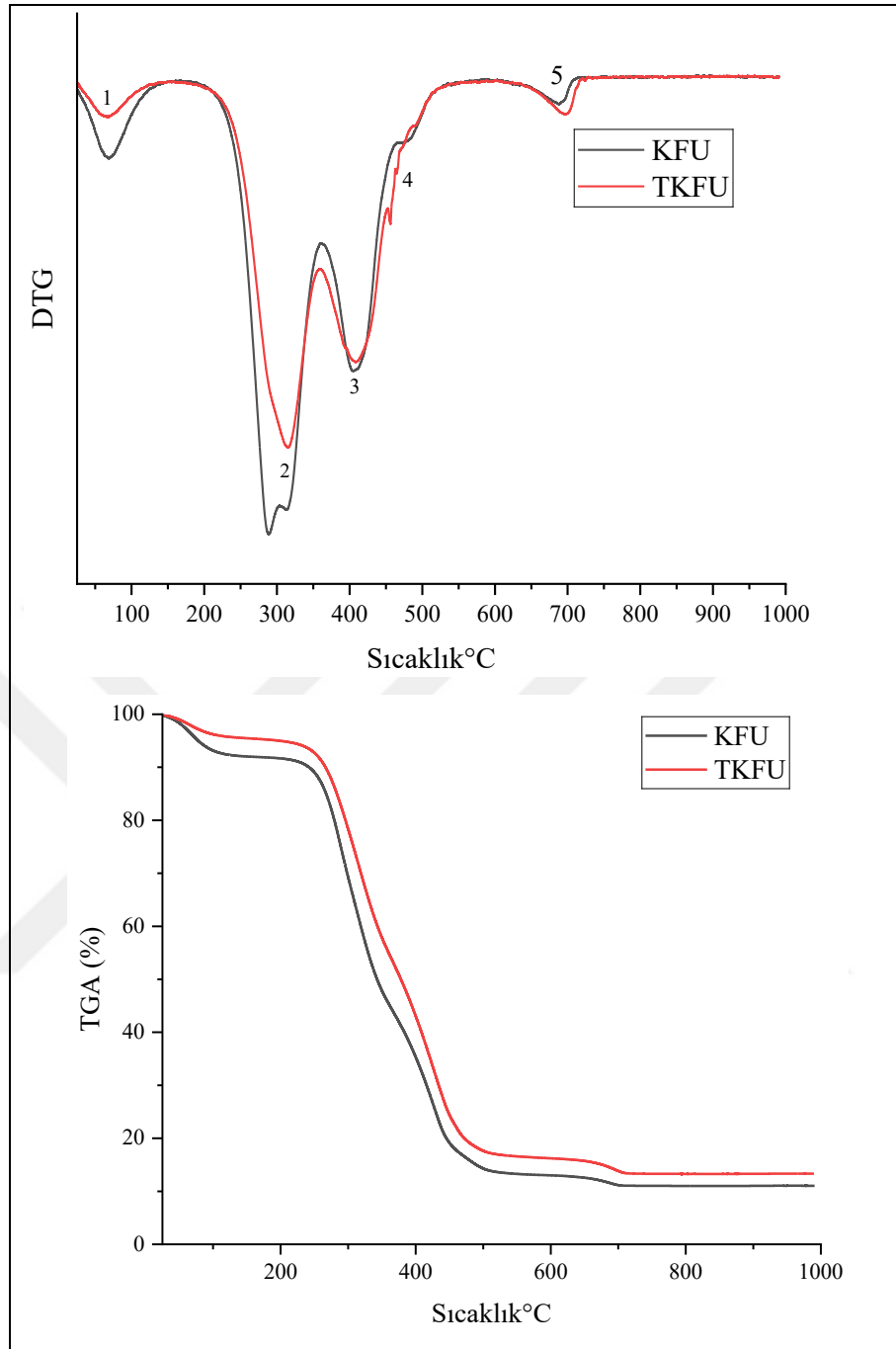
Çizelge 4.19. Literatürde çeşitli biyokütle materyallerine ait yakıt karakteristikleri

Yakıt Türü	Isıtma Oranı	$D_i \cdot 10^4$	$D_f \cdot 10^5$	$S \cdot 10^8$	$H_f \cdot 10^{-3}$
Otsu Biyokütle	5	1.1	0.8	7.8	1.4
	10	2.8	2.4	14.3	1.2
	15	4.1	4.6	20.5	1.1
	20	5.1	7.3	27.6	1.1
Miskantus	5	0.9	0.7	6.3	1.5
	10	2.6	3.2	17.5	1.3
	15	3.9	6.4	27.5	1.3
	20	5.1	9.2	35.5	1.2
Tahıl Samanı	5	1.0	0.8	6.8	1.4
	10	2.6	3.3	17.7	1.2
	15	3.8	6.4	27.0	1.2
	20	4.9	9.6	36.1	1.1
Taş Kömürü	5	0.8	0.3	1.8	2.4
	10	1.5	0.9	3.4	2.1
	15	2.7	1.6	4.6	2.1
	20	3.5	2.0	4.1	2.1

Çizelge 4.19’da materyallerin kıyaslanması ile genel olarak anlaşılabacağı üzere, KFÜ ve TKFÜ peletleri, peletlenmemiş haldeki taş kömürü ve diğer lignoselülozik materyallerle kıyaslandığında, daha yüksek bir D_i endeksine sahiptir ve bu durum daha kolay bir tutuşmayı ifade etmektedir. Tüm materyaller için, ısıtma oranı, tutuşma indeksini artırmakta ve tutuşmayı kolaylaştırmaktadır. S değerleri ele alındığında, KFÜ ve TKFÜ peletlerinin, taş kömürü ve lignoselülozik biyokütleden daha düşük yanma özelliklerine sahip olduğu söylenebilir. H_f endeksinin düşük olması, yoğun yanma aktivitesinin göstergesidir ve TKFÜ ve KFÜ peletleri Çizelge 4.19’daki materyallere göre daha düşük seviye yanma özelliklerine sahiptir. Biyokütlenin, yapısında ana bileşenler olarak, hemiselüloz, selüloz ve lignin bulunmaktadır (Di Blasi vd., 1999). Biyokütle materyallerinin termal olarak ayrışmasının, nemin uzaklaşması, hemiselülozun parçalanması, selülozun ayrışması ve ligninin uzun sıcaklık değerleri arasında düşük oranlarda ayrışması gibi aşamaları bulunmaktadır (Raveendran vd., 1996).

KFÜ ve TKFÜ peletlerinin yanmalarının karşılaştırmalı olarak incelenmesi için, 15°C/dk ısıtma oranından elde edilen Şekil 4.16’da sunulmuş olan DTG ve TGA eğrileri incelendiğinde, KFÜ peletlerinin, nem kaybına bağlı olarak 1. pik noktasında,

daha fazla kütleye kaybettiği görülmektedir. Torefaksiyon işlemi nemin uzaklaştırılmasıyla TKFÜ peletlerinde daha düşük bir nem miktarına neden olmuştur ve bu bölgede kütle kaybı daha azdır. 2. Pik noktası incelendiğinde, KFÜ peletinin daha fazla miktarda ve kararsız bir eğri ile kütle kaybettiği, görülmektedir. Bu aşamadaki kütle kaybının, hemiselüloz yapılarıyla ilişkili olduğu, selüloz ve hemiselülozun 300-400°C sıcaklıklar arasında bozunduğu, ayrıca hemiselülozun termal olarak oldukça kararsız bir davranış gösterdiği bilinmektedir (Burhenne vd., 2013). Materyalin torefaksiyon ile ısı işleme tabi tutulması, 2 numaralı pik için TKFÜ materyali için daha az kütle kaybı ve daha kararlı bir eğriye neden olmuştur. 3 ve 4 numaralı pik incelendiğinde, selüloz yapılarının, lignin ile birlikte bozunmaya başladığı, ligninin, 150 ve 900°C aralığında kararlı olarak termal ayrışma gösteren kararlı bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir (Di Blasi, 2008). Ayrıca, materyallerin içerisinde, çeşitli miktarlarda ekstraktif maddeler, kloridler, karbonatlar, inorganik tuzlar, silisyum içeren yapılar, çeşitli metaller olduğu bilinmektedir ve bu yapıların, 5. Pik ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. DTG ve TG eğrileri incelendiğinde, genel olarak, torefaksiyon, daha kararlı eğrilere ve daha homojen yanma profillere yol açmıştır. TKFÜ eğrilerinde KFÜ ile kıyaslandığında, sapmalar daha az görülmektedir. TKFÜ eğrileri daha düzenli ve kararlıdır.



Şekil 4.16. KFÜ ve TKFÜ materyalinin DTG ve TGA analizleri

Protein, karbonhidrat ve lipid için ayrışma sıcaklık aralıklarının sırasıyla 150-255°C, 150-300°C ve 210-500°C olduğu bildirilmiştir (Li vd., 2021). Lignin, selüloz ve hemiselüloz gibi biyokütle bileşenleri, biyokütle materyalinin termal ayrışmasının belirleyici ana unsurlarındandır. Lignin, selüloz ve hemiselülozun deneysel olarak belirlenmesi oldukça uğraştırıcı ve pahalı deneyler içeren bir dizi deney örüntüsüdür (Díez vd., 2020). Biyokütlenin termokimyasal ayrışma süreci, 220°C'nin altında nem ile ilgili reaksiyonlar, 220-315°C aralığında çoğunlukla hemiselülozun ayrışması; 315-

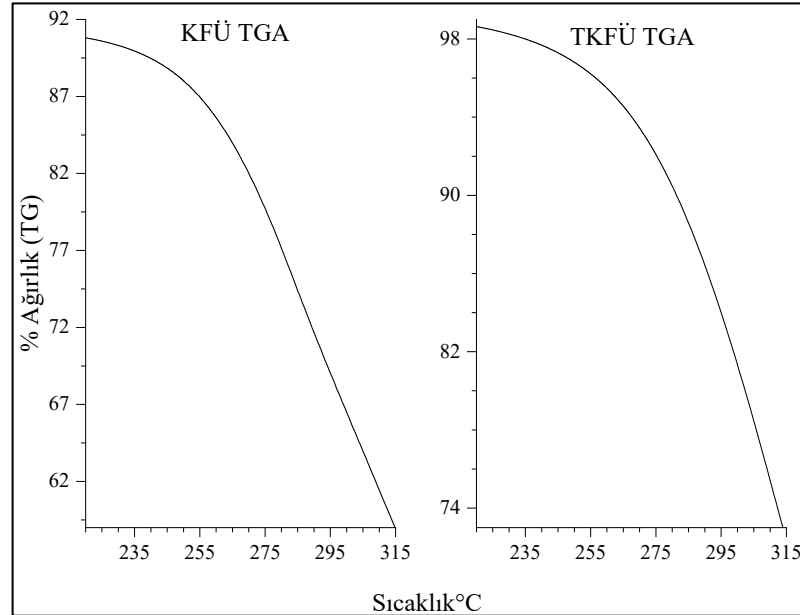
400°C, selüloz'un ayrışması ve 400°C'nin üzerinde, ligninin ayrışması olarak ifade edilebilir. TGA verilerinden, lignoselülozik materyalin lignin, selüloz ve hemiselülozun hesaplanması için, yüksek bir doğruluğa sahip regresyon denklemleri, aşağıdaki Çizelge 4.20'de sunulmuştur (Yang vd., 2005).

Çizelge 4.20. Hemiselüloz, selüloz ve lignin için literatür regresyon değerleri

Bileşen	Formül	R ²
Hemiselüloz	$0.671562 + 1.4608a_1 - 0.7387a_2 - 1.0917a_3$	0.9954
Selüloz	$1.066404 - 1.3365a_1 + 0.1488a_2 - 1.3609a_3$	0.9927
Lignin	$-0.737966 - 0.1242a_1 + 0.5899a_2 + 2.4526a_3$	0.9901

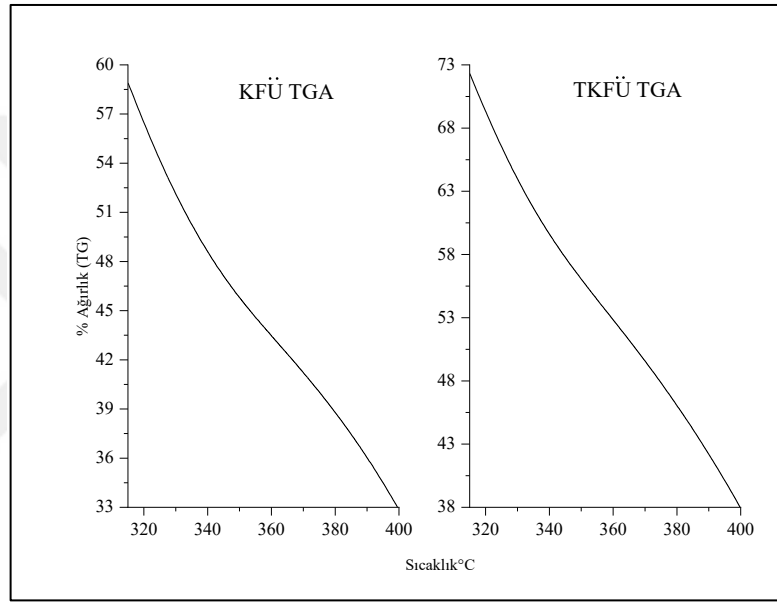
Verilen çizelgede, a₁, a₂, a₃ değerleri, sırasıyla, 220-315°C, 315-400°C ve 400°C üzerindeki ağırlık değişimleridir.

Materyallerin bileşenlerinin hesaplanması için 15°C ısıtma oranındaki TGA verileri bahsedilen aralıklarda incelenmiştir. Öncelikle materyallerin, a₁ değerlerinin belirlenmesi amacıyla 220-315°C aralığında, Şekil 4.16'da verilen kütle değişimleri incelenmiş ve a₁ değerleri KFÜ ve TKFÜ için hesaplanmıştır.



Şekil 4.17. KFÜ ve TKFÜ için a₁ değerinin hesaplanması

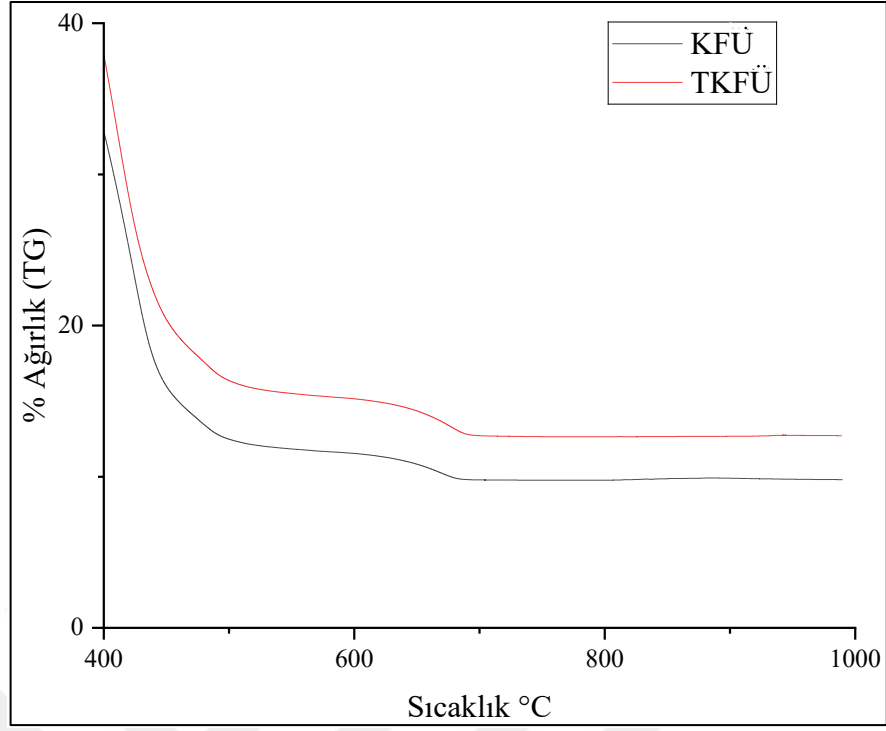
Torefaksiyon işlemi uygulanan materyal, zaten belirtilen aralığı kapsar şekilde ısıtılma işlemi tabi tutulduğundan KFÜ ve TKFÜ peletleri arasında, belirtilen 220-315°C aralığında, farklı miktarlarda kütle kaybı olduğu görülmektedir. KFÜ'nün kütlelerinden meydana gelen kayıp %31.91 olarak gerçekleşirken, TKFÜ için bu rakam %26.31 olarak gerçekleşmiştir ve daha düşüktür. Bu durum, hemiselülozun torefaksiyon ile parçalanması ile açıklanabilir. 315-400°C derece aralığında gerçekleşen değişimin hesaplanması için KFÜ ve TKFÜ materyallerinin belirtilen sıcaklık değerleri arasında kütlelerindeki değişim incelenmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. KFÜ ve TKFÜ için a2 değerinin hesaplanması

315-400°C aralığında, KFÜ materyalinden meydana gelen kütle kaybının %26.05 olarak gerçekleştiği, aynı aralıkta TKFÜ materyalinin, kütlelerinin yüzde %34.05 oranında kaybolduğu görülmektedir. Tutuşma sıcaklığının üzerinde meydana gelen bu reaksiyonlarda, TKFÜ materyalinin nispeten daha yüksek miktarda kütle kaybına sahip olması, önceden ısıtılma işlemi görmesi nedeni ile, hemiselülozun kolayca değişen kararsız yapısının düşük sıcaklıklarda bile kolayca bozunması (Yang vd., 2007) nedeni ile, torefaksiyon işleminde bozulan yapıların kolayca yanması olarak açıklanabilir.

Aynı nedenlerden >400°C sıcaklığında da farklı kütle kayıpları meydana gelmiş, KFÜ için bu miktar %23.04 olarak gerçekleşirken, bu miktar TKFÜ için %25.21 olarak hesaplanmıştır ve Şekil 4.19'da sunulmuştur.



Şekil 4.19. KFÜ ve TKFÜ için a3 değerinin hesaplanması

Uygulanan tahmin regresyonu sonucu Çizelge 4.21’deki değerlere ulaşılmıştır. Ancak, mevcut atıklar için bu modelin doğru bir tahmin yapamadığı görülmüştür. Bunun nedeni olarak, KFÜ ve TKFÜ materyalinin içinde yüksek miktarda ekstraktif madde ve metaller bulunması ile, ICP-OES bölümünde tartışılan elementlerin varlığı, KFÜ materyalinin lignoselülozik bir bileşimde olmaması ve lignoselülozik materyale göre daha karışık ve düzensiz bir yapıda olması sebep olarak gösterilebilir.

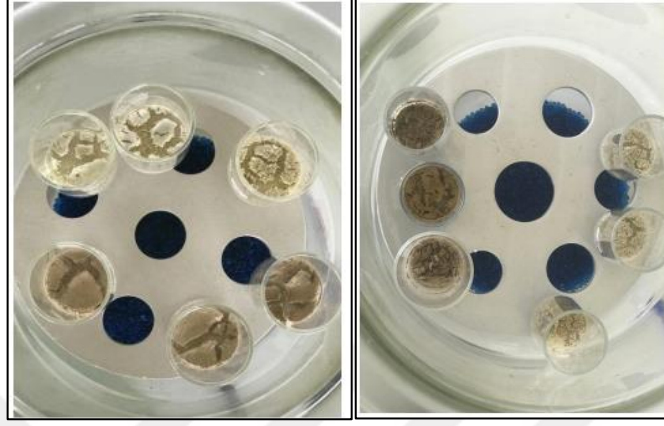
Çizelge 4.21. KFÜ materyalinin regresyon denkleminde belirlenen hemiselüloz selüloz ve lignin değerleri

Bileşen	KFÜ	TKFÜ
Hemiselüloz	0.69	0.52
Selüloz	0.36	0.42
Lignin	-0.05	0.05

KFÜ materyalinin bileşenleri laboratuvar yöntemleriyle modelin doğruluğunun test edilmesi için belirlenmiş ve aşağıdaki gibi sunulmuştur.

Çizelge 4.22. KFÜ materyaline ait hemiselüloz, selüloz ve lignin miktarı

Hemiselüloz (%)	58.36	± 1.57
Selüloz (%)	33.20	± 5.23
Lignin (%)	24.43	± 1.39



Şekil 4.20. KFÜ materyalinin hemiselüloz, selüloz ve lignin analizi

Düşük lignin içeriği ile yüksek selüloz içeriği, selülozun bozunma davranımını etkiler ve bu durum, liflerin karbonlaşmasına ve eksik yanmalarına neden olur. Bu durum, yanma sırasında, bu liflerin açığa çıkarabileceği ısıyı sınırlar (Dorez vd., 2014).

4.6.1. Peletlerin reaksiyon kinetiklerinin incelenmesi

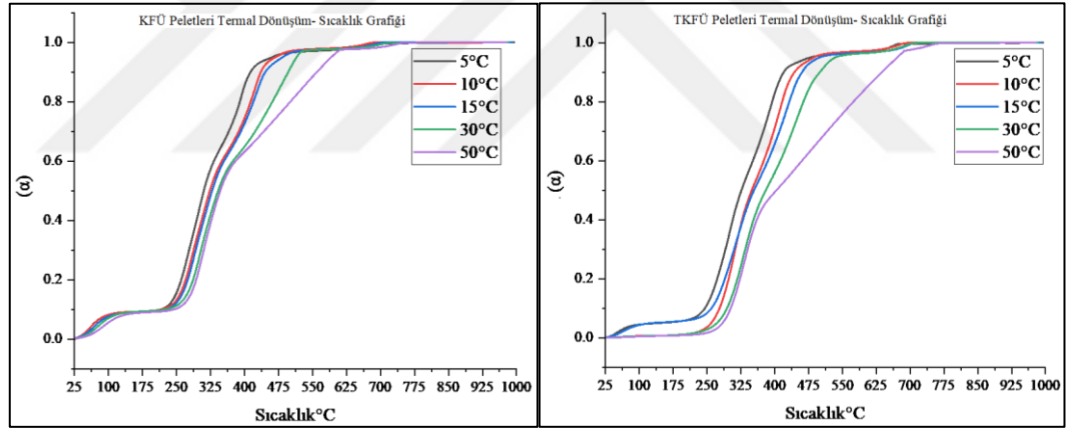
Peletlerin (KFÜ ve TKFÜ) termal bozunmanın, sıcaklığa bağlı oranının belirlenmesi için, Alfa (α) değeri Denklem (4.8)'de hesaplanmıştır. α değeri, 5°C/dk, 10°C/dk, 15°C/dk, 30°C/dk ve 50°C/dk ısıtma oranları için ayrı ayrı hesaplanmıştır (Mehrabian vd., 2012).

$$\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_f) \quad (4.8)$$

m_0 değeri, reaksiyondan önce, başlangıçtaki kütle miktarını gösterirken, m_t değeri herhangi seçilen zamandaki kütleyi simgeler, m_f ise son kütlenin miktarıdır (Yurdakul, 2016).

KFÜ ve TKFÜ materyallerinin farklı ısıtma oranlarında, farklı α değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Materyaller arasında ısıtma oranı arttıkça genel olarak

materyallerin termal dengeye ulaşması ve termal bozunması gecikebilmektedir. İlk başlangıçta, tüm eğrilerin benzer bir davranış sergilediği görülse de ilerleyen aşamalarda, özellikle tutuşma noktasından sonra, materyallerin farklı davranışlar sergilediği görülmektedir. Isıtma oranı yüksek olan eğrilerin daha yüksek sıcaklıkta termal bozunmaya uğradığını, bu da materyalin yavaş ısıtma durumunda daha düşük sıcaklıklarda bozulduğunu göstermektedir. Bunun sebebi, yavaş ısıtıldığında materyalin bozunmaya başlamak için yeterli zamanı ve enerjiyi absorbe edecek fırsatı bulması ve böylece bozunma reaksiyonlarının daha düşük sıcaklıklarda başlamasıdır (Comesaña vd., 2012). Eğrilerin üst kısımlarına bakıldığında, tüm eğrilerin yine benzer bir davranış sergilediğini ve belirli bir sıcaklıkta düzlük oluşturduğu görülmektedir. Bu düzlük, materyalin tamamen bozulduğunu ve artık sıcaklık artışının alfa değerinde bir değişime yol açmadığını göstermektedir. α oranı TKFÜ ve KFÜ materyalleri için yaklaşık olarak ortalama 0.89 ve 0.84 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.21).



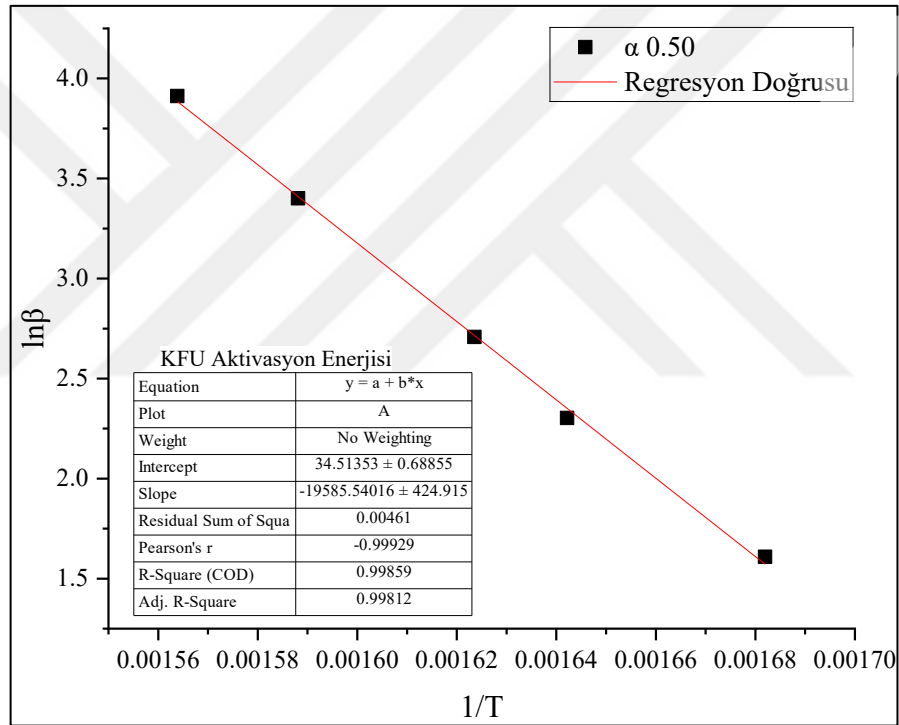
Şekil 4.21. Farklı ısıtma oranlarında KFÜ ve TKFÜ için α

Ozawa-Flynn-Wall metodu kullanılarak, farklı ısıtma oranlarında çizilen çoklu termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTG) eğrileri analiz edilerek biyokütle örneklerinin aktivasyon enerji değerleri belirlenir. Bu eğriler, ısıtma oranı arttıkça daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Aktivasyon enerjisini belirlemek için, aynı dönüşüm seviyelerinde ölçülen sıcaklıklara karşılık gelen $\log(\beta)$ ile $1/T$ 'nin grafiği kullanılır. Kullanılan β değeri $^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ cinsinden ısıtma oranını, T ise aynı dönüşüm seviyesindeki sıcaklığı Kelvin cinsinden ($\text{Kelvin} = ^{\circ}\text{C} + 273$) ifade eder. Eğimin hesaplanmasıyla elde edilen aktivasyon enerjisi, E , joule/mol cinsinden ifade edilir ve bu hesaplama ideal gaz sabiti R , $8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ değeri kullanılarak yapılır. Bu

yöntem, biyokütlenin farklı termal koşullar altındaki termal bozunma davranışlarına dair kritik içgörüler sağlayarak enerji eşik değerlerinin kesin bir şekilde belirlenmesine olanak tanır. Ozawa-Flynn-Wall metodu için kullanılan Denklem (4.9) aşağıda verilmiştir (Madhava vd., 2001).

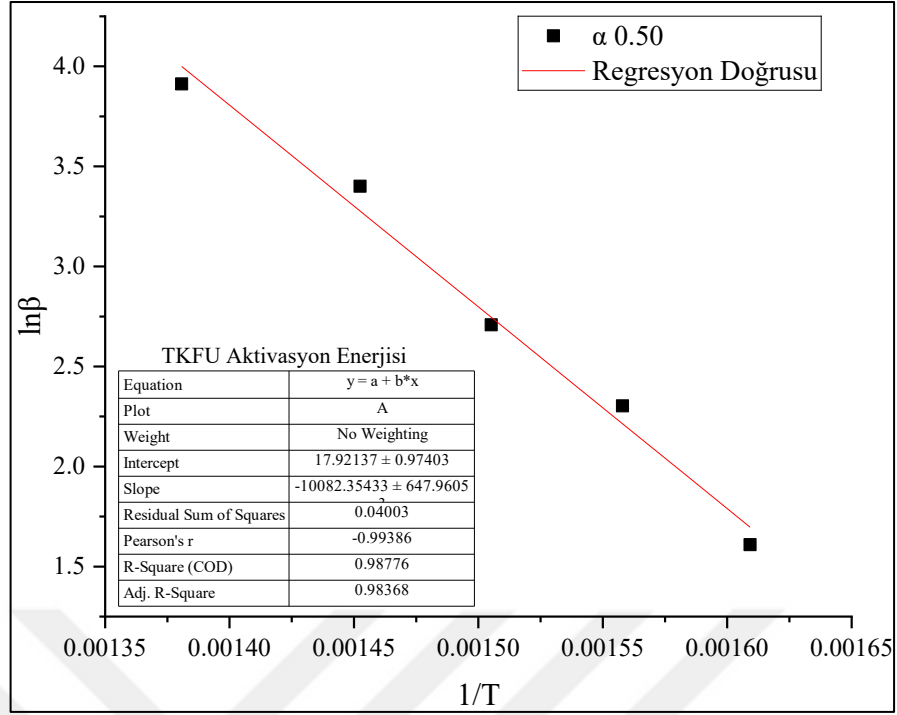
$$\frac{d(\log \beta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 0.4565 * \left(\frac{E}{R}\right) \quad (4.9)$$

KFÜ ve TKFÜ peletleri için, aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te verilmiştir.



Şekil 4.22. KFÜ peletleri için aktivasyon enerjisinin hesaplanması

Alfa dönüşüm oranı 0.50 için KFÜ peletlerine ait aktivasyon enerjisi, $E_a \approx 162.83$ J/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.23. TKFÜ için aktivasyon enerjisinin hesaplanması

TKFÜ peletlerine ait aktivasyon enerjileri hesaplandığında, $E_a \approx 83.82$ J/mol olarak gerçekleşmiştir. Torefaksiyon, KFÜ peletlerinin tüm termodinamik özelliklerini artırıcı yönde etkide bulunmuştur (yakıt karakteristiklerinin optimum düzeyde iyileştiği çıkarımı yapılmamalıdır) (Lu vd., 2022). Aktivasyon enerjisinin torefaksiyon işlemi ile azalması, biyokütlenin torefaksiyon esnasında uzaklaşan nem miktarı ve parçalanmış organik yapıları nedeniyle kolay bir ayrışma gösterdiğinden, torefaksiyonun aktivasyon enerjisi üzerinde azalma meydana getirmesi literatürde daha önce bildirilmiştir (Ma vd., 2022; Lu vd., 2024).

4.7. Peletlerin Akışkan Yataklı Kazanda Yakılması ile Ortalama Emisyon Değerleri

KFÜ ve TKFÜ peletleri için gerçekleştirilen yakma deneylerinde, KFÜ ve TKFÜ materyallerine ait emisyon değerleri aşağıda Çizelge 4.23'te sunulmuştur. KFÜ ve TKFÜ peletleri dolaşımli akışkan yatakta yanması sonucunda ortalama sırasıyla, 1617.77 ppm ve 1579.49 CO emisyonu gerçekleştirmiştir. Benzer bir şekilde, NO Her iki pelet NO açısından karşılaştırıldığında, TKFÜ, KFÜ'ye göre belirgin şekilde daha yüksek emisyon değerlerine sahip olmuştur. NO₂ için de benzer bir durum söz konusudur; TKFÜ 0.413 ppm ile KFÜ'nün 0.253 ppm'lik ortalama değerinden daha

yüksektir. Her iki peletin NO ve CO emisyonlarını mg/m^3 cinsinden karşılaştırıldığında ise TKFÜ'nün, KFÜ'ye göre daha düşük emisyon değerleri sergilediği tespit edilmiştir. Özellikle KFÜ peleti için CO (mg/m^3) emisyonunun ortalaması 1993.36 mg/m^3 iken, TKFÜ için bu değer 1441.54 mg/m^3 olarak tespit edilmiştir. SO₂ emisyonu hem ppm hem de mg/m^3 cinsinden her iki pelet için karşılaştırıldığında, TKFÜ, KFÜ'ye göre daha düşük emisyon değerleri göstermiştir. Özellikle SO₂ (mg/m^3) için KFÜ 44.90 mg/m^3 iken, TKFÜ yalnızca 1.86 mg/m^3 değerindedir.

H₂ emisyonu her iki pelet için karşılaştırıldığında ise KFÜ ve TKFÜ için 183.80 ppm ve 129.14 ppm olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.23. KFÜ ve TKFÜ materyali için emisyon değerleri

Parametre	Materyal	Ortalama	Standart Sapma	Standart Hataya Ait Ortalama
CO (ppm)	KFÜ	1617.77	1812.68	47.00
	TKFÜ	1579.49	1037.33	46.62
NO	KFÜ	176.52	74.76	1.93
	TKFÜ	243.44	101.18	4.54
NO (mg/m^3)	KFÜ	253.98	120.58	3.15
	TKFÜ	256.39	102.25	4.59
NO ₂ (ppm)	KFÜ	0.25	0.26	0.00
	TKFÜ	0.41	0.29	0.01
SO ₂ (mg/m^3)	KFÜ	44.90	321.88	8.41
	TKFÜ	1.86	14.07	0.63
CO (mg/m^3)	KFÜ	1993.36	1690.29	44.16
	TKFÜ	1441.54	527.29	23.70
SO ₂ (ppm)	KFÜ	13.62	67.30	1.74
	TKFÜ	0.74	5.18	0.23
H ₂ (ppm)	KFÜ	183.80	434.99	11.28
	TKFÜ	129.14	225.19	10.12

Çizelge 4.24'te materyallerin emisyon değerlerinin istatistiksel olarak karşılaştırılması verilmiştir. Bu çizelgede, farklı emisyon konsantrasyonları arasında iki grup arasındaki istatistiksel anlamlılık görülmektedir. NO (ppm), NO₂ (ppm), SO₂, (mg/m^3), CO (mg/m^3), SO₂ (ppm) ve H₂ (ppm) için yapılan t-testleri, her iki grup arasında emisyonların konsantrasyonları açısından anlamlı farklar olduğunu görülmektedir. Bu sonuçlar, gruplar arasındaki farkların rastgele olmadığını, istatistiksel olarak önemli olduğunu belirtmektedir. Hem eşit varyanslar altında hem de eşit olmayan varyanslar

altında yapılan analizler, bu kirleticilerin konsantrasyonlarında gruplar arasında istatistiksel olarak önemli farklar bulunduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.24. KFÜ ve TKFÜ materyali için emisyon değerleri istatistiksel analizleri

Emisyon	t-Testi p-değeri (Eşit Varyans)	t-Testi p-değeri (Eşit Olmayan Varyans)
NO (ppm)	<0.001	<0.001
NO ₂ (ppm)	<0.001	<0.001
SO ₂ (mg/m ³)	0.003	<0.001
CO (mg/m ³)	<0.001	<0.001
SO ₂ (ppm)	<0.001	<0.001
H ₂ (ppm)	0.007	<0.001

Çizelge 4.25'te materyallerin emisyonlarındaki değişime ilişkin farklar görülmektedir.

Çizelge 4.25. KFÜ ve TKFÜ peletlerin yanması sonucunda oluşan emisyonlarındaki değişime ilişkin farklar

Parametre	KFÜ-TKFÜ Değişim	KFÜ-TKFÜ Miktarı
CO (ppm)	Azalma	1617.77→1579.49
NO (ppm)	Artış	176.52→243.44
NO (mg/m ³)	Artış	253.981→256.397
NO ₂ (ppm)	Artış	0.253→0.413
SO ₂ (mg/m ³)	Azalma	44.90 →1.86
CO (mg/m ³)	Azalma	1993.36→441.54
SO ₂ (ppm)	Azalma	13.62→0.74
H ₂ (mg/m ³)	Azalma	183.80→129.14

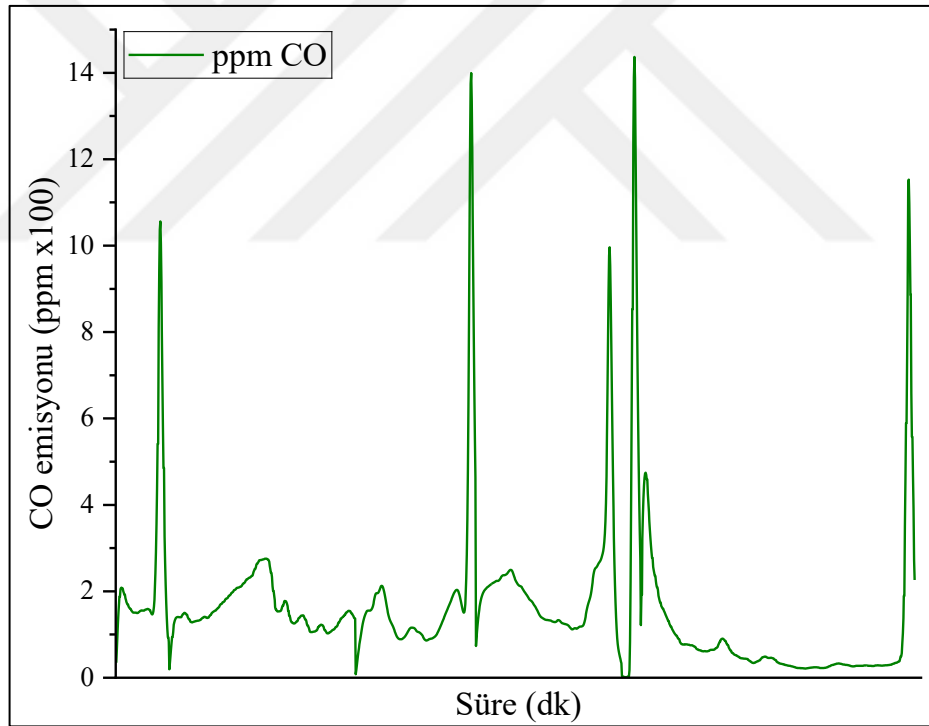
Emisyonlarda meydana gelen değişimler detaylı incelendiğinde, CO emisyonu eksik yanmanın bir ürünü olduğundan, torefaksiyon işlemi uygulanan peletlerin daha iyi bir yanma davranışı sergilemesi ve CO emisyonlarının azalması söz konusudur, TKFÜ materyalinde, NO emisyonlarında meydana gelen artış, N elementinin torefaksiyonla göreceli olarak miktarının artması (diğer elementlerin miktarının azalması) ile açıklanabilir, SO₂ emisyonundaki azalma, 290°C'de uygulanan torefaksiyonun methionin ve sistein gibi S içeren yapıların bozunması ile ilişkilidir (McNamee vd., 2016).

Türkiye için, Resmi Gazetede yayınlanan emisyon sınır değerleri, biyokütle yakıtları için belirlenen sınır değerlerin aşılmamış olduğu görülmüştür (Çizelge 4.26) (Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü, 2010).

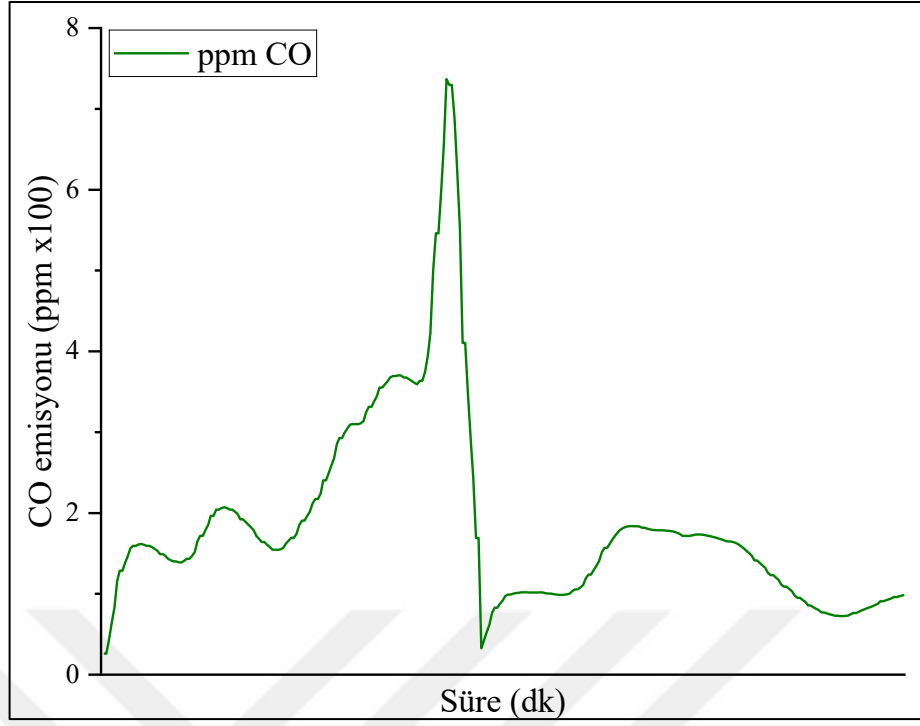
Çizelge 4.26. Büyük yakma tesisleri yönetmeliği

Yakıt Türü	Yakıt Isıl Gücü	Toz	SO ₂	NO ₂ (NO ve NO ₂)	CO
Biyokütle	50 MW ≤ Yakıt ısıl gücü <100 MW	30	200	400	200
Biyokütle	100 MW ≤ Yakıt ısıl gücü <300 MW	30	200	300	200
Biyokütle	Yakıt ısıl gücü ≥ 300 MW	30	200	200	200

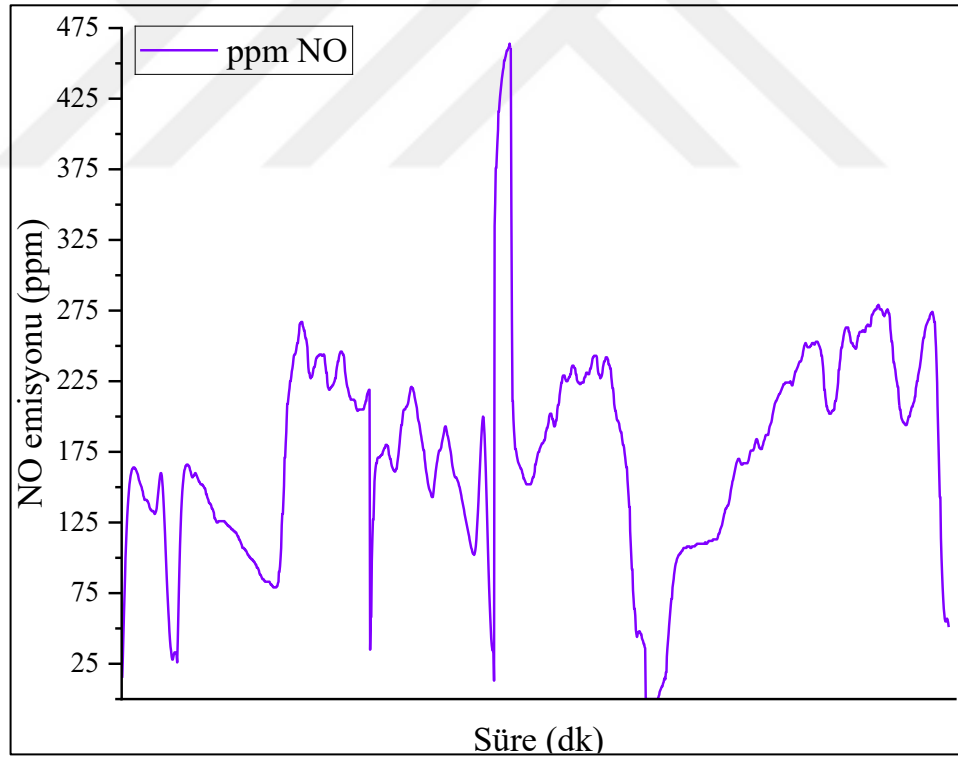
Her iki pelet için, CO, NO, SO₂ ve NO₂ emisyonlarının zamanın fonksiyonu olarak değişimi Şekil 4.24-Şekil 4.31’de verilmiştir.



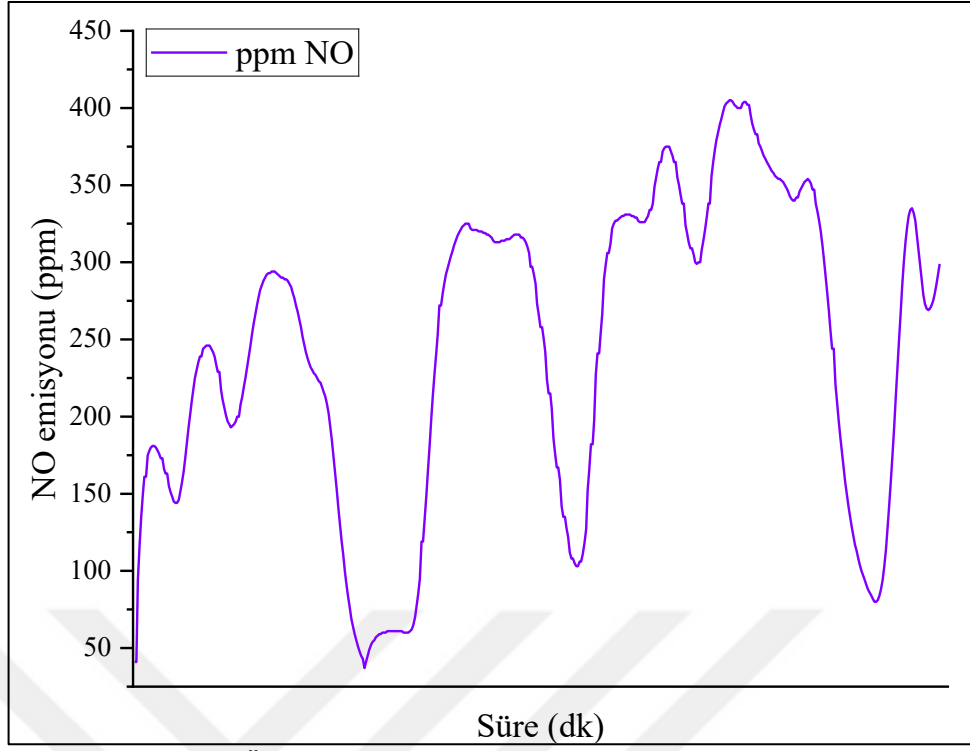
Şekil 4.24. KFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen CO emisyonları



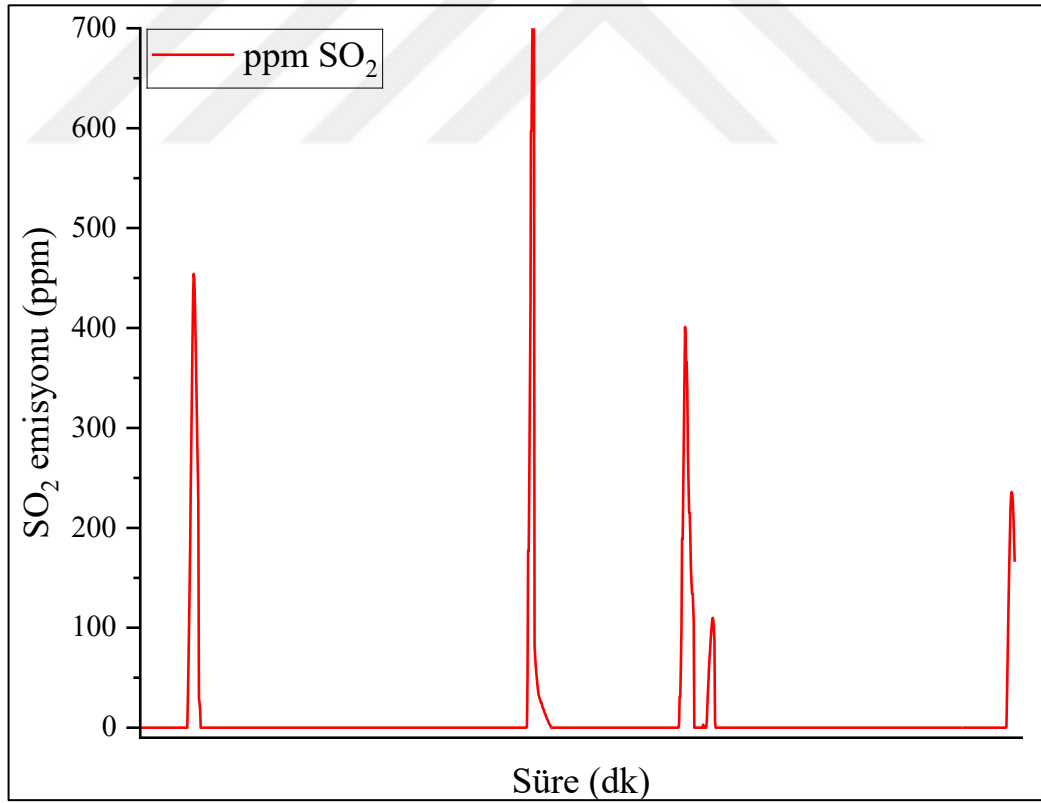
Şekil 4.25. TKFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen CO emisyonları



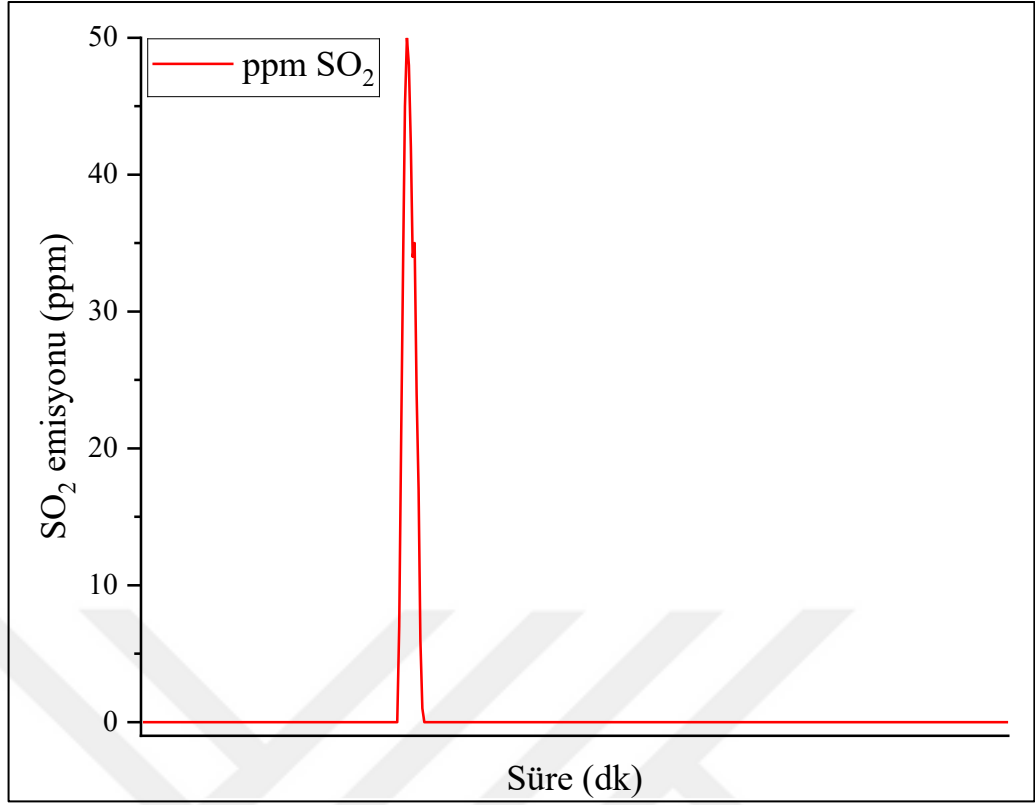
Şekil 4.26. KFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen NO emisyonları



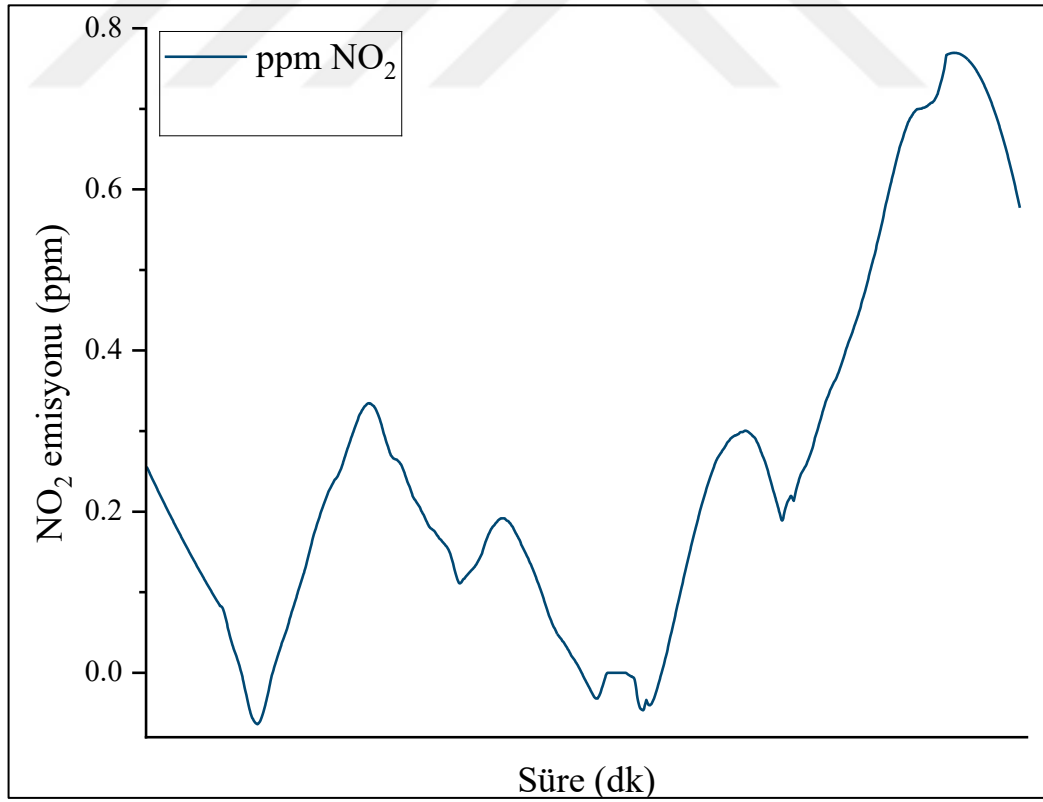
Şekil 4.27. TKFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen NO emisyonları



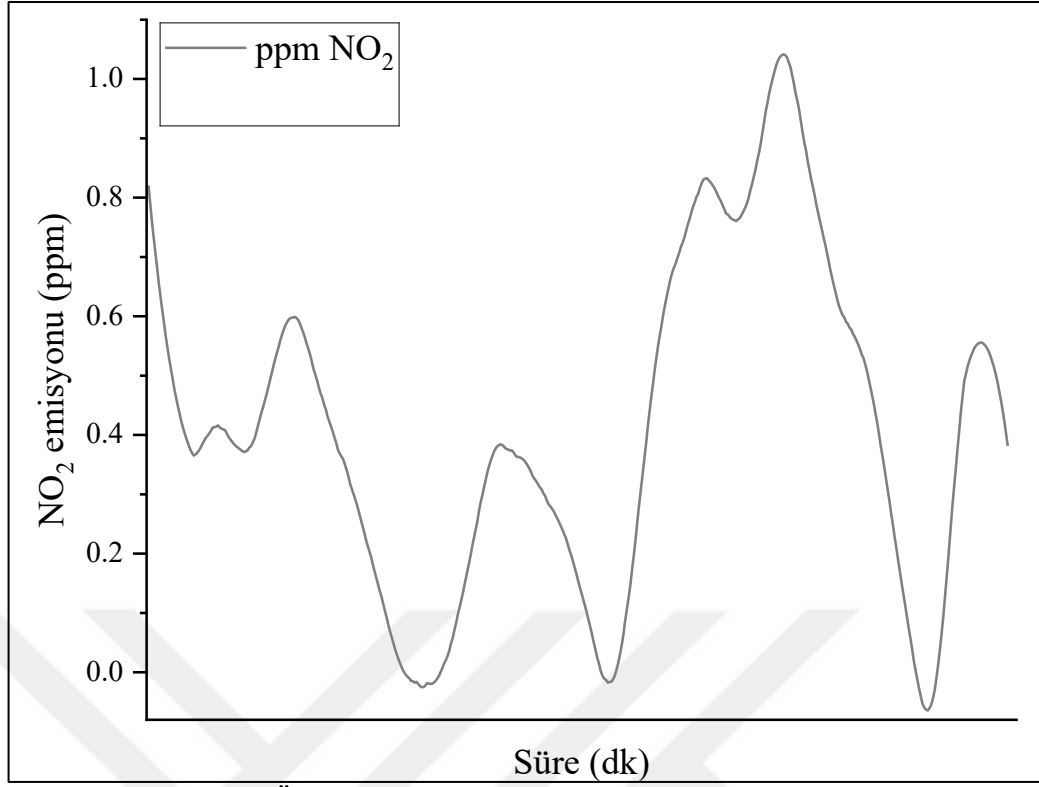
Şekil 4.28. KFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen SO₂ emisyonları



Şekil 4.29. TKFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen SO₂ emisyonları



Şekil 4.30. KFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen NO₂ emisyonları CO, NO, SO₂, NO₂

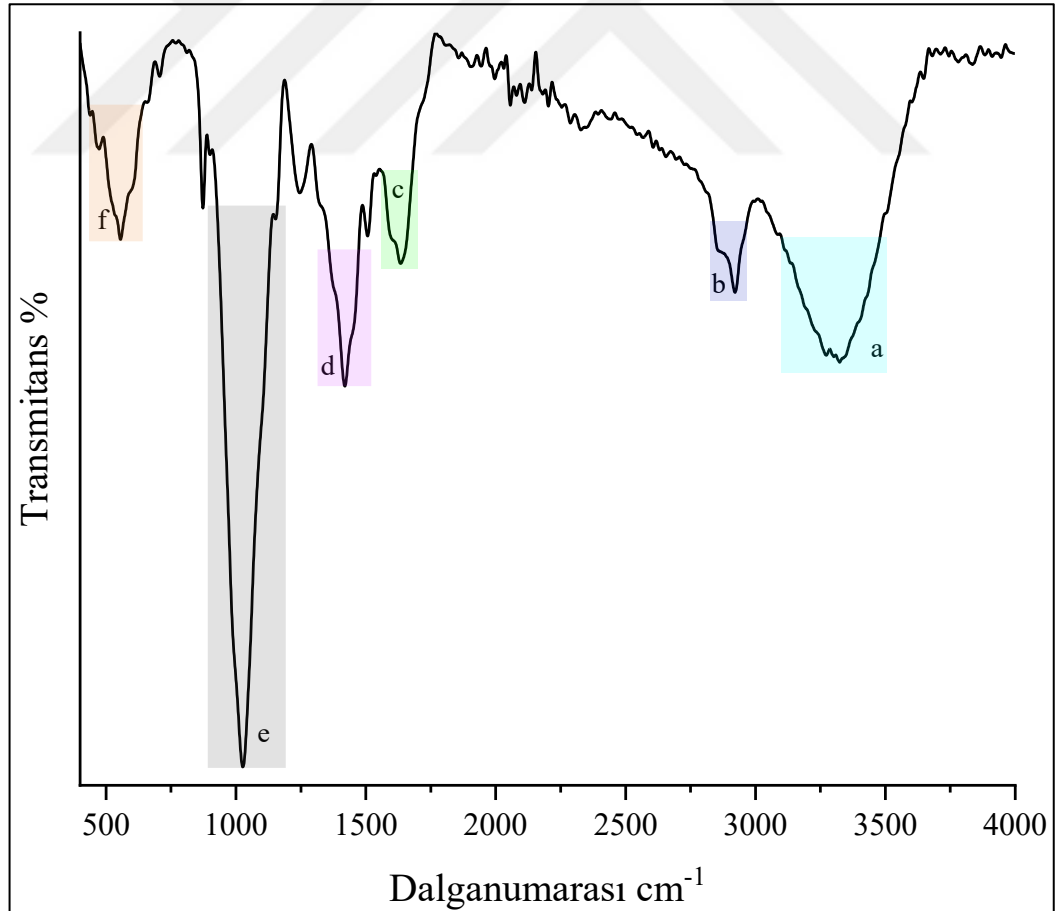


Şekil 4.31. TKFÜ peletlerinin yanmasıyla gerçekleşen NO₂ emisyonları

4.8. Peletlerin FTIR Karakteristiklerinin İncelenmesi

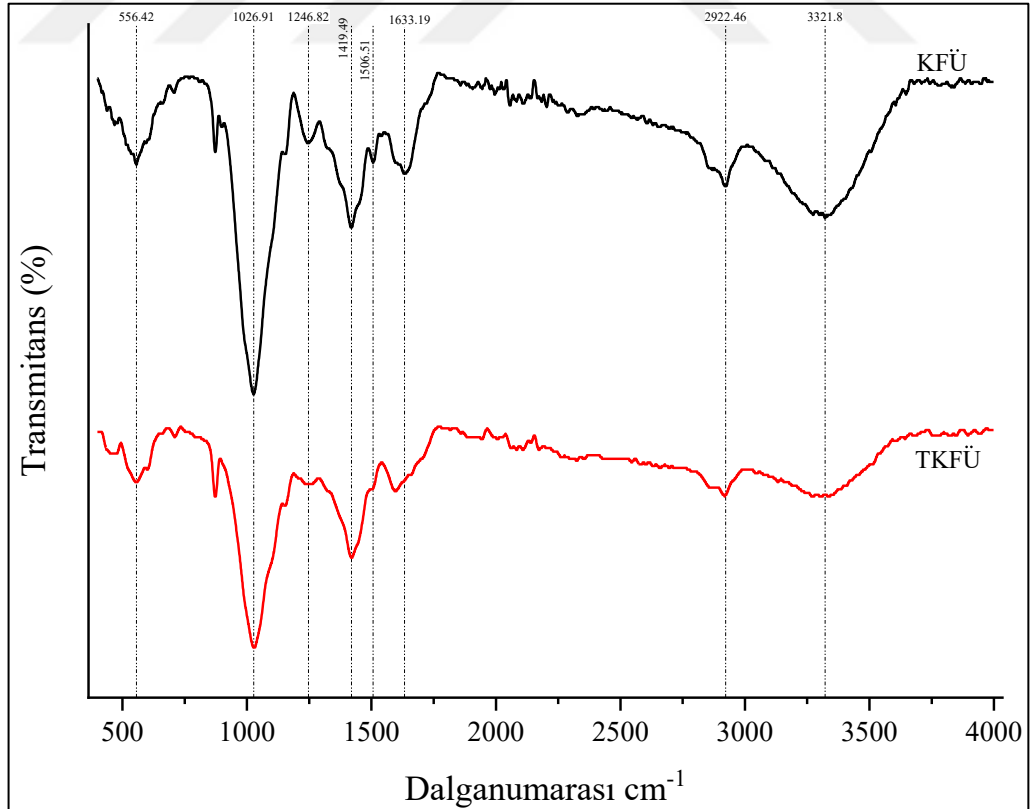
KFÜ materyalinin temel olarak tanımlanmasında, FTIR analizi incelendiğinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.32). FTIR spektrumu incelendiğinde, sinyal görülen çok sayıdaki bant, materyalin karmaşık bir yapıda olduğunu göstermektedir. Genel olarak, biyokütle örneklerinde bulunan organik fonksiyonel gruplar üç ana kategoriye ayrılmaktadır: aromatik, alifatik ve hidroksil grupları. 3200-3700 cm⁻¹ arasındaki geniş absorban bandı, hidroksil gruplarının (OH) gerilme titreşimlerine atfedilir (Demirbaş, 2000). Detaylı olarak incelendiğinde, “a” harfi ile işaretlenmiş bölgedeki bant bir hidrojen bağının göstergesi olabilir. Bu bağ materyal içerisinde Hidrat (H₂O), Hidroksil (OH) ya da Amonyum (NH₄⁺) veya bir Amino (H-N-H) olarak bulunabilir. Ancak Hidroksil gruplarının varlığının doğrulanması için, 1600-1300, 1200-1000 ve 800-600 cm⁻¹ aralığında değerler okunması gerekmektedir. 1600-1300 aralığında değerler görülse de 1000-1200 ve 800-600 aralığında Hidroksil gruplarının doğruluğunu onaylayacak sinyaller görülmemektedir. “a” harfi ile işaretlenmiş bölgedeki sinyalin basitçe nem olduğu düşünülmektedir. “b” bölgesindeki pikin (C-H titreşimleri) 3000 cm⁻¹’in altında sinyal oluşturan uzun zincirli doğrusal alifatik bileşiklere ait olduğu belirtilmiştir (Krishna vd., 2017; Bayu vd., 2019). Alifatik

bileşikler, bitkilerin ve hayvanların bileşiminde doğal olarak bulunan esterlerdir (Katritzky ve Lagowski, 1984). Direkt olarak yakma harici, başka enerji dönüşüm metotları için (biyo-yag üretimi) literatürde, biyoyağlar olarak nitelendirilen alifatiklerin, alt fraksiyonlarının analiz edildiğinde, standart dizel yakıtı karşılaştırılmasının yüksek bir benzerlik içerdiği belirtilmiştir (Ateş ve Işıkdag, 2008). “c” bölgesinde görülen sinyal, biyokütle türüne göre değişen yoğunluğa sahip olan lignin içeriğinin aromatik halkasındaki C=C gerilme titreşimine aittir (Ozdemir vd., 2014). “d” bölgesi C-C bağlarının ifadesidir. “e” bölgesinde, görülen sinyal, selüloz yapılarıyla ilişkilidir (Cherdkeattikul vd., 2023). “f” bölgesinde, meydana gelen sinyalin, bir O-P-O titreşimine ait olabileceği bildirilmiştir, materyalde P elementi bulunmakta olduğundan bu durum doğrulanabilir niteliktedir (Lakshmikantha vd., 2012). C-H, C-C ve C=C bağları, yakıtların kalorifik değerlerini olumlu yönde etkilerken, O-H, C-N, C-O, C=O bağları kalorifik değer üzerinde olumsuz etkiye sahiptir (Yao ve Wang, 2019).



Şekil 4.32. KFÜ materyaline ait FTIR

Şekil 4.33'te KFÜ ve TKFÜ materyalinin karşılaştırmalı analizi görülmektedir. Torefaksiyonun materyalde sebep olduğu değişikliklerin daha iyi anlaşılması için, TKFÜ peletlerinin FTIR analizi incelendiğinde, bazı değişiklikler meydana geldiği görülmektedir. 3321 civarında meydana gelen nem kaybının TKFÜ materyalinde daha düşük sinyaller ile sonuçlandığı, 2922 civarındaki daralmanın, torefaksiyon nedeni ile azalan C-H sinyalleri (alifatikler) gruplarına ait olduğu belirlenmiştir (Jia vd., 2017). 1633 bandında görülen, aromatik (lignine ait) grup, torefaksiyon ile sinyal kaybına uğrayıp azalmıştır. Literatürde yaklaşık 1246 civarında meydana gelen sinyalin lignin'e ait C-O sinyali olduğu ve bu sinyalin torefaksiyonla kısmen daraldığı görülmektedir (Luisa vd., 2023). 1026 civarında gelen bant daralması selüloz yapıların geriliminde azalmayı belirtmektedir (Misra vd., 2006; Cherdkeattikul vd., 2023). 556 civarında meydana gelen daralma, alfatik sülfonların ısıyla kaybolması anlamına gelebilmektedir. 1440-1400 aralığı, asit olarak belirtilmiştir. 1419 bandında, bu asit grubunun hafif biçimde azaldığı görülmektedir. Ayrıca torefaksiyon ile 1506 bandındaki sinyalin tamamen kaybolduğu, bunun bir aromatik grubun yitimi olmasının muhtemel olduğu görülmektedir (Kloss vd., 2012).



Şekil 4.33. KFÜ ve TKFÜ materyallerinin FTIR analizi ile karşılaştırılması

4.9. Peletlerin ENplus Referans Değerlerle Karşılaştırılması

(KFÜ ve TKFÜ) ve standart referans değerlerin (ENplus A1 ve ENplus B) uygunluğu aşağıdaki gibidir:

KFÜ ve TKFÜ peletlerinin çap, uzunluk ve nem değerleri, ENplus A1 ve ENplus B standartları ile uyumludur. Kül ölçümleri, standartların oldukça üzerinde olduğundan, standartlara uygun değildir. Mekanik dayanım değerleri, TKFÜ için, standartlar karşısında oldukça düşüktür. Bu durumun doğal sonucu olarak peletlerin içinde ince tozlar yüksek değerde ve standartların üzerindedir. Kalorifik değer, her iki pelet için de referans değerlerden oldukça düşüktür. Yığın yoğunluğu değerleri, belirtilen referans değerlerin oldukça altında, standartların dışındadır. Azot (N) elementi varlığı açısından KFÜ peletleri ENplus B standartlarıyla uyum içerisindedir. S elementi için KFÜ ve TKFÜ ölçümleri, standart değerlerin altındadır ve uygun parametrelere sahiptir. As, Cr, Cu elementleri incelendiğinde, bu değerler belirtilen referans değerlerin dışındadır. Cd, Pb, Ni, Zn değerleri ise ENplus A1 ve ENplus B standartları ile uyumludur. Aşağıdaki Çizelge 4.27’de standartlar ve KFÜ ve TKFÜ peletlerinin tespit edilen değerlerin karşılaştırılması görülmektedir.

Çizelge 4.27. Standartlar ve KFÜ ve TKFÜ peletlerinin tespit edilen değerlerin karşılaştırılması

No	PARAMETRE	BİRİM	TEST STANDARTI	ENplusA1	ENplusA2	ENplusB	KFÜ	TKFÜ
1	Çap	mm	ISO 17829:2015	6 ± 1 ya da 8 ± 1			6.6	6.5
2	Uzunluk	mm	ISO 17829:2015	3.15 < L ≤ 40			17.43	15.80
3	Nem	w-%	ISO 18134:2015	≤ 10			8	2.20
4	Kül içeriği	w-%	ISO 18122:2015	≤ 0.7	≤ 1.2	≤ 2	11.85	16.33
5	Mekanik dayanıklılık	w-%	ISO 17831-1:2015	≥ 98.0	≥ 97.5		95.90	91.73
6	İnce parçacıklar (<3.15 mm)	w-%	ISO 18846:2016	≤ 1.0 (≤ 0.5 fabrika çıkışında, büyük torbalarda)			1.01	1.46
7	Net ısı değeri	kWh/kg	ISO 18125:2017	≥ 4.6			3819	3971
8	Brüt ısı değeri	kWh/kg	ISO 18125:2017					
9	Yığın yoğunluğu	kg/m³	ISO 17828:2015	600 ≤ BD ≤ 750			652.8	592.7
10	Katkı maddeleri	%	ISO 16948:2015	≤ 2			-	-
11	Azot	w-%	ISO 16948:2015	≤ 0.3	≤ 0.5	≤ 1.0	0.916	1.048
12	Kükürt	w-%	ISO 16994:2016	≤ 0.04	≤ 0.05		0.016	0.018
13	Klor	w-%	ISO 16994:2016	≤ 0.02		≤ 0.03		
14	Kül deformasyon sıcaklığı	°C	EN ISO 21404:2020	≥ 1200	≥ 1100			
15	Arsenik	mg/kg	ISO 16968:2015	≤ 1			1.80	3.21
16	Kadmiyum	mg/kg	ISO 16968:2015	≤ 0.5			0.39	0.40
17	Krom	mg/kg	ISO 16968:2015	≤ 10			1.87	2.20
18	Bakır	mg/kg	ISO 16968:2015	≤ 10			34.27	44.02
19	Kurşun	mg/kg	ISO 16968:2015	≤ 10			3.62	4.33
20	Civa	mg/kg	ISO 16968:2015	≤ 0.1				
21	Nikel	mg/kg	ISO 16968:2015	≤ 10			4.06	4.39
22	Çinko	mg/kg	ISO 16968:2015	≤ 100			7.13	10.54

4.10. Aktif Karbon Karakteristiklerinin İncelenmesi

4.10.1. Aktif karbon üretimi termal aktivasyonu sıcaklık ve süre parametrelerinin belirlenmesi, iyot ve metilen mavisi numaralarının belirlenmesi ve BET değeri

Termal aktivasyon sıcaklığının ve süresinin seçiminde, çalışmada kullanılan KFÜ materyali, karbon oranı düşük ve heterojen yapıda bir materyal olduğundan, materyalin karbon oranının artırılması, uçucuların ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla, (400-900°C aralığında, 30-60-90 dakika sürede) materyalin karbonlaştırılması için deneyler gerçekleştirilmiştir.

İyot numarası, aktif bir karbondaki gözenekliliğin göreceli bir göstergesidir. İyot sayısı, bazı aktif karbon türleri için yüzey alanının yaklaşık bir göstergesi olarak kullanılabilir (D4607 Standard Test Method, 2021). Ayrıca iyot sayısı, aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için kullanılan bir tekniktir. 1 g karbon tarafından adsorbe edilen iyot miktarının mg seviyesinde ölçüsü olarak tanımlanır. İyot sayısı, aktif karbonların yüzey alanı ve mikro gözenekliliği için iyi bir hassasiyetle yaklaşık bir değer olarak kullanılabilir (Saka, 2012).

Elde edilen her bir materyal için iyot numarası belirlenmiştir. Yapılan, optimizasyon çalışmalarında, yalnızca belirli bir sıcaklık eşiğinin (700°C), üzerinde iyot deneyleri için sonuç alınabilmiş fakat 400°C, 500°C ve 600°C sıcaklıklarda uygulanan işlemlerde, iyot sayısı belirlenememiştir. Ayrıca, tüm karbonlaştırma çalışmaları için, süre-enerji değerleri ölçülmüş ve aşağıda Çizelge 4.28’de sunulmuştur. İyot numarası aktif karbonun en temel karakterizasyon parametrelerinden birisidir (Du vd., 2021).

Çizelge 4.28. Kül fırını için sıcaklığın fonksiyonu olarak süre parametresinin incelenmesi

Sıcaklık °C	Süre (dk.)
14	00:00:00
100	02:30:00
200	04:05:00
300	05:40:00
400	07:44:00
500	11:28:00
600	18:30:00
700	27:53:00
800	38:04:00
900	49:05:00

Fırının, her bir 100°C ısınması için geçen süre kaydedilmiştir. Bu değerler her bir ısıtma sıcaklığı ve süresi için hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.29’da verilmiştir.

Çizelge 4.29. Gerçekleştirilen optimizasyon değerlerine ait sıcaklık-süre değerleri

Sıcaklık °C	Ulaşmak için gerekli süre (dk.)	İşlem süresi (dk.)	Piroliz süreleri (ısıtma süresi+piroliz süresi, dk.)		
			700°C	800°C	900°C
700	27.53	30	57.53	68.04	79.05
800	38.04	60	87.53	98.04	109.05
900	49.05	90	117.53	128.04	139.05

Pirolizde kullanılan kül fırını, 3.6 kW gücündedir. Bu doğrultuda her bir materyal için diğer tüm koşullar eşit olarak, ısıtma işlem süresi göz önüne alındığında, hesaplanan enerji, zamanın bir fonksiyonu olarak Çizelge 4.30’da verilmiştir.

Çizelge 4.30. Gerçekleştirilen optimizasyon değerlerine ait süre ve enerji değerleri

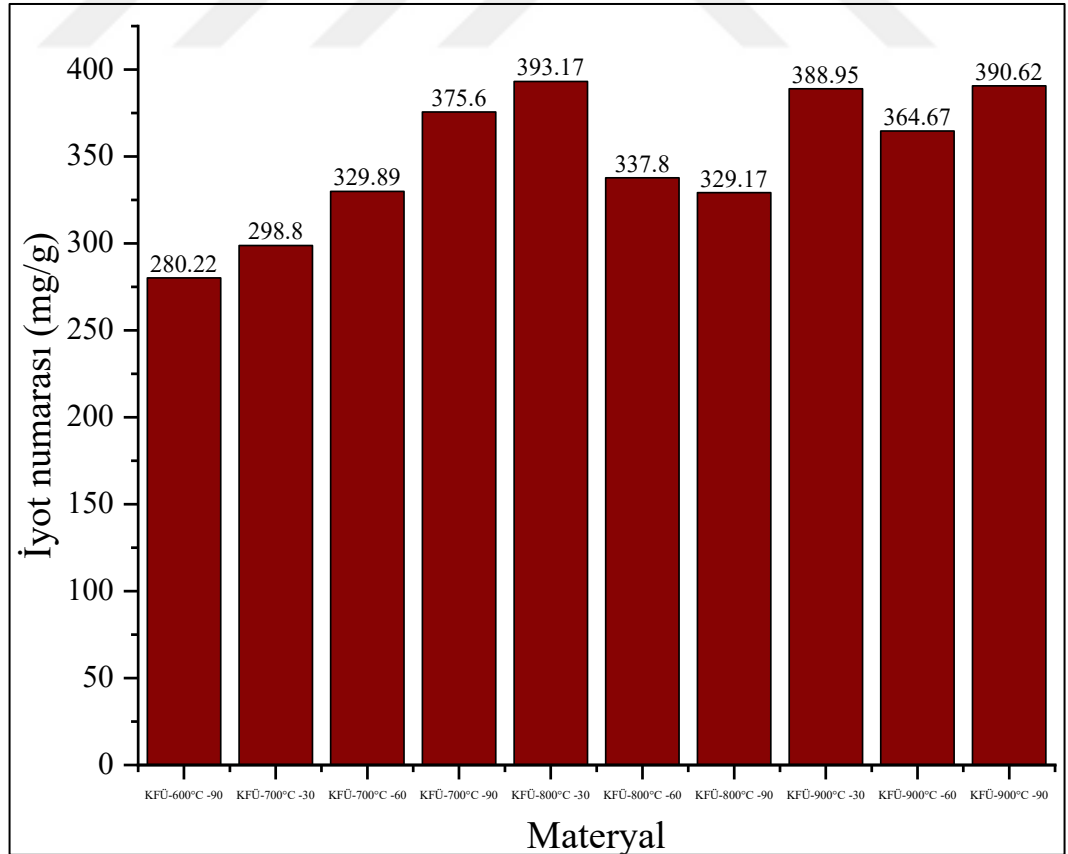
	Piroliz için enerji tüketimi (kWh)		
İşlem süresi (dk.)	700°C	800°C	900°C
30	3.45	4.08	4.74
60	5.25	5.88	6.54
90	7.05	7.68	8.34

Çizelge 4.31’de her bir materyal için yapılan optimizasyon deneylerinde, fiziksel aktivasyon sıcaklığı parametresi için deneysel olarak ölçülen iyot sayıları verilmiştir.

Çizelge 4.31. Farklı piroliz sıcaklık ve sürelerinde KFÜ materyalinin tespit edilen iyot numarası değerleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	İyot numarası (mg/g)
700	30	298.8
	60	329.9
	90	375.6
800	30	393.2
	60	337.8
	90	329.2
900	30	389.0
	60	364.7
	90	340.1

Çalışma sonuçlarına göre, en yüksek iyot numarası değerinin, 800°C’de 30 dakika ısıtıl işlem uygulanan KFÜ (KFÜ-800-30) peletinde ölçüldüğü görülmektedir. Şekil 4.34’de verilmiştir.



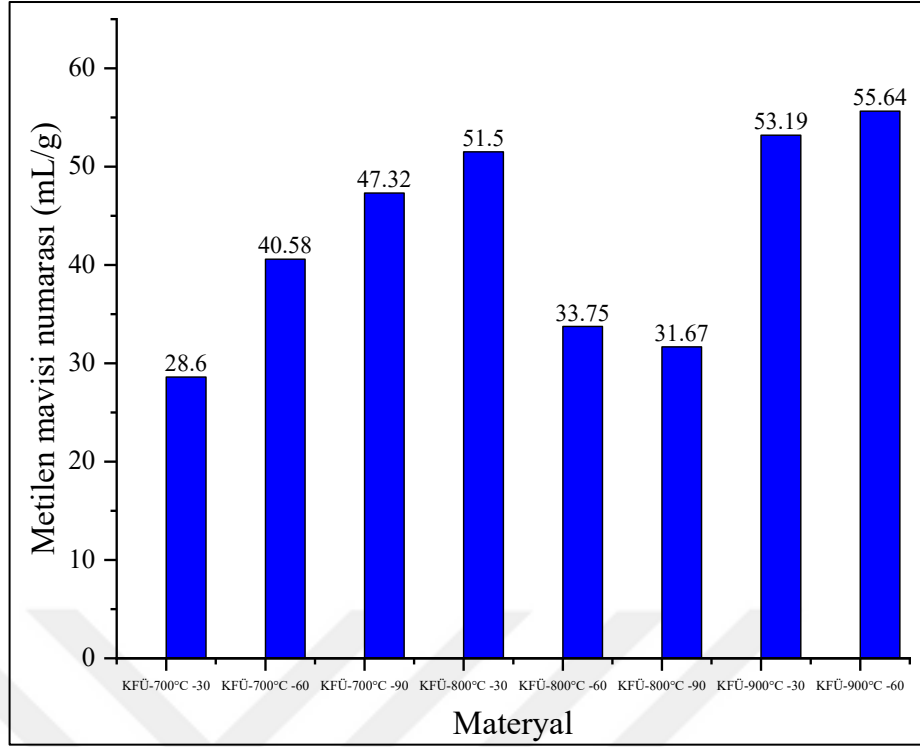
Şekil 4.34. Piroliz sıcaklığının ve süresinin optimizasyonunda tespit edilen iyot numarası değerleri

İyot numarası ve metilen mavisi numarası arasında, aynı yönlü bir eğilim söz konusudur. Bu değerler, aynı materyaller için benzer doğrultuda sonuç vermektedirler (Deng vd., 2009). İyot numarası ölçümlerinin yanı sıra, destekleyici bir parametre olarak metilen mavisi adsorbsiyonu da test edilmiştir. Aktif karbonların spesifik yüzey alanı ve mikroporozitesini tahmin etmek için kullanılan iyot sayısının yanı sıra metilen mavisi sayısı, aktif karbonların mezoporozitesini tahmin etmekte kullanılmaktadır (Baytar vd., 2018). Yapılan metilen mavisi adsorbsiyon deneylerinin sonuçları aşağıdaki Çizelge 4.32’de verilmiştir. Metilen mavisi performansı, enerji tüketimi ve iyot numarası ile uyum göz önüne alındığında, en iyi iyot numarası değerini sağlayan KFÜ 800-30 materyali olmuştur.

Çizelge 4.32. Piroliz sıcaklığının ve süresinin optimizasyonunda tespit edilen metilen mavisi değerleri

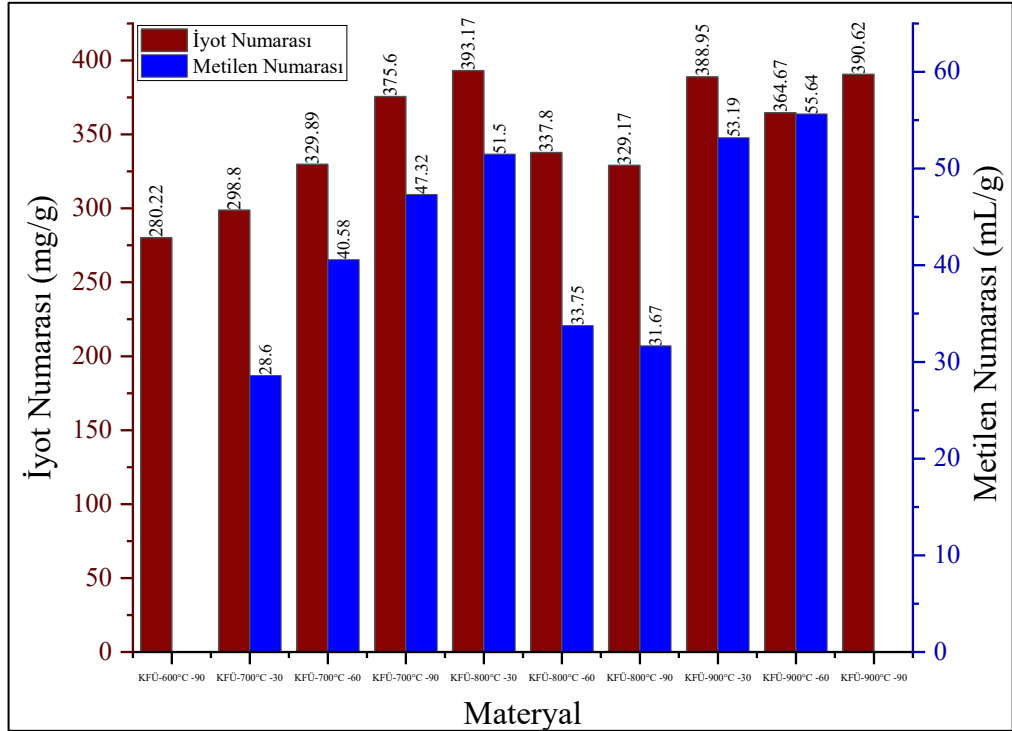
Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Metilen Mavisi Numarası (mL/g)
700	30	28.6
	60	40.6
	90	47.3
800	30	51.5
	60	33.8
	90	31.7
900	30	53.2
	60	55.6
	90	31.1

Piroliz sıcaklığının ve süresinin optimizasyonunda tespit edilen Metilen Mavisi Numarasının materyale bağlı olarak değişimi Şekil 4.35’te verilmiştir.



Şekil 4.35. Piroliz sıcaklığının ve süresinin optimizasyonunda tespit metilen mavisi değerleri

Metilen ve iyot numarası değerlerinin, uyumu aşağıdaki grafik Şekil 4.36'da sunulmuştur.



Şekil 4.36. Piroliz sıcaklığının ve süresinin optimizasyonunda tespit Metilen Mavisi ve İyot Numarası değerlerinin materyale bağlı olarak değişimi

KFÜ-600°C-90dk materyali ve KFÜ900°C-90dk materyali için iyot numarası ölçülmesine rağmen, metilen değerleri belirlenememiştir. Bahsedilen materyaller metilen mavisi değeri vermemiştir.

Metilen ve iyot numaralarının uyumlu bir eğilim gösterdikleri, Çizelge 4.33'te görülmektedir.

Çizelge 4.33. Karbonizasyon sıcaklığının ve süresinin optimizasyonunda tespit edilen metilen mavisi ve iyot numarası değerleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	İyot Numarası (mg/g)	Metilen Mavisi Numarası (mL/g)
600	90	280.22	Ölçülememiştir
700	30	298.80	28.60
	60	329.90	40.58
	90	375.60	47.32
800	30	393.17	51.50
	60	337.80	33.75
	90	329.17	31.67
900	30	388.85	53.19
	60	364.67	55.64
	90	390.62	Ölçülememiştir

Endüstriyel olarak, aktif karbon üretiminde en yaygın olarak kullanılan kimyasallar çinko klorür ($ZnCl_2$), fosforik asit (H_3PO_4) ve potasyum hidroksittir (KOH) (Marsh ve Reinoso, 2006). Bu tez çalışmasında, metodolojinin ve sonuçların tutarlılığı açısından, literatürde yaygın olarak rastlanabilen aktivasyon kimyasalları kullanılmıştır. KFÜ materyalinin aktivasyonu, iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikle işlem görmemiş haldeki KFÜ peletlerinin, 1 N $ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH kimyasalları ile emprenye edilmesi, kimyasal aktivasyonun ardından hazırlanan materyallerin inert ortamda fiziksel olarak termal aktivasyonu ile sağlanmıştır.

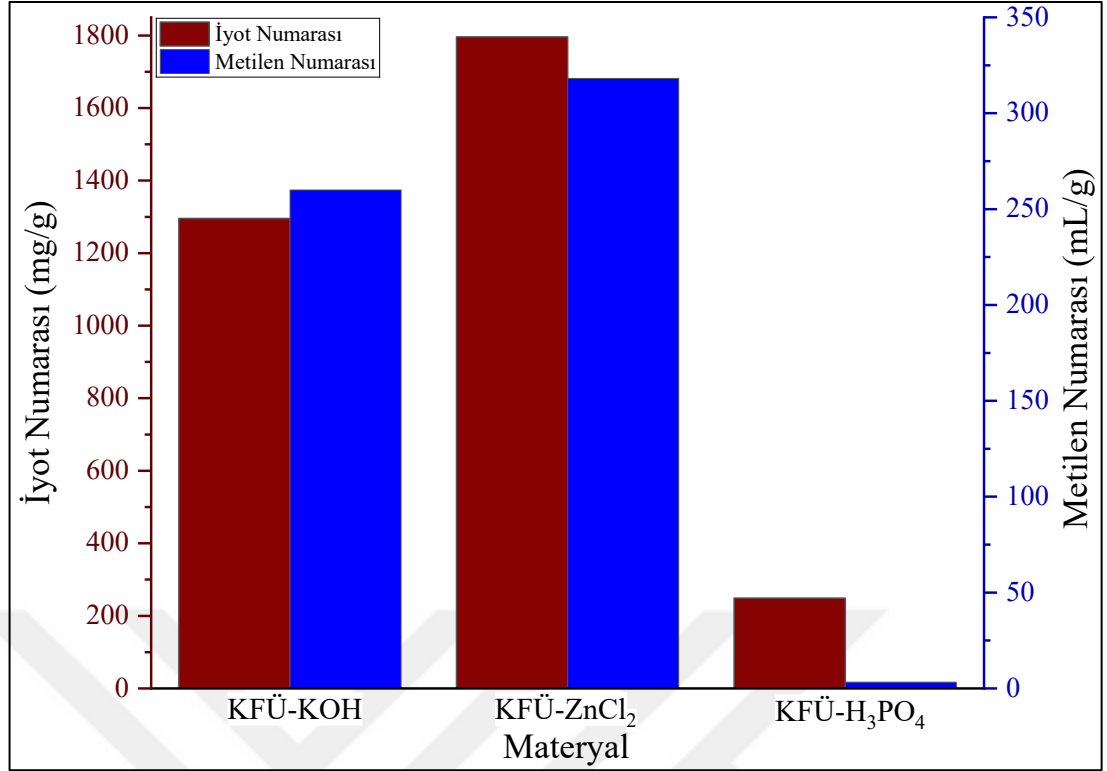
Kimyasal yollarla KFÜ materyalinden üretilen aktif karbonlardan (KFÜ- $ZnCl_2$, KFÜ-KOH, KFÜ- H_3PO_4) ölçülen parametreler Çizelge 4.34'de sunulmuştur. KFÜ- $ZnCl_2$, KFÜ-KOH, KFÜ- H_3PO_4 materyallerinin termal aktivasyonu 800°C ve 30 dakika süresinde gerçekleştirilmiştir.

KFÜ, KFÜ-800-30, KFÜ-ZnCl₂, KFÜ-KOH, KFÜ-H₃PO₄ materyallerinin, C, H, N, İyot numarası ve Metilen mavisi numarası karşılaştırması Çizelge 4.34’de verilmiştir. Çizelge 4.34 incelendiğinde, aktivasyon işlemi sonucunda yapılan, iyot numarası ve metilen mavisi numarası analizleri sonucunda, KFÜ materyalinin aktivasyonu için uygulanan kimyasal aktivasyon metotları sonucunda, en yüksek iyot numarası-metilen mavisi numarası kombinasyonu, en yüksek KFÜ-ZnCl₂ materyalinde, ardından KFÜ-KOH materyalinde, ve en son sırada ise KFÜ-H₃PO₄ materyalinde görülmüştür. H₃PO₄ aktivasyonu sonucu elde edilen değerler, fiziksel aktivasyon için termal optimizasyonda en yüksek iyot ve metilen numarası sonuçlarını veren KFÜ-800-30 materyalinden de düşük sonuç vererek başarısız olmuştur. İyot numarası, metilen mavisi numaralarına ek olarak BET analiz sonuçları aşağıdaki Çizelge 4.34’de verilmiştir. Aktif karbon materyali için iyot numarası, metilen numarası ve BET yüzey alanı birbiriyle doğrusal yönlü bir ilişki içerisinde (Otowa vd., 1993). İyot ve metilen numarası testleriyle uyumlu olarak, aktif karbon materyallerine ait BET değerleri KFÜ-ZnCl₂ >KFÜ-KOH >KFÜ-H₃PO₄ şeklinde gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.34. Materyallerin aktif karbon karakteristiklerinin karşılaştırılması

Materyal	C	H	N	İyot numarası (mg/g)	Metilen mavisi numarası (mL/g)	BET (m ² /g)
KFÜ	36.45	5.92	0.91	Adsorbsiyon yok	Adsorbsiyon yok	4.49
KFÜ-800-30	53.14	1.13	0.70	393.20	51.50	128.93
KFÜ-ZnCl ₂	70.37	1.59	0.36	1759.9	318.1	582.76
KFÜ-KOH	49.33	1.64	0.43	1295.4	260	457.31
KFÜ-H ₃ PO ₄	49.79	1.58	0.70	0.68	3.3	0.68

KFÜ, KFÜ-800-30, KFÜ-ZnCl₂, KFÜ-KOH, KFÜ-H₃PO₄ materyallerinin, İyot Numarası ve Metilen Mavisi Numaralarının değişimi Şekil 4.37’de verilmiştir.



Şekil 4.37. Üretilen aktif karbon materyalleri için metilen mavisi ve iyot numarası değerleri

KFÜ-ZnCl₂, KFÜ-KOH, KFÜ-H₃PO₄ materyallerinin gözenek dağılımı Çizelge 4.35’de verilmiştir. Çalışma sonucunda üretilen materyalin, mezogözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Mezo gözenekli karbon materyalleri, büyük moleküllerin adsorbsiyonları için etkindir. Ayrıca pil kapasitörleri, katalizör destekleri, biyomedikal mühendisliği ve yüksek molekül hacmine sahip kirleticilerin adsorbsiyonu olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptir (Ramanujan vd., 2007; Tamai vd., 2009; Liou, 2010). Aktif karbondaki mikro gözeneklerin mezo gözeneklere oranı, işlem öncesi ve sonrası prosedür, aktifleştirici madde türü ve aktivasyon sıcaklığı değiştirilerek ayarlanabilir (Liou, 2010).

Literatürde, çok çeşitli materyallerle gerçekleştirilmiş zengin bir aktif karbon literatür birikimi mevcuttur. Ancak kıyaslama yapılması açısından, lignoselülozik materyallerden özellikle de yüksek miktarda lignin içerenlerin ve karbon yapılarının zengin olanların aktivasyon işlemleri, alışlagelmiş dışı materyallere göre daha yüksek iyot numarası, metilen mavisi numarası ve BET değeri ile sonuçlanmaktadır. Örneğin yalnızca ZnCl₂ ile palamut meşesinden aktif karbon üretiminde, en yüksek BET değeri 1289 m²/g ve iyot numarası ise 1209 mg/g olarak bildirilmiştir. Ancak çalışma süre ve

kimyasal konsantrasyonları ve ısıt işlemleri optimize etmeye yönelik bir çalışma olduğundan farklı kimyasal konsantrasyonlarda, (%20-%50), farklı emprenye sürelerinde (24-96 saat) ve farklı aktivasyon sıcaklık (300-600°C) aralığında aynı materyal için, 98-1289 m²/g aralığında çok farklı sonuçlar belirtilmiştir. Aktivasyon işlemi bu parametrelerle direkt olarak ilişkilidir (Saka, 2012). Fıstık kabuğunun aktif karbonunu konu alan başka bir çalışmada, aktif karbonun BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, iyot sayısı ve metilen mavisi (MB) sayısının sırasıyla 1108 m²/g, 0.39 cm³/g, 1051 mg/g, 98.48 mg/g olduğu kaydedilmiştir (Kaya vd., 2018).

Bahsedilen materyaller lignoselülozik yapıdaki materyallerdir ve aktivasyon metotları doğru seçildiğinde yüksek BET değerlerine sahip olmaları beklenir. Nispeten benzer bir şekilde homojen olmayan ve karmaşık bir materyalle kıyaslama açısından, sonuçlar evsel atıkların çamurundan nitrik asit ile üretilen aktif karbon için en yüksek BET değeri 828 m²/g olarak gerçekleşmiştir. Bu çalışmada iyot numarası ve metilen numarası belirlenmesine yönelik deneyler bulunmamaktadır, mevcut çalışmamızda iyot, metilen ve BET deneylerini karakterizasyon açısından bir arada sunulmakta olunması sonuçların birbiriyle uyumlu olması ve güvenilirlik açısından önemli bir yere sahiptir (Nagano vd., 2000). Ancak, materyal seçimi, çalışmamız ile kısmi olarak benzerlik gösterse de bahsedilen çalışmada kullanılan asit 5.2 N olduğundan ve 3 saat boyunca ısıt işleme maruz bırakıldığından, daha yoğun işleme ve yüksek girdiye maruz bırakılarak bu değer elde edilmiştir. Materyal benzerliği açısından, KFÜ ile gerçekleştirilen başka bir çalışmada, yalnızca H₃PO₄ ile materyalin aktif karbona dönüşümü deneysel olarak incelenmiştir. Ancak KFÜ materyali, mevcut çalışmamız gibi tavuk gübresine dayalı değil, sığır gübresi ve silaja dayalı tesisin materyalidir. Araştırmacılar farklı emprenye oranları için 15.3-201 m²/g aralığında BET değerleri bildirmişlerdir (Quan vd., 2023). Mevcut çalışmamızda bahsedilen sonuca paralel olarak H₃PO₄ ile sonuç alınamaması, ayrıca ZnCl₂ ile 582.762 en yüksek sonucun alınması, KFÜ için optimum aktivasyon kimyasalının H₃PO₄ olmadığını desteklemektedir.

Diğer bir çalışmada, atığın içeriği detaylandırılmadan sığır gübresi anaerobik fermentasyon ürünü olarak bildirilen ana materyal, önce 80°C'de kurutulmuştur. Daha sonra 400°C'de tüp rezistanslı fırında N ortamında karbonlaştırılmış, ardından 80°C sıcaklıkta KOH ile 1:1 oranında 10 saat işlenmiş ve tekrar 100°C'de kurutulmuş,

ardından ise 650-700-750-800°C aralığında 2 saat N atmosferinde termal aktivasyona tabii tutulduktan sonra, HCl çözeltisinden geçirilmiştir. Ardından ise tekrar 80°C’de saf su ile yıkanmıştır. BET analiz sonuçları 437-792 m²/g arasında rapor edilmiştir (Wang vd., 2019). Oldukça karmaşık bir deneysel aşama içermesi yönünden, mevcut çalışmamız ile kıyaslandığında, mevcut çalışmamızda üretilen materyal, her noktada alındığı gibi işlenmiş yalnızca ZnCl₂ içerisinde 72 saat bekletilip ardından 800°C’de 30 dakika işleme tabi tutulmuş ve direkt olarak musluk suyuyla yıkanmıştır. Direkt olarak tavuk gübresinin aktif karbon olarak değerlendirilmesinin araştırıldığı başka bir çalışmada, deneylerde kimyasal kullanılmadan yalnızca fiziksel aktivasyon uygulanmıştır. BET değeri 403 m²/g olarak gerçekleşmiştir ve iyot numarası 454 mg/g olarak kaydedilmiştir. Bahsedilen çalışmada herhangi bir metilen numarası ölçümü yapılmamıştır. Çalışmada bahsedilen materyal granüler aktif karbondur (Guo vd., 2010).

Çizelge 4.35. KFÜ-ZnCl₂, KFÜ-KOH, KFÜ-H₃PO₄ materyallerinin gözenek dağılımı

Mat	Toplam Gözenek Hacmi Volume (cc/g)			Toplam Gözenek Alanı (m ² /g)			Total (cc/g)	Total (m ² /g)	Gözeneklerin dağılımı (%)		
	Mikroporlar	Mezoporlar	Makroporlar	Mikroporlar	Mezoporlar	Makroporlar			Mikroporlar	Mezoporlar	Makroporlar
KFÜ-ZnCl ₂	0.20	2.1551	0.00	242.49	2123.66	0.00	2.35	2366.15	8.52%	91.48%	0.00%
KFÜ-KOH	0.04	1.10	0.23	59.05	774.34	85.99	1.38	919.38	3.59%	79.52%	16.90%
KFÜ-H ₃ PO ₄	0.00	0.05	0.00	1.69	41.49	3.80	0.05	46.98	2.50%	86.14%	11.35%

Literatürde çok farklı materyaller için gerçekleştirilen çalışmalarda çeşitli parametreler ölçülmüş ve belirtilmiştir, ancak çalışmamız ile uyumlu olarak İyot numarası, Metilen numarası ve BET tüm çalışmalarda bir arada rapor edilmemiştir. Bu değerlerin bir arada raporlandığı, çeşitli tarımsal ürün/atıklara ait değerler, aşağıdaki Çizelge 4.36’da verilmiştir.

Çizelge 4.36. Çeşitli tarımsal ürün/atıklardan elde edilen aktif karbonların, BET, iyot numarası ve metilen numarası değerleri

Materyal	BET (m ² /g)	İyot numarası (mg/g)	Metilen mavisini Numarası (mg/g veya mg/L)	Aktivasyon Koşulları	Referans
S. Vermiculata bitkisi aktif karbon	1496	1178	130	60 Saat %50 ZnCl ₂ +650 °C 120dk	(Bestani vd., 2008)
Çeltik kavuzu	2342	1726	608	%5HCl ile yıkama+Saf Su ile Yıkama+3 Saat 300°C'de ön işlem+1:1KOH+950°C 240dk	(Shrestha vd., 2019)
Zeytin çekirdeği	646	438	224	%50 ZnCl ₂ 599.85°C 240dk	(Alaya vd., 2000)
Kokonat kabuğu	1422	987	228	926.85°C'de 30 dakika ön karbonlaştırma+CO ₂ gazı ile 926.85°C'de fiziksel aktivasyon+KOH aktivasyonu	(Mkayula ve Matumbo, 1994)
Çam Kozalağı	939	1445	-	72 Saat %50 ZnCl ₂ emprenyesi+300Watt 5dk mikrodalga	(Özhan vd., 2014)
Mısır Hasılı	794.84	972.92	193.50	24 saat ZnCl ₂ 1.16 emprenyesi+560W 9 dk mikrodalga	(Deng vd., 2009)
Palm yağı kabuğu	559.48	620.16	176.75	Fiziksel ve termal aktivasyon	(Vititsant vd., 1999)
Jatrofa kabuğu	1873	1138.13	499.17	NaOH 4:1 + 800°C 120dk aktivasyon	(Tongpoothorn vd., 2011)
Çeltik samanı	2410	1720	800	700°C'de ön karbonlaştırma + 4:1 KOH emprenyesi+900°C'de 60 dk termal aktivasyon	(Oh ve Park, 2002)
Fındık kabuğu	793	965	8.82	%30 ZnCl ₂ 18 saat+ 800°C termal aktivasyon	(Aygün vd., 2003)
Üzüm Sapı	1411	1760	-	1:2 36 saat ZnCl ₂ emprenye + 700°C'de 120 dk	(Ozdemir vd., 2014)
Zeytin işleme atıkları	1020	583	312.5	%60 H ₃ PO ₄ 1.75 + 450°C'de termal aktivasyon	(Baccar vd., 2009)
Hurma çekirdeği	647	523	340	%60 H ₃ PO ₄ +500°C'de 120 dk termal aktivasyon	(Girgis ve El-Hendawy, 2002)
Sazlık otu yaprakları	1474	1128	-	%60 H ₃ PO ₄ 0.88:1 240 dk+ 500°C'de 120 dk termal aktivasyon	(Xu vd., 2014)
Tütün sapı	2557	1834	517.5	449°C'de 120 dk ön karbonlaştırma+K ₂ CO ₃ / C 1.5:1 emprenye + 700W 30dk mikrodalga aktivasyonu	(Li vd., 2008)
Hurma çekirdeği	780.06	761.40	259.25	FAC 1.5:1 24 saat 30°C'de emprenye + 110°C'de kurutma+ 700°C'de 60 dk termal aktivasyon	(Theydan ve Ahmed, 2012)
Armut çekirdeği	820	895	285	700°C'de 120 dk buhar atkivasyonu	(Gergova vd., 1994)
Portakal Kabuğu	1352	1564	150	1:1 K ₂ CO ₃ + 600 °C'de 60 dk termal atkivasyon	(Köseoğlu ve Akmil-Başar, 2015)
Enginar yaprağı	2038	1134	780	1:2 H ₃ PO ₄ ile 120 dk emprenye + 500°C'de 60 dk termal aktivasyon	(Benadjemia vd., 2011)
Mısır Koçanı	1600	1262	717	400°C'de 60 dk karbonlaştırma+ KOH 1:3 kimyasal aktivasyon+ 800°C'de 120 dk termal aktivasyon	(Song vd., 2013)
Okaliptus kabuğu	1239	1043	427	1:1 H ₃ PO ₄ 60dk + 500°C'de 60dk termal aktivasyon	(Patnukao ve Pavasant, 2008)
Kauçuk tohumu kabuğu	948	1326	265	Saatte 6kg buhar ile 880 °C'de fiziksel aktivasyon	(Sun ve Jiang, 2010)
Çay endüstrisi atıkları	1141	630.2	260.4	1:2 ZnCl ₂ 24 saat emprenye + 700°C'de 240 dk termal aktivasyon	(Gundogdu vd., 2013)
Kokonat	712	854	48	900°C'de 20 dakika termal aktivasyon	(Jaguaribe vd., 2005)
Babassu <i>Orbygnia speciosa</i>	874	880	79	Tam metot belirtilmemiş	
Sugarcane Bagesse	806	894	152	800°C'de 20 dakika termal aktivasyon	
Ramulus mori	1062.44	847.21	314.1	400°C'de 90 dk karbonlaştırma + 1:2 (NH ₄) ₂ PO ₄ 12 saat+ 800°C'de 120 dk termal aktivasyon	(Tang vd., 2012)
Ticari aktif karbon	1095	850	210		(Prakash Kumar vd., 2006)
Hızır talaşı	1092	765	255	Önce 400°C'de 60 dk karbonlaştırma+0.46mm partikül boyutunda %88 karbonlaştırma + 750°C buhar aktivasyonu	

4.10.2. Aktif Karbon materyallerinin ICP-OES ile elementel kompozisyonunun belirlenmesi

Üretilen aktif karbon materyallerinin KFÜ materyali ile karşılaştırmalı ICP-OES analiz sonuçları Çizelge 4.37’te verilmiştir. KFÜ-KOH, KFÜ-H₃PO₄ ve KFÜ-ZnCl₂ materyallerinin içeriğinde bulunan diğer elementlerin (C-H-N hariç iz ve diğer elementler) miktarları sırasıyla 17680.89, 16335.63, 9110.43 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bu durum materyallerin TGA analizleri ile ortaya konulan yanmadan geriye kalan kül miktarları ile örtüşmektedir.

Çizelge 4.37. Üretilen aktif karbon materyallerinin KFÜ materyali ile karşılaştırmalı elementel analiz sonuçları

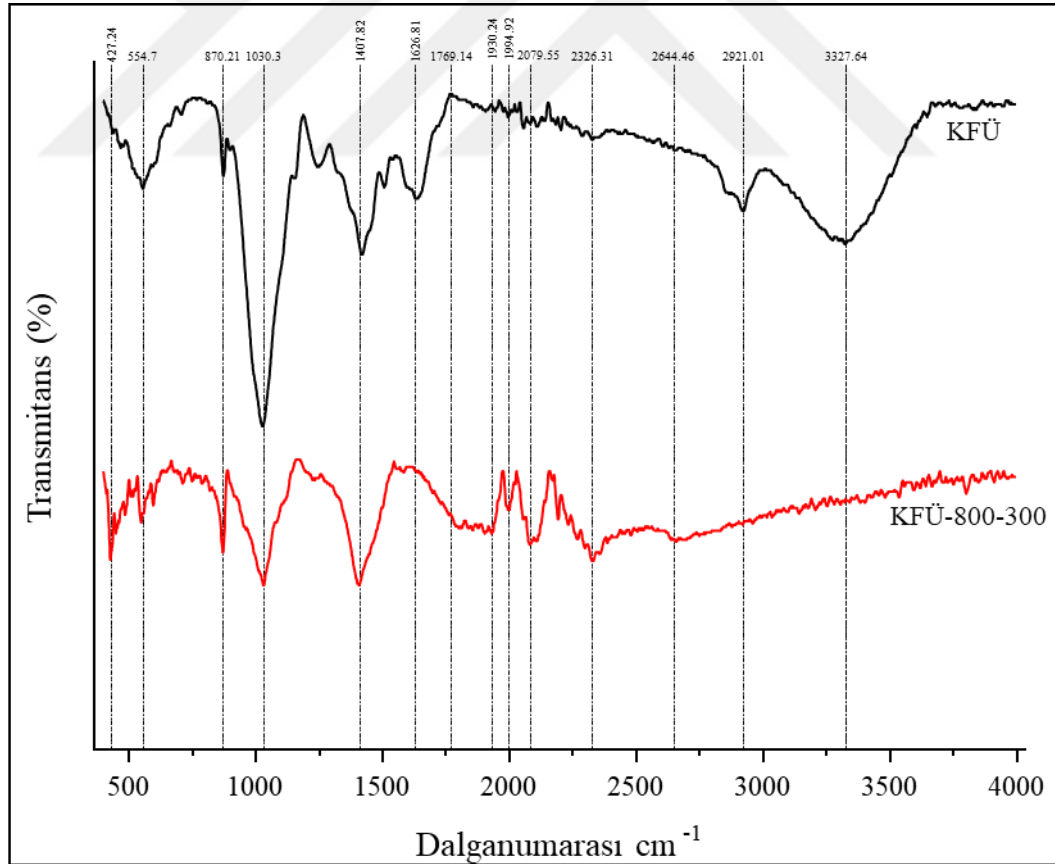
Element	KFÜ (mg/kg)	KFÜ-800 (mg/kg)	KFÜ-KOH (mg/kg)	KFÜ-H ₃ PO ₄ (mg/kg)	KFÜ-ZnCl ₂ (mg/kg)
Al	10.37	1649.75	74.72	34.14	63.57
As	1.80	13.61	11.28	5.51	5.95
Ba	22.35	40.92	113.85	15.51	6.91
Cd	0.39	2.67	0.79	0.30	0.58
Cr	1.87	1.40	1302.7	299.88	1003.31
Co	2.83	2.598	10.50	1.692	1.718
Cu	34.27	59.27	65.88	40.70	84.39
In	22.81	23.09	26.41	18.72	22.65
Fe	117.87	6418	455.27	192.81	402.12
Pb	3.62	13.45	6.83	4.79	5.53
Li	8.50	8.6975	5.24	9.13	5.32
Mn	7.72	318.21	77.10	13.67	2.60
Ni	4.06	14.02	9.02	6.94	9.18
Si	293.7	136.21	38.86	88.35	71.08
Ag	12.8585	13.03	9.25	9.56	9.60
Na	791.1	1552.5	150.46	2406.25	71.78
Zn	7.1334	142.66	17.32	3.72	420.68
Au	14.73675	14.98	14.10	9.60	10.96
Ge	22.058	46.96	50.02	16.34	23.25
Mo	14.477	20.31	11.46	9.75	17.7
Nb	36.659	39.75	30.59	27.74	31.07
Sn	15.12	40.159	25.08	13.78	17.66
Ti	77.403	135.42	305.18	79.22	153.40
Mg	2481.5	6050.25	6911.75	1297.25	4843
Ca	4951.6	20121	2151	320.25	84.5
K	5311.2	9682.5	1783.5	4288	225.25
P	150.349	6937.75	1436.5	6439.75	618
S	1647.84	3453.75	1014.25	430.25	606.5

Başlangıç materyali ile kıyaslandığında, yalnızca ısıtma işleminin, metal konsantrasyonunu yükselttiği görülmektedir. K elementinde tüm materyaller için bir azalma gözlemlenmiştir. K elementinin aerosol emisyonlarına neden olduğu, önceki bölümlerde tartışılmıştır. KOH ile aktivasyon metodunun, başlangıçtaki materyale göre, metal elementleri artırdığı görülmektedir. Ayrıca, tamamı inorganik yapılar olan metallerin göreceli olarak konsantrasyonunun artması, KOH materyalinin organik yapılar üzerinde daha yıkıcı etkilere neden olması ile açıklanabilir, bu durum TGA analizlerinde de yüksek kül miktarı ile doğrulanmıştır ve bu sonuçlar birbirini doğrular niteliktedir. KFÜ-H₃PO₄ materyalinin diğer aktif karbon materyalleriyle kıyaslanmasında, Na, P ve K elementlerinde, oldukça yüksek miktarda artışa neden olduğu görülmektedir.

4.10.3. Aktif Karbon dönüşümünün FTIR analizi ile incelenmesi

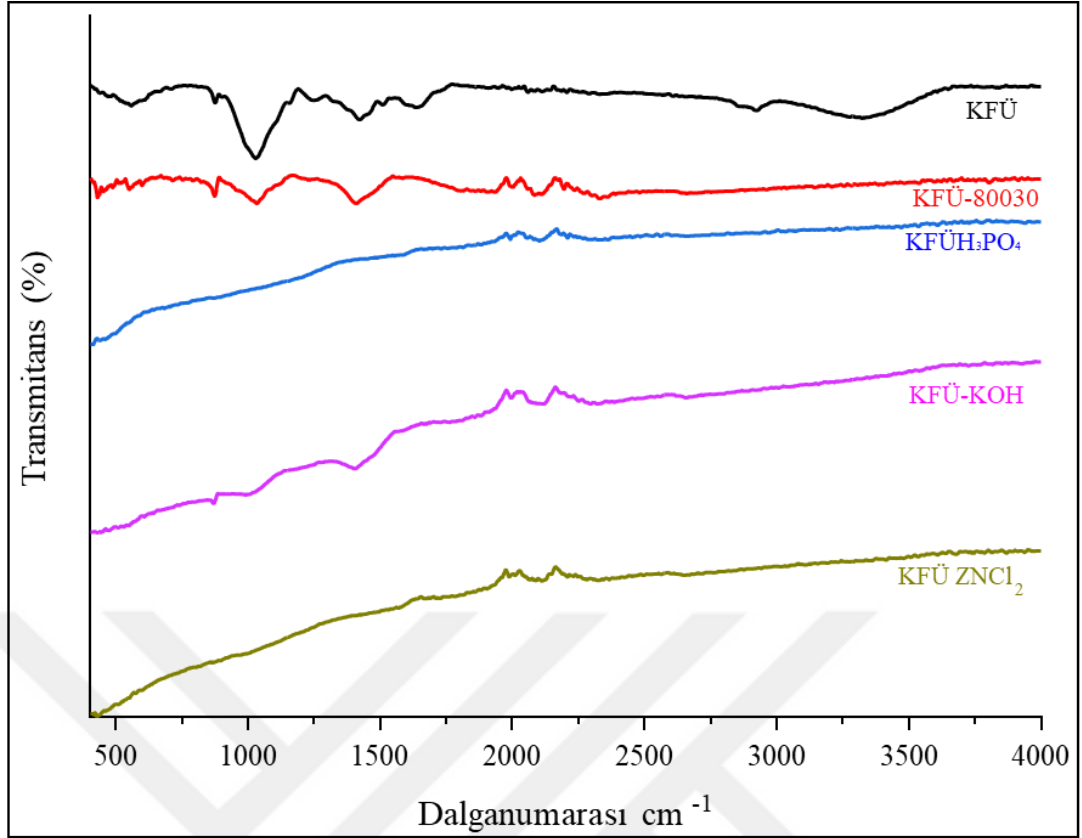
KFÜ ve KFÜ-800-30 materyalinin kıyaslanmasını içeren FTIR grafiği Şekil 4.38’de verilmiştir. KFÜ-800-30 materyalinde, KFÜ ana materyalinde görülen bir O-H bileşenine ait olan 3327 sinyali kaybolmuştur. 3300-3400 civarındaki geniş bandın ısıtma işlemleri esnasında kaybolduğu, bu bandın H-bağlı su moleküllerinin ve diğer uçucu fonksiyonel grupların -OH uzantılarının varlığını gösterdiği literatürde bildirilmiştir (Choudhary vd., 2019). 2000-2250 aralığında, KFÜ-800-30 materyalinde CO oluşumu görülmüştür. Aromatığa ait 2921 sinyalinin de tamamen kaybolduğu görülmektedir. Isıtma işlemi sonucunda, KFÜ-800-30 materyalinde 2644 sinyalinin hafifçe belirginleştiği, bunun aromatik bir karboksilik asit oluşumuna işaret ettiği görülmektedir. 2325 dolaylarında belirginleşen sinyal asidik bir yapının oluşumuna atfedilmiştir. Biyokütle ısıtma işlemleriyle asidik bir hal almaktadır (Ateş ve Işıkdag, 2008; Baytar vd., 2018). Bir diğer çalışmada ise 2326 bandı kadmiyum ve bakır iyonlarının adsorpsiyonuyla ilişkilendirilmiştir (Ivanov vd., 1999), Bölüm 4.9.2’de ICP-OES analizlerinde rastlanılan, metal yapıları ile ilişki kurulabilir ve bu bilgi ışığında materyalin Ti içermesi nedeniyle yaklaşık 2079 bandında meydana gelen sinyal literatürde, O₂ ve H₂ ile ön işleminden geçirilmiş TiO₂ bileşiğinin CO adsorpsiyonu ile açıklanmıştır (Shen vd., 2014). Materyalin içerisinde ICP-OES ile tespit edilen Ti elementi bu veriyi doğrulayabilir niteliktedir. 1994 civarında meydana gelen yeni sinyal ise, 1900-2100 aralığını kapsar şekilde, Ti elementinin oksitlenmesi ile ilişkilendirilebilir (Gupta vd., 1992; McQuire ve Rochester, 1995). 1810 dolayında

görülen sinyal, 1813-1810 aralığında absorblandığı bildirilen Cu+-NO mononitrosiller ile ilgili olduğu bildirilmiştir (Hadjiivanov vd., 2003). 1630 civarı sinyalin gerilemesi, lignin yapıların yıkılması ile açıklanmıştır. Bu ligninin içerdiği bir aromatik olabileceğinden, ısıl işlemle zayıflamış olduğu görülmektedir (Cui vd., 2017; Sakulthaew vd., 2021). 1407 bandındaki sinyal genişlemesi C-C bağlarına aittir ve KFÜ materyalinin ısıl işlemler sonucunda karbon yapılarının belirginleşmesi sonucu güçlenmiştir. Ayrıca, 870-1120 aralığındaki sinyaller, kloridin ve CO₃ gruplarının varlığına işaret etmektedir (Das vd., 2021). Kloridlerin, özellikle termal süreçlerde yanma ekipmanında tahribata neden olduğu, kül ergime sıcaklığını düşürdüğü, çelik yapılar üzerinde yıkıcı etkileri olduğu, literatürde bildirilmiştir (Hupa vd., 2017). Yaklaşık 427 sinyalinde, alifatik sülfürlerin sinyalinin kaybolduğu gözlemlenmiştir. 1030 dolaylarında, KFÜ materyalinde görülen selüloz yapılarının gerilediği görülmüştür. Isıl işlemler, aromatiklerin ve nem sinyallerinin gerilemesine ya da yok olmasına neden olmuştur.



Şekil 4.38. KFÜ ve karbon materyalinin karşılaştırmalı FTIR analizi

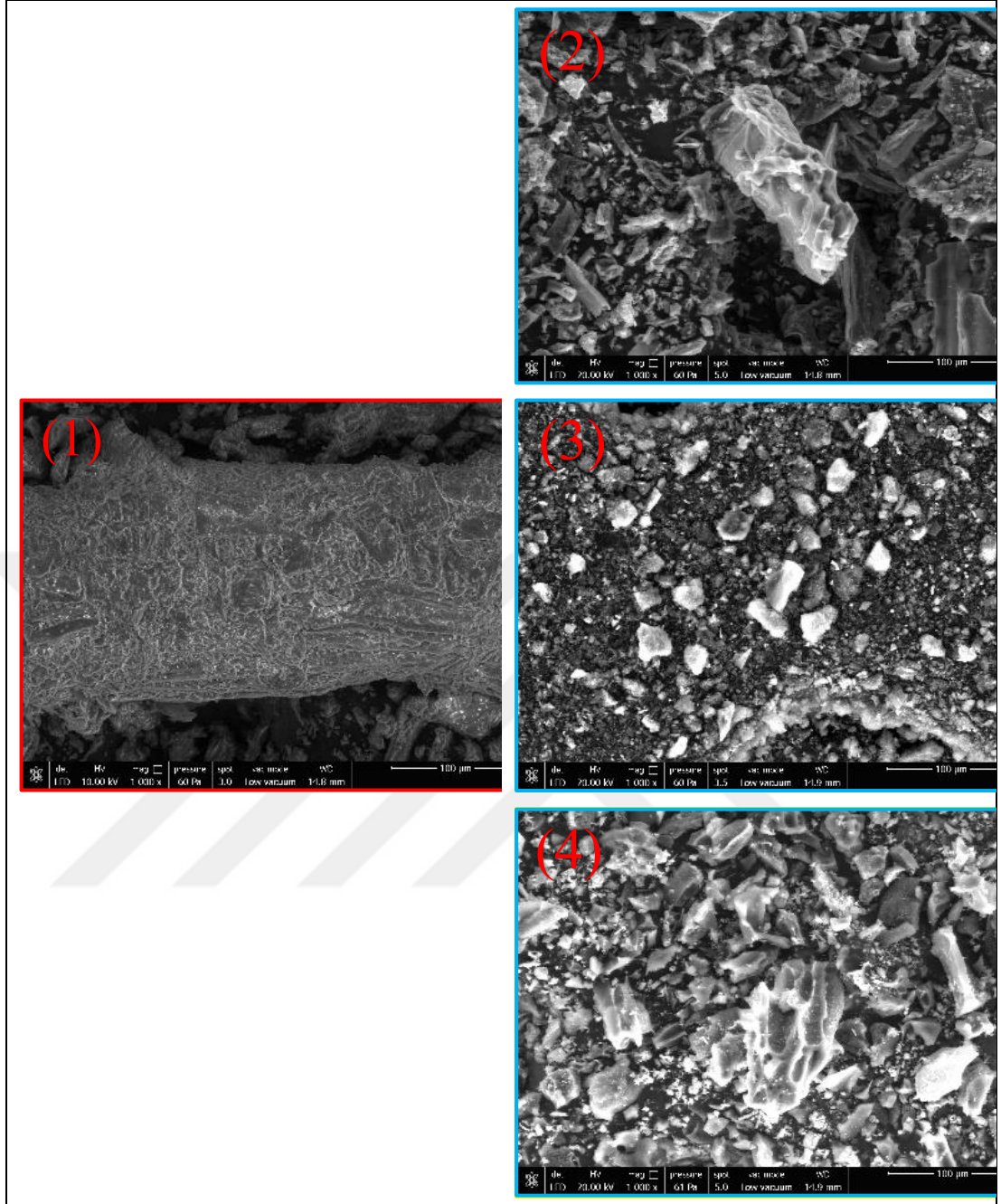
KFÜ-KOH, KFÜ-H₃PO₄ ve KFÜ-ZnCl₂ materyallerinin KFÜ ve KFÜ-800-30 materyalleri karşılaştırmalı sonuçları Şekil 4.39'da verilmiştir. Ana materyalde görülen, nem, aromatikler ve organik bileşenlere ait sinyallerin, kaybolduğu görülmektedir. KFÜ, KFÜ-800-30 ve üretilen aktif karbonlara ait FTIR grafiği incelendiğinde, KFÜ ana materyalinde bulunmayan ancak ısıtılma işlemiyle oluşan KFÜ-800-30 ve diğer tüm materyallerde görülen, 2000-2200 bandı sinyallerinin, Si-H bağlarına atfedildiği belirtilmiştir. KFÜ-H₃PO₄ materyali asidik karakterli olduğundan, bu sinyal asit etkisi nedeniyle zayıf bir sinyale sahiptir. Yalnızca KFÜ-KOH materyalinde yıkıma uğramadan kaldığı görülen 1420 civarı sinyal bir C-O esnemesine aittir. KOH kimyasalı ile aktivasyon, bu bağlarda tam bir yıkıma neden olmamıştır. KFÜ-KOH'de görülen ancak KFÜ-ZnCl₂ ve KFÜ-H₃PO₄ de bulunmayan 1396 sinyali, alkan içeren bileşiklerde C-H gerilmesini ya da karboksilik asitlerde C-O gerilimi ya da O-H deformasyonu ile açıklanabilir (Mwaniki vd., 2020). KFÜ-KOH ve KFÜ-ZnCl₂ materyallerinde daha sivri biçimde görülen 2160 sinyalinin KFÜ-H₃PO₄ materyalinde gerilediği görülmüştür. Bu sinyalin bir C≡N bağına ait olduğu bildirilmiştir. 868 sinyalinde, yalnızca KFÜ-KOH'de görülen sinyal C-Cl eğilmesi ile açıklanmıştır (Ramachandran vd., 2012). KFÜ-KOH'de görülen 1001 sinyali, C-O-C'dir. KOH ile aktive edilmiş birçok aktif karbonda bulunmaktadır (Efimov vd., 2019).



Şekil 4.39. KFÜ ve karbon materyalinin, üretilen aktif karbonlarla birlikte karşılaştırmalı FTIR analizi

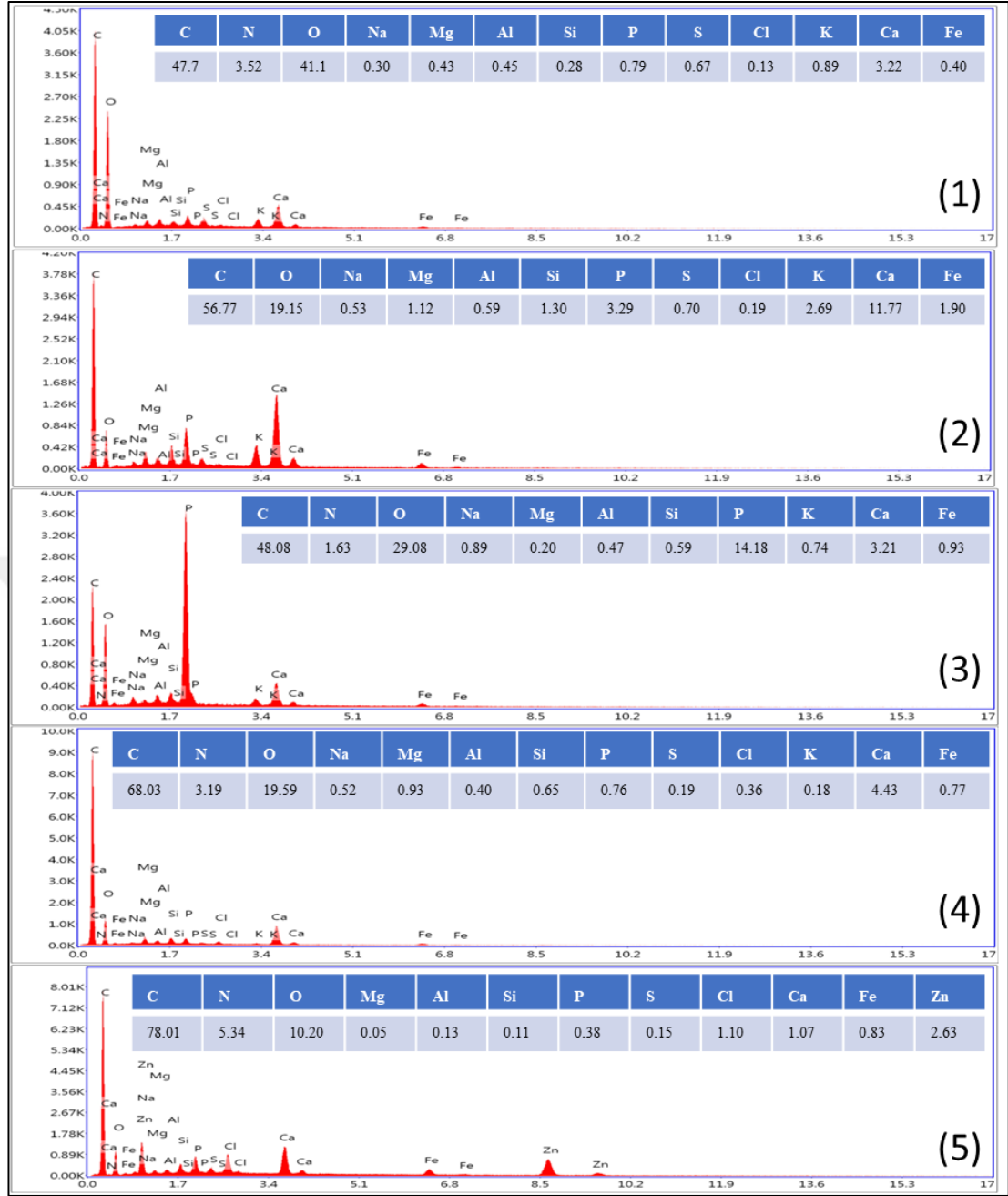
4.10.4. SEM EDS analizleri

Materyallere ait SEM görüntüleri, sırasıyla 1, 2, 3 ve 4 numaralı şekillerde KFÜ, KFÜ- H_3PO_4 , KFÜ-KOH ve KFÜ- $ZnCl_2$ materyalleri için sunulmuştur. 10 000 kez büyütülmüş görsellerde, başlangıç materyaline göre özellikle 3 ve 4 no'lu görsellerde, materyalin daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Aktivasyon işlemi materyallerin yüzey morfolojisinde oldukça büyük değişimlere neden olmuştur. Başlangıç materyali, sıkı bir yapıdadır ve gözenek içermemektedir. İşlem görmüş tüm materyallerde, çatlaklar, yarıklar, gözenekler farklı yönlü düzensiz kırıklar ve farklı boyutlarda çeşitli taneler görülmektedir. Ayrıca aktivasyon işlemi sonucunda, materyal yüzeyinde ana materyalde bulunmayan çeşitli boyutlarda tanecikler görülmektedir (Şekil 4.40).



Şekil 4.40. KFÜ, KFÜ-H₃PO₄, KFÜ-KOH ve KFÜ-ZnCl₂ materyallerine ait SEM görüntüleri (x10000)

Materyallere ait EDS analiz sonuçları aşağıdaki Şekil 4.41’de verilmiştir. Sonuçlar sırasıyla, KFÜ, KFÜ-800, KFÜ-H₃PO₄, KFÜ-KOH ve KFÜ-ZnCl₂ materyalleri için verilmiştir.

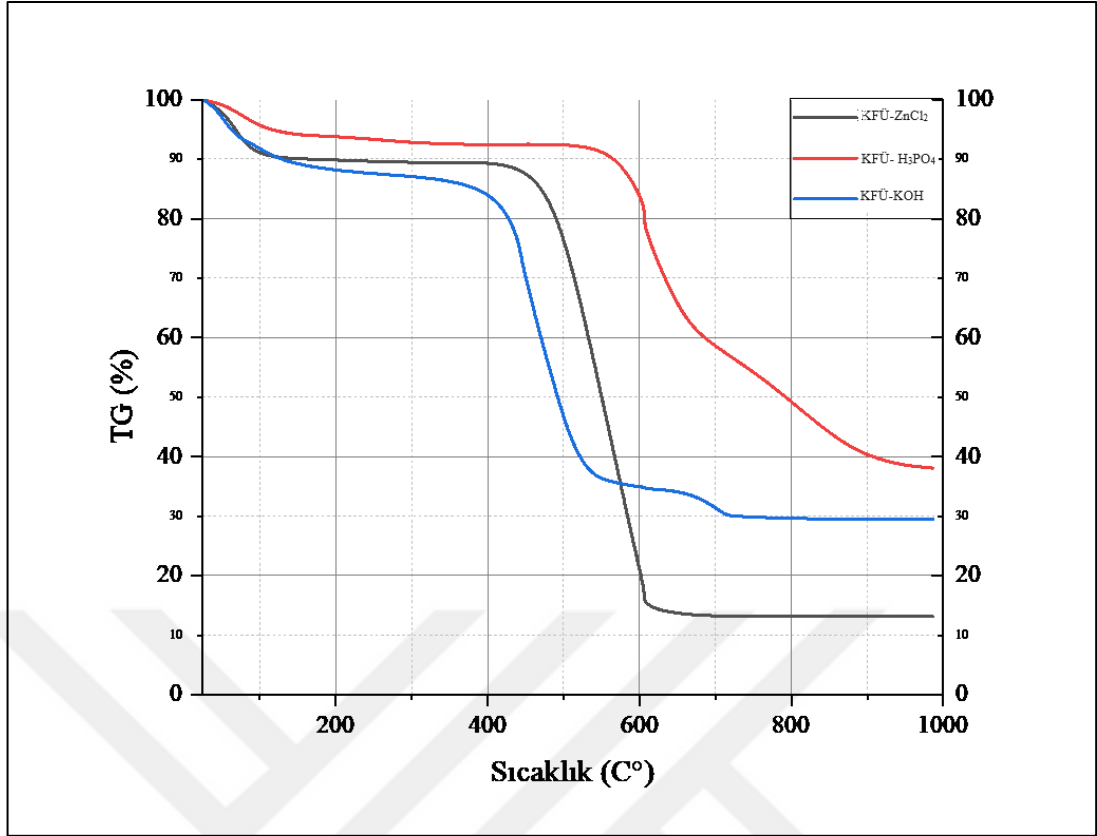


Şekil 4.41. KFÜ, KFÜ-800, KFÜ-H₃PO₄, KFÜ-KOH ve KFÜ-ZnCl₂ materyallerine ait EDS sonuçları

Sonuçlar incelendiğinde, ana materyalin ısıt işlemler ve kimyasal aktivasyon sonucu, karbon oranının artırıldığı, ayrıca en yüksek karbon miktarına, en yüksek BET-İyot Numarası-Metilen numarası değerlerine sahip KFÜ-ZnCl₂'nin sahip olduğu ve diğer materyallerin aynı değerler için karbon miktarları ile tam bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Isıt işlemler ve aktivasyon işlemlerinin O elementinin miktarında bir azalmaya neden olduğu sonuçlarda görülmektedir.

4.10.5. Aktif karbon materyallerinin termogravimetrik analizi

KFÜ-KOH, KFÜ-H₃PO₄ ve KFÜ-ZnCl₂ materyallerine ilişkin TG eğrileri (Şekil 4.42) incelendiğinde, başlangıçta (0-100°C aralığında) meydana gelen kütle kaybının, materyallerin gözenek yapılarında adsorbe edilen suyun uzaklaşmış olmasından kaynaklandığı görülmektedir (Julien vd., 1998). ZnCl₂'nin erime noktası yaklaşık 290°C ve kaynama noktası 732°C'dir (Chen vd., 2022). KFÜ-ZnCl₂ materyalinin, TG eğrisi incelendiğinde, KFÜ-KOH ve KFÜ-H₃PO₄ materyalleri ile bariz farklılıklar görülmektedir. ZnCl₂'nin aktivasyon mekanizmasının, dehidrasyon ile ilgili olduğu bilinmektedir. Ancak ZnCl₂, aynı zamanda karbonizasyon işlemi sırasında katran oluşumunu sınırlayarak kalan katı ürünün verimini de iyileştirici etkilere sahiptir (Kaya vd., 2018). 350-600°C sıcaklıklar arasında meydana gelen kütle değişimi, ZnCl₂'nin evaporasyonu nedeniyle meydana gelmektedir. ZnCl₂ ile muamele edilen materyalin termal süreçlerinin geciktiği görülmektedir. Ayrıca KFÜ-ZnCl₂ materyali için 600°C'nin üzerinde meydana gelen kütle değişiminin, materyal yüzeyine tutunmuş organik yapılardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Macedo vd., 2008). KFÜ-ZnCl₂ materyalinin daha kararlı bir davranış sergilemesinin nedeni, ZnCl₂'nin varlığının pirolizdeki reaksiyonların seyrini değiştirmesi ve böylece yanma açısından zararlı katran ürünlerin daha az oluşmasıdır. Çinko klorür, kaynak malzemelerdeki hidrojen ve oksijen atomlarının hidrokarbonlar veya oksijenli organik bileşikler yerine su olarak sıyrılmasına neden olur. Sonuç olarak, karbon verimi fiziksel aktivasyondan elde edilenden çok daha yüksektir (Hassler, 1974; Hu vd., 2001).

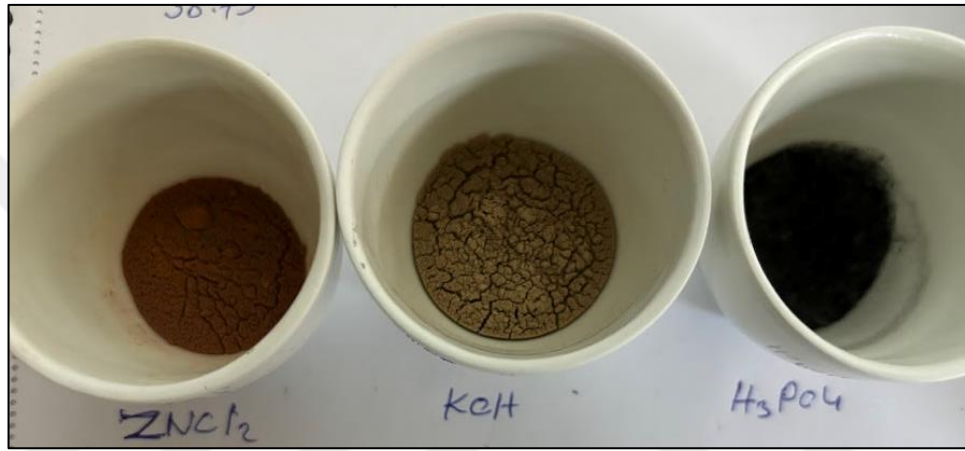


Şekil 4.42. Aktif karbon materyallerine ait TG analizi

Fosforik asit ile aktivasyonun Na, K, Ca, Mg ve Fe gibi elementleri etkin biçimde giderilebilmesine rağmen, fosfor içeren yeni fazların oluşumunun kül veriminde artışa neden olabileceği belirtilmiştir (Haykiri-Acma ve Yaman, 2019). Ayrıca materyallerin, KFÜ-KOH'de yaklaşık %30, KFÜ-H₃PO₄'de yaklaşık %40 kül içerdiği görülmektedir. Yaygın olarak kullanılan H₃PO₄ gibi asidik kimyasal aktivasyon materyallerinin, genellikle yüksek aktivasyon enerjisi, yüksek kirlilik ve geri kazanım problemleri olduğu bilinmektedir. Ayrıca, ZnCl₂ ve KOH kimyasalları, düşük aktivasyon sıcaklığı ve yüksek biyokömür verimi avantajlarına sahiptir. Literatürde belirtilen bu durumlara ek olarak ZnCl₂ ve KOH, BET ve İyot Numarası değerlerinin H₃PO₄ kimyasalından yüksek olarak bildirilmiş olması mevcut çalışma ile örtüşmektedir. Ayrıca asidin, ciddi korozyona, gözenek yapılarının çökmesine sebep olmuş olması muhtemeldir (Liu vd., 2020). ZnCl₂ karbonizasyon sırasında dehidrasyonu düzenlemiştir. Karbon iskeletinin kömürleşmesine ve aromatisasyonuna ve gözenekli yapının oluşmasına yol açmıştır. Ayrıca, ZnCl₂ katran oluşumunu da kısıtlamıştır. ZnCl₂ aktivasyonunda reaksiyonlar, selülozların ve ligninin daha küçük bir mol kütlesine sahip ara maddelere ayrışmasına veya depolimerizasyonuna neden olmuştur. H₂O, CO, CO₂, CH₄ ve aldehytler gibi gaz halindeki uçucular materyal

yüzeyinden salınmıştır ve materyal alifatiklerin uçması ile daha aromatik bir yapıya sahip olmuştur (Qian vd., 2007).

Materyallerin sıcaklık karşısındaki davranışları, Termogravimetrik analizlerin sonucunun daha iyi anlaşılması için kül fırınında incelenerek, geriye kalan materyaller, incelenmiştir (Şekil 4.43). Yanma sonunda en az madde KFÜ-ZnCl₂ materyalinde kalırken, KFÜ-H₃PO₄ materyali krozeyi tahrip etmiştir. Kalan materyal krozeden ayrıştırılamamıştır (Şekil 4.44).

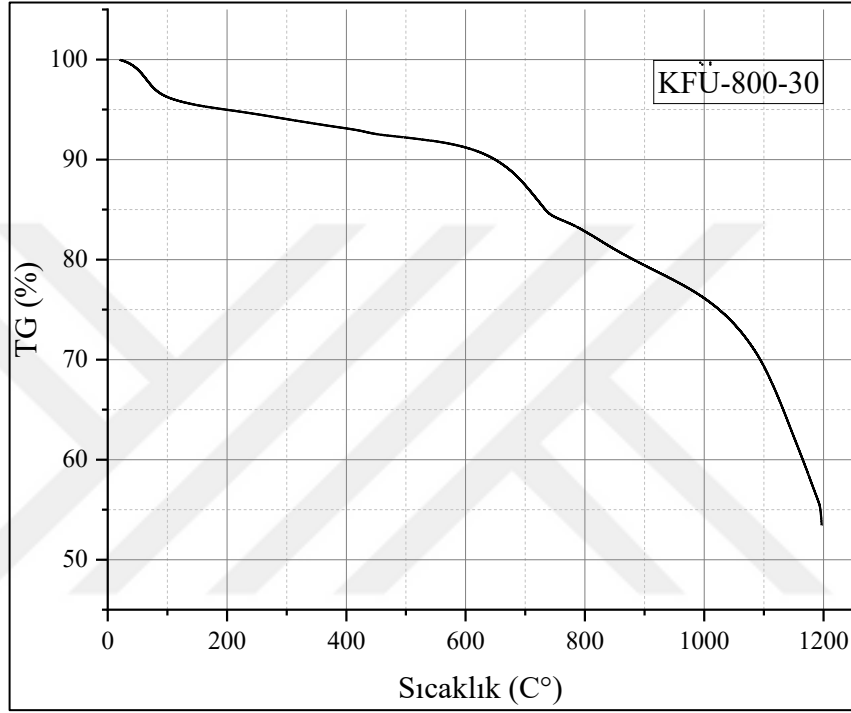


Şekil 4.43. Aktif karbon materyallerinden geriye kalan yanma sonu kül



Şekil 4.44. KFÜ-H₃PO₄ materyalinin krozedeki yakılması ile geriye kalan tahrip edilmiş ve krozeden ayrıştırılamayan biyokütle materyali

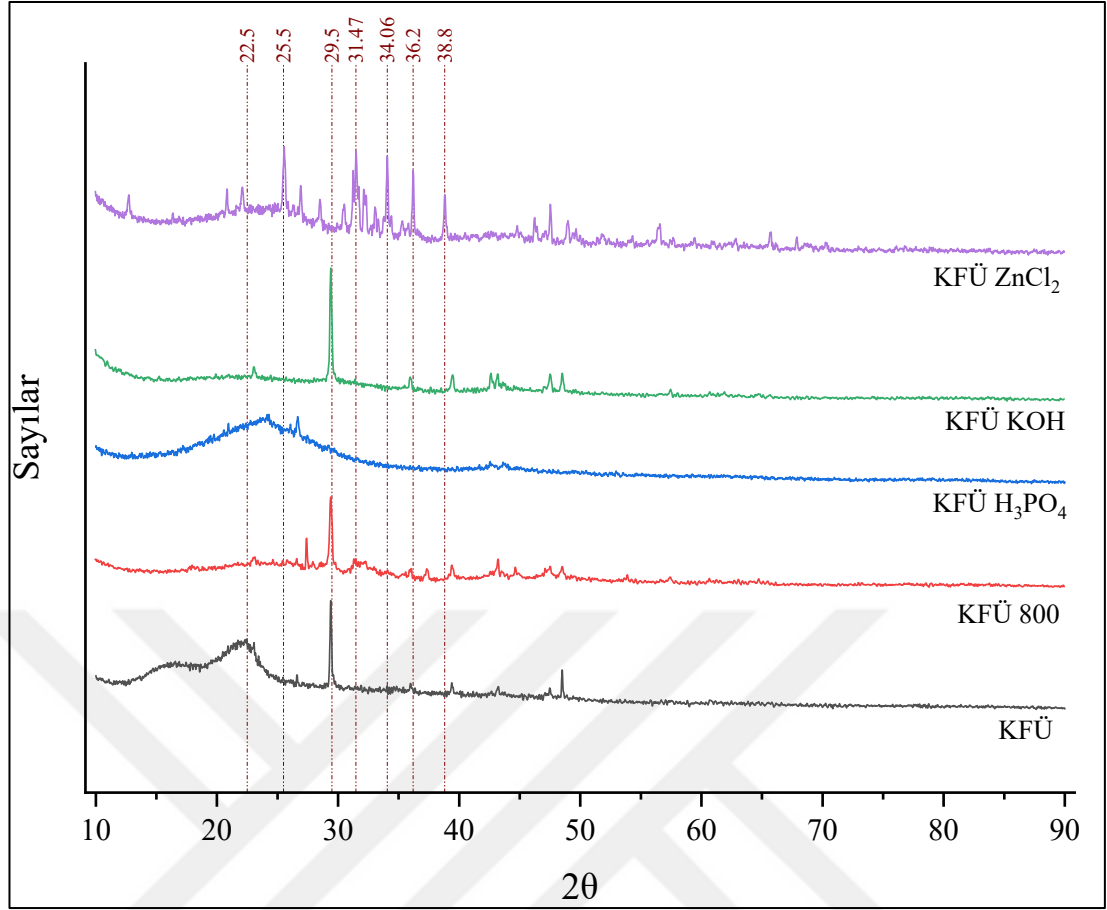
Materyalin, yalnızca ısı işlem ile karbonlaştırılmış hali olan KFÜ-800-30 durumuna göre, materyalin termal bozunmasının oldukça değişken bir yol izlediği ve %55'e yakın bir miktarda küle sahip olduğu, yani içerisinde %55 miktarda inorganik, ekstraktif, metal materyali olabileceği belirlenmiştir. KFÜ-ZnCl₂ işlemi, materyalin daha kararlı, daha düzenli bir termal profile sahip olmasına neden olmuştur. KFÜ-800-30 materyali için TG grafiği aşağıda Şekil 4.45'de görülmektedir.



Şekil 4.45. KFÜ-800 Materyali için TG grafiği

4.10.6. Aktif karbon materyallerinin XRD analizi

$2\Theta=25.5$ civarında görülen pik, grafitik yapıda bir karbondur (Lee vd., 2010; Goswami vd., 2022; Abu-Zied vd., 2023; Sayed vd., 2024). $2\Theta=25.5$ piki, yalnızca KFÜ-ZnCl₂ materyalinde görülmektedir ve elementel analiz ile belirlenen %75 karbon oranı ile bu durum desteklenmektedir. $2\Theta=22.5$ civarında görülen pikin bir amorf silika yapısına ait olduğu bildirilmiştir (Guo ve Rockstraw, 2007). $2\Theta=29.5$ civarında görülen pik ise kireçtaşı formunda Ca elementine aittir (Park vd., 2007). $2\Theta=29.5$ pikinin, KFÜ-ZnCl₂ ve KFÜ-H₃PO₄ materyallerinde görülmediği, KFÜ-KOH materyalinde ise oldukça yüksek bir değerde olduğu görülmektedir (Şekil 4.46).



Şekil 4.46. Tüm materyallere ait XRD analizleri

$2\theta=31.5$ pikinin, Co_3O_4 ile ilgili bir pik olduğu literatürde bildirilmiştir (Mu vd., 2017; Prabhin vd., 2020). $2\theta=38.8$ piki, CuO 'nun ifadesidir (Nie vd., 2012; Romero vd., 2012; Fichtner vd., 2013; Balasubramanian vd., 2020). Bu pike yalnızca KFÜ-ZnCl_2 materyalinde rastlanmaktadır, bölüm 4.9.2'de açıklanan ICP-OES analizlerinde bakır miktarı en yüksek oranda KFÜ-ZnCl_2 materyalinde görülmektedir, piroliz işlemi ile, CuO bileşiğinin meydana gelmiş olması muhtemeldir. Aynı şekilde, ısıt işlemler sonucu KFÜ-ZnCl_2 materyalinde meydana gelmiş olması muhtemel $2\theta=31.47$ ve $2\theta=36.2$ piki bir ZnO yapısına aittir (Kusmanto vd., 2008; Sanatgar-Delshade vd., 2011; Mosayebi vd., 2015; Magzoub vd., 2019; Ebrahimi vd., 2022; Xiang vd., 2024). $2\theta=34.06$ piki bir CaO yapısına aittir (Talha ve Sulaiman, 2018). $2\theta=31.5$ 'de görülen pik bir CaCO_3 yapısına atfedilmiştir (Kusmanto vd., 2008).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada kullanılan materyal, arzı yönünden sürekli ve düzenli atıklardır. Çalışmaya konu olan atıklar, Türkiye'de 106 adet biyogaz tesisinden, tesislerin üretim reçetelerine göre çok farklı karakterlerde yıllık yaklaşık 12.7 milyon ton katı fermente ürünü temsil etmektedir. Bu yönüyle katı fermente ürün atıkları sürekli ve yüksek miktarlı atıklardır. Bu materyal için yapılabilecek araştırmalar çevresel açıdan literatüre ve uygulamaya değer katabilecektir. Yakıt peletleri, çok büyük ölçüde ağaç kökenli materyallerden üretilmektedir ancak ağaç hammadde materyalleri birçok başka endüstriye hammadde teşkil eden ve kaynak yönünden yenilenmesi uzun süren değerli materyallerdir. Bu nedenle alternatif pelet hammaddelerinin tespit edilerek ya da pelet standartlarının izin verdiği %2'den düşük katkı oranları gözetilerek, yeni ve sürdürülebilir yakıt peleti üretimi önem kazanmaktadır.

Çalışmaya konu olan materyaller, homojen bir yapı göstermemektedir bu durum yapılan çalışmalarda varyansın düşük tutulmasını zorlaştırmaktadır. Materyallerle yapılan çalışmalarda olağandan yüksek tekerrür miktarı önerilmektedir. Karışık üretim ve nakliye süreçlerinden geçen, kümes hayvancılığının atıklarıdır. Materyalin elementel kompozisyonu, silisyumdan titanyuma, kromdan stratenyuma ve ağır metallere kadar, oldukça geniş bir perspektifte elementler içermektedir. Materyal genel olarak heterojendir ve tanılanması basit neden-sonuç ilişkilerinden öte derinlemesine çalışmalar ve incelemeler gerektirmektedir. K, Ca, Mg, Na, P gibi elementler içeren bu materyalin, gübre olarak kullanımı uzun vadede tuz toksisitesine, drenaj sorunlarına, kuraklaşmaya ve taban sularının kirlenmesine neden olabilecek potansiyel içermektedir, ayrıca ekonomik olarak nakledilmesi mümkün olsa bile, gübreleme ihtiyaçları kısıtlıdır. Materyal içeriğinde, Pb, Cd, As gibi elementler bulunmaktadır. Yakma sistemlerini tahrip edebilecek çok sayıda elementi ve zararlı emisyonu içeren materyal, fiziksel pelet özellikleri açısından da oldukça düşük özelliklere sahiptir. Buna ek olarak, materyal oldukça düşük bir karbon içeriğine sahiptir. Materyal kimyasının, termokimyasal süreçlerle yakıt olarak değerlendirilmeye uygun olduğunun varsayıldığı durumda bile, materyal doğası gereği suyla ilişki kurma isteğindedir bu durum materyalin depolanmasını, taşınmasını ve bekletilmesini oldukça güç hale getirmektedir. Peletlerin su absorpsiyon ilişkisi detaylıca incelenmiş ve materyalin suyla karşılaştığı andan itibaren hızla pelet yapısını kaybettiği

gözlemlenmiştir. Ayrıca, materyalin nem alması, eksik yanmaya ve dolaylı olarak CO emisyonlarına yol açabilecek potansiyele sahiptir. Torefaksiyon işleminin materyali önemli ölçüde hidrofobik bir yapıya dönüştürdüğü tespit edilmiştir. Bu işlemle peletlerin fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır; ancak, torefaksiyon için harcanan enerjinin, elde edilen faydayı karşılamadığı görülmektedir. Örneğin, peletlerin kalorifik değerini yalnızca 300 kalori yükseltmek için yaklaşık 290°C'de 60 dakikalık bir işlem gerekmektedir. Yüksek selüloz yapıları ve düşük lignin miktarı nedeniyle, torefaksiyon işlemi yakıt peletlerinin fiziksel özelliklerinde beklenen iyileşmeyi sağlayamamıştır. Peletlerin torefaksiyonu ile, tutuşma sıcaklığı, yanma sonu sıcaklığı, pik sıcaklığı gibi parametreler ileri sıcaklıklara taşınmıştır ancak yanma parametrelerinin büyük bir ölçüde iyileştiğinden bahsedilebilecek veriye ulaşılamamıştır. Torefaksiyon ön işlemi, KFÜ materyalinin yüksek seviye bir biyoyakıt dönüşümüyle sonuçlanmamıştır.

Yağ içeriği deneysel olarak ölçülmemiştir ancak, sezgisel ve duyuşsal olarak kontrollerde, materyalin, yağ içermediğı bariz biçimde ortaya konulabilmektedir bu durum materyalin içerdığı yağlara dayalı bir işlemle geri kazanım potansiyeli bulunmadığını açıkça ifade etmektedir. Peletler, 3.15 mm'den ince partikül maddeleri standartların izin verdiğinden yüksek miktarda içermektedir. İnsan sağlığına doğrudan etki edebilecek bu partiküller, aerosol ve toz emisyonlarını oluşturarak çevresel tehdidi ileri bir boyuta taşımaktadır. Ayrıca pelet materyallerinin mekanik dayanımı düşüktür. Bu durum mekanik etkiler sonucunda sürekli olarak kütle kaybına ve ince tozların üretimine neden olabilecek potansiyeli içerir. Peletlerin torefaksiyonu için, üretilmiş peletler tekrar torefaksiyon için nakledilmiş, torefaksiyon sistemine boşaltılmış ve işlem bitince tekrar paketlenmiştir. Bu durumun peletlerde fazladan mekanik yıpratıcı etki oluşturduğu düşünülmektedir. Torefaksiyon ve diğer ısı işlemlerin, mümkün olduğunca hammaddenin kaynağında ve anlık olarak tasarlanmış olması gerekmektedir. Peletlerin içeriğinde, sabit karbon miktarı oldukça düşük seviyelerdedir. Bu peletlerin düşük kalorifik değere sahip olmasının başka bir nedenidir. Al, Si, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Cl, K ve Na gibi elementleri ve Cd, As ve Pb gibi ağır metalleri içeren bu materyallerin, ağaç materyallerine göre (ağaç peletleri için bu sınır değeri 0.07'dir) yüksek kül içeriğı ve emisyon değeri de göz önünde bulundurulduğunda konutlarda yakıt peleti olarak değerlendirilmesini olanaksız hale getirmektedir. Materyalin direkt olarak ana yakıt kaynağı olarak yakılması mümkün

görülmemektedir. Ancak nispeten düşük kül içeriği ve ortalamanın altında karbon içeriği düşünüldüğünde, yüksek ya da orta kaliteli yakıtlarla çok düşük miktarlarda (ENplus için izin verilen değer $<2\%$ 'dir) karıştırılarak yakılması mümkün olabilecektir. Tüm aktivasyon işlemlerinde K elementinde azalma meydana geldiği görülmektedir, bu durum çalışmada ilgili yerlerde ifade edilen K elementinin neden olduğu aerosol emisyonlarını iyileştirici bir etkiye sebep olabilmektedir.

Optimizasyon deneyleri ile elde edilen 800°C 'de 30 dakikalık ısıtma işlemi, peletlerin karbon oranını yüzde 53'e kadar çıkarmıştır. 800°C 'de 30 dakika işlem gören materyalin kütle verimi, yaklaşık 30% olarak ölçülmüştür ve 35% oranında kül içerdiği ve 1% oranında nem içerdiği belirlenmiştir. Atık ısı kullanılarak bu dönüşümün tamamlanmasının mümkün olduğu durumda, emisyon değerlerinin insan ve çevre sağlığına uyumu gözetilmelidir. Piroliz ile karbonu yükseltilmiş bu materyal içinde dezavantaj gibi görülen 35% oranında kül miktarı, küllerin bileşimi XRF analizleri ile incelendiğinde, Ca, Si, Ti, Al, Fe gibi çimento endüstrisi sektörüne katkı maddesi sağlayabilecek materyaller içerdiğinden avantaja çevrilebilir özelliktedir.

Materyallerin, yakıt olarak değerlendirilmesi standartlarla uyum göstermediğinden, değerlendirilmesi için alternatif bir metot arayışında, aktif karbon üretimi olanakları araştırılmıştır. Aktif karbon üretimi, en yalın ve gerçekçi koşullar gözetilerek, sahada uygulanabilirliği gerçekçi olması açısından, yukarıda bahsedilen motor atık ısı ile (tesiste biyogaz-elektrik dönüşümü 7MW gücünde bir gemi motoru ile gerçekleştirilmektedir ve bu motor atık ısı üretmektedir), ZnCl_2 , KOH ve H_3PO_4 gibi yaygın ve ekonomik olarak ulaşılabilir materyaller kullanarak ve üretimlerinin ardından yıkama için musluk suyu kullanılarak incelenmiştir. Başlangıçta yalnızca, $4.49 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olan KFÜ materyali, herhangi bir adsorpsiyon yeteneğine sahip değilken, yapılan çalışmalar sonucunda ZnCl_2 aktivasyonu ile $582.76 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzeye ve 1759.9 mg/g iyot numarasına sahip bir karbon materyaline dönüştürülmüştür. KOH ile aktivasyon için $457.31 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı ve 1295.4 mg/g iyot numarasına sahip materyal elde edilmiştir. H_3PO_4 , yaygın bir aktivasyon kimyasalı olsa da KFÜ materyalinin aktivasyonu için başarısızlıkla sonuçlanmıştır. KFÜ materyalinin yalnızca ısıtma işlemi görmüş olduğu halde, 800°C 'de 30 dakikalık işlemde, kütlelerinin yaklaşık yüzde 55'inin kül olarak geriye kaldığı görülmektedir.

Ancak ZnCl_2 ile aktivasyonunda, kül oranının yalnızca yaklaşık %12 olduğu ve oldukça stabil bir termal bozunma profili gösterdiği belirlenmiştir. ZnCl_2 kimyasalı ile aktivasyonda, materyal içerisindeki kül ve safsızlıkların giderildiği açıkça ortaya konulmuştur. ZnCl_2 kimyasal aktivasyonunun, KFÜ materyali için karbonlu materyallerin türetilmesinde ideal bir metot olduğu belirtilmiştir.

Aktif karbon üretiminde, ön işlemler, çeşitli aktivasyon kimyasalları, emprenye oranı, emprenye süresi, karıştırma, ısıtma, farklı kimyasalların birlikte emprenyede kullanılması gibi, sonuçlara etki eden birçok parametre bulunmaktadır. Çalışmada, en yaygın aktivasyon metotlarının en temel yollarla başarısı incelenmiştir. Sonuçların, başarılı sonuçlanan ZnCl_2 ile aktivasyon için çeşitli parametrelerin optimizasyonu ile daha da geliştirilebilir olduğu düşünülmektedir. Üretilen aktif karbon materyallerinin, üretildiği tesiste su arıtmada kullanılmasının olanakları üzerine yapılacak çalışmalar döngüsel ekonomi açısından önemlidir.

Çalışma bulgularında elde edilen en önemli sonuç, oldukça karışık ve düzensiz yapılı ve düşük karbon içeriğine sahip bu materyalde, ZnCl_2 kimyasalı ile aktivasyonda yüksek karbon içeriğine sahip grafitik yapıların meydana geldiği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abdulummini, M. M., Zigan, S., Bradley, M. S. A., & Lestander, T. A. (2020). Fuel pellet breakage in pneumatic transport and durability tests. *Renewable Energy*, 157, 911-919. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2020.04.116>
- Abelha, P., Gulyurtlu, I., Boavida, D., Barros, J. S., Cabrita, I., Leahy, J., Kelleher, B., & Leahy, M. (2003). Combustion of poultry litter in a fluidised bed combustor☆. *Fuel*, 82(6), 687-692. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00317-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00317-4)
- Abu-Zied, B. M., Ali, T. T., & Adly, L. (2023). Sodium borohydride hydrolysis over mesoporous spherical carbon obtained from jasmine flower extract. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(29), 10829-10840. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.12.159>
- Acharya, B., & Dutta, A. (2016). Fuel property enhancement of lignocellulosic and nonlignocellulosic biomass through torrefaction. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 6(2), 139-149. <https://doi.org/10.1007/S13399-015-0170-X/FIGURES/11>
- Acharya, B., Dutta, A., & Minaret, J. (2015). Review on comparative study of dry and wet torrefaction. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 12, 26-37. <https://doi.org/10.1016/J.SETA.2015.08.003>
- Afdhol, M. K., Amiliana, R. A., Hanafi, A., & Rachmanda, B. (2017). Preparation of Activated Carbon from Palm Shells using KOH and ZnCl₂ as the Activating Agent. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 180(1), 012282. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/180/1/012282>
- Akkaya, E. (2016). ANFIS based prediction model for biomass heating value using proximate analysis components. *Fuel*, 180, 687-693. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2016.04.112>
- Alaya, M. N., Hourieh, M. A., Youssef, A. M., & El-Sejarah, F. (2000). Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physical activation. *Adsorption Science & Technology*, 18(1), 27-42. <https://doi.org/10.1260/0263617001493251>
- Alexandratos, N. (2009). World food and agriculture to 2030/50. In *Highlights and views from MID-2009: Paper for the Expert Meeting on "How to Feed the World in (Vol. 2050). (pp. 1-32)*
- Aller, D., Bakshi, S., & Laird, D. A. (2017). Modified method for proximate analysis of biochars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 335-342. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.01.012>
- Aneja, V. P., Schlesinger, W. H., & Erisman, J. W. (2009). Effects of agriculture upon the air quality and climate: Research, policy, and regulations. *Environmental Science and Technology*, 43(12), 4234-4240.

- Angulo, E., Brufau, J., & Esteve-Garcia, E. (1996). Effect of a sepiolite product on pellet durability in pig diets differing in particle size and in broiler starter and finisher diets. *Animal Feed Science and Technology*, 63(1-4), 25-34. [https://doi.org/10.1016/S0377-8401\(96\)01036-X](https://doi.org/10.1016/S0377-8401(96)01036-X)
- Anthony, E. J. (1995). Fluidized bed combustion of alternative solid fuels; status, successes and problems of the technology. *Progress in Energy and Combustion Science*, 21(3), 239-268. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(95\)00005-3](https://doi.org/10.1016/0360-1285(95)00005-3)
- Ateş, F., & Işıkdag, M. A. (2008). Evaluation of the role of the pyrolysis temperature in straw biomass samples and characterization of the oils by GC/MS. *Energy and Fuels*, 22(3), 1936-1943. <https://doi.org/10.1021/EF7006276>
- Aygün, A., Yeniso-y-Karakaş, S., & Duman, I. (2003). Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 66(2-3), 189-195. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2003.08.028>
- Ayres, R. U. (2007). On the practical limits to substitution. *Ecological Economics*, 61(1), 115-128. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLECON.2006.02.011>
- Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M., & Montiel, A. (2009). Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 1522-1529. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.06.041>
- Bakışan, C., Dumanlı, A. G., & Yürüm, Y. (2009). Trace elements in Turkish biomass fuels: Ashes of wheat straw, olive bagasse and hazelnut shell. *Fuel*, 88(10), 1842-1851. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2009.04.027>
- Balasubramanian, V., Kannan, S., Nishanthi, S. T., Sivakumar, G., & Mohanraj, K. (2020). Elucidate the pseudocapacitive behaviour of CuWO₄ electrode synthesized by solid-state reaction. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(13), 10142-10150. <https://doi.org/10.1007/S10854-020-03559-5/FIGURES/7>
- Barbanera, M., Lascaro, E., Stanzione, V., Esposito, A., Altieri, R., & Bufacchi, M. (2016). Characterization of pellets from mixing olive pomace and olive tree pruning. *Renewable Energy*, 88, 185-191. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2015.11.037>
- Barker, G. (2006). The agricultural revolution in prehistory: why did foragers become farmers? (C. 1). https://www.google.com/books?hl=en&lr=&id=_4hNEAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR9&dq=agriculture+revolution&ots=eNqznwk-FU&sig=kLotqBRkJLuBDf1KB3FSERRbck (Son erişim tarihi: 11 Ocak 2024)
- Basu, P. (2018). *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*. Academic Press.

- Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü (2010). Biyokütle yakıtları emisyon sınır değerleri. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2010/06/20100608-4.htm> Son erişim tarihi: 30 Nisan 2024)
- Baxter, L. L. (1998). Influence of ash deposit chemistry and structure on physical and transport properties. *Fuel Processing Technology*, 56(1-2), 81-88. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00086-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00086-6)
- Baxter, L. L., Miles, T. R., Miles, T. R., Jenkins, B. M., Milne, T., Dayton, D., Bryers, R. W., & Oden, L. L. (1998). The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. *Fuel Processing Technology*, 54(1-3), 47-78. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00060-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00060-X)
- Baytar, O., Şahin, Ö., Saka, C., & Ağrak, S. (2018). Characterization of microwave and conventional heating on the pyrolysis of pistachio shells for the adsorption of methylene blue and iodine. *Analytical Letters*, 51(14), 2205-2220. <https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1415920>
- Bayu, A., Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), 97-118. <https://doi.org/10.17509/ijost.v4i1.15806>
- Begum, S., & Fawzia, S. (2022). Characterization of fuel pellets from plastic (PET) waste. *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*, 1(4), 164-171. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820352-1.00008-0>
- Benadjemia, M., Milli re, L., Reinert, L., Benderdouche, N., & Duclaux, L. (2011). Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Fuel Processing Technology*, 92(6), 1203-1212. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2011.01.014>
- BEPA Enerji İşleri Genel Müdürlüğü (2024). Kümes hayvanları atık verileri. <https://bepa.enerji.gov.tr/> (Son erişim tarihi: 02 Mayıs 2024)
- Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M., & Addou, A. (2008). Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource Technology*, 99(17), 8441-8444. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2008.02.053>
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219, 499-511. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.12.038>
- Bitzer, C. C., & Sims, J. T. (1988). Estimating the availability of nitrogen in poultry manure through laboratory and field studies. *Journal of Environmental Quality*, 17(1), 47-54. <https://doi.org/10.2134/JEQ1988.00472425001700010007X>

- Blaustein, R. (2016). The Great Oxidation Event: Evolving understandings of how oxygenic life on Earth began. *BioScience*, 66(3), 189-195. <https://doi.org/10.1093/BIOSCI/BIV193>
- Bradfield, J., & Levi, M. P. (1984). Effect of species and wood to bark ratio on pelleting of southern woods. *Forest Products Journal*, 34(1), 61-63.
- Briggs, J. L., Maier, D. E., Watkins, B. A., & Behnke, K. C. (1999). Effect of ingredients and processing parameters on pellet quality. *Poultry Science*, 78(10), 1464-1471. <https://doi.org/10.1093/PS/78.10.1464>
- Bryers, R. W. (1996). Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 22(1), 29-120. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(95\)00012-7](https://doi.org/10.1016/0360-1285(95)00012-7)
- Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., & Laborie, M. P. (2013). The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 177-184. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2013.01.012>
- Carone, M. T., Pantaleo, A., & Pellerano, A. (2011). Influence of process parameters and biomass characteristics on the durability of pellets from the pruning residues of *Olea europaea* L. *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 402-410. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2010.08.052>
- Carroll, J. P., & Finnan, J. (2012). Physical and chemical properties of pellets from energy crops and cereal straws. *Biosystems Engineering*, 112(2), 151-159. <https://doi.org/10.1016/J.BIOSYSTEMSENG.2012.03.012>
- Cavalcanti, W. B., & Behnke, K. C. (2004). *The Effect of Ingredient Composition on The Physical Quality of Pelleted Feeds: a Mixture Experimental Approach*. Kansas State University.
- Channiwala, S. A., & Parikh, P. P. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81(8), 1051-1063. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4)
- Chen, L. C., Maciejczyk, P., & Thurston, G. D. (2022). Metals and air pollution. In *Handbook on the Toxicology of Metals: Volume I: General Considerations*. (pp. 137-182)
- Chen, W. H., Lin, B. J., Lin, Y. Y., Chu, Y. S., Ubando, A. T., Show, P. L., Ong, H. C., Chang, J. S., Ho, S. H., Culaba, A. B., Pétrissans, A., & Pétrissans, M. (2021). Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. *Progress in Energy and Combustion Science*, 82, 100887. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2020.100887>

- Chen, W. H., Peng, J., & Bi, X. T. (2015). A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 847-866. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.12.039>
- Chen, Y. C., Chen, W. H., Lin, B. J., Chang, J. S., & Ong, H. C. (2016). Impact of torrefaction on the composition, structure and reactivity of a microalga residue. *Applied Energy*, 181, 110-119. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2016.07.130>
- Chen, Y. C., Chen, W. H., Lin, B. J., Chang, J. S., & Ong, H. C. (2017). Fuel Property Variation of Biomass Undergoing Torrefaction. *Energy Procedia*, 105, 108-112. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2017.03.287>
- Cheng, Z., Guo, Z., Fu, P., Yang, J., & Wang, Q. (2021). New insights into the effects of methane and oxygen on heat/mass transfer in reactive porous media. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 129, 105652. <https://doi.org/10.1016/J.ICHEATMASSTRANSFER.2021.105652>
- Cherdkeattikul, S., Morisawa, Y., Tagami-Kanada, N., & Ida, T. (2023). FTIR and chemometric study of densified solid biofuel produced under subcritical water conditions and its compressive strength affected by lignocellulose substances. *Fuel*, 342, 127835. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.127835>
- Chirone, R., Salatino, P., Scala, F., Solimene, R., & Urciuolo, M. (2008). Fluidized bed combustion of pelletized biomass and waste-derived fuels. *Combustion and Flame*, 155(1-2), 21-36. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2008.05.013>
- Choudhary, T. K., Khan, K. S., Hussain, Q., Ahmad, M., & Ashfaq, M. (2019). Feedstock-induced changes in composition and stability of biochar derived from different agricultural wastes. *Arabian Journal of Geosciences*, 12(20), 1-13. <https://doi.org/10.1007/S12517-019-4735-Z/TABLES/6>
- Ciolkosz, D., & Wallace, R. (2011). A review of torrefaction for bioenergy feedstock production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5(3), 317-329. <https://doi.org/10.1002/BBB.275>
- Clarke, L. B. (1993). The fate of trace elements during coal combustion and gasification: an overview. *Fuel*, 72(6), 731-736. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90072-A](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90072-A)
- Comesaña, R., Gómez, M. A., Álvarez, M. A., & Eguía, P. (2012). Thermal lag analysis on a simulated TGA-DSC device. *Thermochimica Acta*, 547, 13-21. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2012.08.008>
- Coughlin, R. W., & Ezra, F. S. (1968). Role of Surface Acidity in the Adsorption of Organic Pollutants on the Surface of Carbon. *Environmental Science and Technology*, 2(4), 291-297. https://doi.org/10.1021/ES60016A002/ASSET/ES60016A002.FP.PNG_V03

- Cui, X., Ni, Q., Lin, Q., Khan, K. Y., Li, T., Khan, M. B., He, Z., & Yang, X. (2017). Simultaneous sorption and catalytic oxidation of trivalent antimony by *Canna indica* derived biochars. *Environmental Pollution*, 229, 394-402. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2017.06.005>
- Cuiping, L., Chuangzhi, W., & Haitao, H. (2004). Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China. *Biomass and Bioenergy*, 27(2), 119-130. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2004.01.002>
- D4607 Standard Test Method (2021). D4607 Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. <https://www.astm.org/d4607-14r21.html> (Son erişim tarihi: 27 Nisan 2024)
- Das, S. K., Ghosh, G. K., Avasthe, R. K., & Sinha, K. (2021). Compositional heterogeneity of different biochar: Effect of pyrolysis temperature and feedstocks. *Journal of Environmental Management*, 278, 111501. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.111501>
- Dashti, A., Noushabadi, A. S., Raji, M., Razmi, A., Ceylan, S., & Mohammadi, A. H. (2019). Estimation of biomass higher heating value (HHV) based on the proximate analysis: Smart modeling and correlation. *Fuel*, 257, 115931. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2019.115931>
- de Resende, D. S., Radispiel Filho, H., Keles, J. G., da Silva Bezerra, A. C., Paulino Aguilar, M. T., & de Gouveia, A. M. C. (2014). Eucalyptus chip ashes in cementitious composites. *Materials Science Forum*, 775, 205-209. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.775-776.205>
- Demirbaş, A. (1997). Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel*, 76(5), 431-434. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)85520-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)85520-2)
- Demirbaş, A. (2000). Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, 41(6), 633-646. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00130-2)
- Deng, H., Yang, L., Tao, G., & Dai, J. (2009a). Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1514-1521. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.12.080>
- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van Der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K., & Meesschaert, B. (2015). Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), 336-384. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>
- Di Blasi, C. (2008). Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(1), 47-90. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2006.12.001>

- Di Blasi, C., Signorelli, G., Di Russo, C., & Rea, G. (1999). Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38(6), 2216-2224. <https://doi.org/10.1021/IE980711U>
- Díez, D., Urueña, A., Piñero, R., Barrio, A., & Tamminen, T. (2020). Determination of hemicellulose, cellulose, and lignin content in different types of biomasses by thermogravimetric analysis and pseudocomponent kinetic model (TGA-PKM method). *Processes*, 8(9), 1048. <https://doi.org/10.3390/PR8091048>
- Du, C., Liu, B., Hu, J., & Li, H. (2021). Determination of iodine number of activated carbon by the method of ultraviolet–visible spectroscopy. *Materials Letters*, 285, 129137. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2020.129137>
- Dyjakon, A., Noszczyk, T., & Mostek, A. (2021). Mechanical durability and grindability of pellets after torrefaction process. *Energies*, 14(20), 6772. <https://doi.org/10.3390/EN14206772/S1>
- Easterly, J. L., & Burnham, M. (1996). Overview of biomass and waste fuel resources for power production. *Biomass and Bioenergy*, 10(2-3), 79-92. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(95\)00063-1](https://doi.org/10.1016/0961-9534(95)00063-1)
- Ebrahimi, A., Haghighi, M., & Aghamohammadi, S. (2022). Sono-precipitation fabrication of ZnO over modified SAPO-34 zeotype for effective degradation of methylene blue pollutant under simulated solar light illumination. *Process Safety and Environmental Protection*, 165, 307-322. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2022.06.053>
- Efimov, M. N., Vasilev, A. A., Muratov, D. G., Baranchikov, A. E., & Karpacheva, G. P. (2019). IR radiation assisted preparation of KOH-activated polymer-derived carbon for methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103514. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103514>
- Ellis, E. C. (2011). Anthropogenic transformation of the terrestrial biosphere. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 369(1938), 1010-1035. <https://doi.org/10.1098/RSTA.2010.0331>
- ENplus - A Quality Scheme (2023). Peletlerde uluslararası bir kalite standardı. <https://www.enplus-pellets.eu/en-in/about-us-en-in/a-quality-scheme.html> (Son erişim tarihi: 14 Ekim 2023)
- Fahimi, A., Bilo, F., Assi, A., Dalipi, R., Federici, S., Guedes, A., Valentim, B., Olgun, H., Ye, G., Bialecka, B., Fiameni, L., Borgese, L., Cathelineau, M., Boiron, M. C., Predeanu, G., & Bontempi, E. (2020). Poultry litter ash characterisation and recovery. *Waste Management*, 111, 10-21. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2020.05.010>
- FAO (2022). Food Outlook – Biannual Report on Global Food Markets. Rome. <https://doi.org/10.4060/CB9427EN>

- Fasina, O. O. (2008). Physical properties of peanut hull pellets. *Bioresource Technology*, 99(5), 1259-1266. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2007.02.041>
- Fichtner, S., Hofmann, J., Möller, A., Schrage, C., Giebelhausen, J. M., Böhringer, B., & Gläser, R. (2013). Decomposition of 2-chloroethylethylsulfide on copper oxides to detoxify polymer-based spherical activated carbons from chemical warfare agents. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 789-795. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2013.09.052>
- Filbakk, T., Skjevrak, G., Høibø, O., Dibdiakova, J., & Jirjis, R. (2011). The influence of storage and drying methods for Scots pine raw material on mechanical pellet properties and production parameters. *Fuel Processing Technology*, 92(5), 871-878. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2010.12.001>
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., & Bueno, J. L. (2013). Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresource Technology*, 139, 1-4. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.03.197>
- Gent, S., Twedt, M., Gerometta, C., & Almberg, E. (2017). Introduction to thermochemical conversion processes. In *Theoretical and Applied Aspects of Biomass Torrefaction*. (pp. 1-16)
- Gergova, K., Petrov, N., & Eser, S. (1994). Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. *Carbon*, 32(4), 693-702. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90091-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90091-4)
- Ghaly, A. E., & MacDonald, K. N. (2012). Drying of Poultry Manure for Use as Animal Feed. *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*, 7(3), 239-254. <https://doi.org/10.3844/AJABSSP.2012.239.254>
- Gilvari, H., De Jong, W., & Schott, D. L. (2020). The effect of biomass pellet length, test conditions and torrefaction on mechanical durability characteristics according to ISO standard 17831-1. *Energies*, 13(11), 3000. <https://doi.org/10.3390/EN13113000>
- Girgis, B. S., & El-Hendawy, A. N. A. (2002). Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, 52(2), 105-117. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00481-4](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00481-4)
- Girgis, B. S., Yunis, S. S., & Soliman, A. M. (2002). Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Materials Letters*, 57(1), 164-172. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00724-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00724-3)
- Giroto, F., & Cossu, R. (2017). Animal waste: Opportunities and challenges. In *Sustainable Agriculture Reviews*. (pp. 1-13)

- Glarborg, P. (2007). Hidden interactions—Trace species governing combustion and emissions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1), 77-98. <https://doi.org/10.1016/J.PROCI.2006.08.119>
- Godfray, H. C. J., Beddington, J. R., Crute, I. R., Haddad, L., Lawrence, D., Muir, J. F., Pretty, J., Robinson, S., Thomas, S. M., & Toulmin, C. (2010). Food security: The challenge of feeding 9 billion people. *Science*, 327(5967), 812-818. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1185383>
- Gohil, A., Budholiya, S., Mohan, C. G., & Prakash, R. (2021). Utilization of poultry waste as a source of biogas production. *Materials Today: Proceedings*, 45, 783-787. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.02.807>
- Goswami, J., Rohman, S. S., Guha, A. K., Basyach, P., Sonowal, K., Borah, S. P., Saikia, L., & Hazarika, P. (2022). Phosphoric acid assisted synthesis of fluorescent carbon dots from waste biomass for detection of Cr(VI) in aqueous media. *Materials Chemistry and Physics*, 286, 126133. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2022.126133>
- Grigianti, M., & Antolini, D. (2014). Experimental results of mass and energy yield referred to different torrefaction pathways. *Waste and Biomass Valorization*, 5(1), 11-17. <https://doi.org/10.1007/S12649-013-9205-3/FIGURES/4>
- Grimm, A., Skoglund, N., Boström, D., & Öhman, M. (2011). Bed agglomeration characteristics in fluidized quartz bed combustion of phosphorus-rich biomass fuels. *Energy and Fuels*, 25(3), 937-947. <https://doi.org/10.1021/EF101451E>
- Gržinić, G., Piotrowicz-Cieślak, A., Klimkowicz-Pawlas, A., Górny, R. L., Ławniczek-Wałczyk, A., Piechowicz, L., Olkowska, E., Potrykus, M., Tankiewicz, M., Krupka, M., Siebielec, G., & Wolska, L. (2023). Intensive poultry farming: A review of the impact on the environment and human health. *Science of The Total Environment*, 858, 160014. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.160014>
- Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H. B., Soylak, M., Imamoglu, M., & Onal, Y. (2013). Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 249-259. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2013.07.008>
- Guo, F., & Zhong, Z. (2017). Experimental studies on combustion of composite biomass pellets in fluidized bed. *Science of The Total Environment*, 599-600, 926-933. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.05.026>
- Guo, M., Qiu, G., & Song, W. (2010). Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water. *Waste Management*, 30(2), 308-315. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2009.08.010>
- Guo, Y., & Rockstraw, D. A. (2007). Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100(1-3), 12-19. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2006.10.006>

- Gupta, N. M., Kamble, V. S., Iyer, R. M., Thampi, K. R., & Gratzel, M. (1992). The transient species formed over Ru RuOx/TiO₂ catalyst in the CO and CO + H₂ interaction: FTIR spectroscopic study. *Journal of Catalysis*, 137(2), 473-486. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90174-G](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90174-G)
- Güleç, F., Parthiban, A., Umenweke, G. C., Musa, U., Williams, O., Mortezaei, Y., Suk-Oh, H., Lester, E., Ogbaga, C. C., Gunes, B., & Okolie, J. A. (2023). Progress in lignocellulosic biomass valorization for biofuels and value-added chemical production in the EU: A focus on thermochemical conversion processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 18(3), 755-781. <https://doi.org/10.1002/BBB.2544>
- Hadjiivanov, K., Ivanova, E., Daturi, M., Saussey, J., & Lavalley, J. C. (2003). Nitrosyl complexes on Co-ZSM-5: an FTIR spectroscopic study. *Chemical Physics Letters*, 370(5-6), 712-718. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00173-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00173-8)
- Hall, W. J. (2012). Assessment of carbon dioxide emissions reductions achievable by using torrefaction. *Journal of the Energy Institute*, 85(2), 103-113. <https://doi.org/10.1179/1743967112Z.000000000020>
- Hassler, J. W. (1974). *Purification With Activated Carbon : Industrial, Commercial, Environmental*. Chemical Publishing.
- Haykiri-Acma, H., & Yaman, S. (2019). Effects of dilute phosphoric acid treatment on structure and burning characteristics of lignocellulosic biomass. *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*, 141(8). <https://doi.org/10.1115/1.4042719/367656>
- Henuk, Y. L., & Dingle, J. G. (2003). Poultry manure: source of fertilizer, fuel and feed. *World's Poultry Science Journal*, 59(3), 350-360. <https://doi.org/10.1079/WPS20030022>
- Herrero, M., Thornton, P. K., Gerber, P., & Reid, R. S. (2009). Livestock, livelihoods and the environment: understanding the trade-offs. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 1(2), 111-120. <https://doi.org/10.1016/J.COSUST.2009.10.003>
- Hosiner, D., Lempiainen, H., Reiter, W., Urban, J., Loewith, R., Ammerer, G., Schweyen, R., Shore, D., & Schüller, C. (2009). Arsenic toxicity to *Saccharomyces cerevisiae* is a consequence of inhibition of the TORC1 kinase combined with a chronic stress response. *Molecular Biology of the Cell*, 20(3), 1048-1057. <https://doi.org/10.1091/MBC.E08-04-0438>
- Hosseinpour, S., Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., & Mehrpooya, M. (2017). Estimation of biomass higher heating value (HHV) based on the proximate analysis by using iterative neural network-adapted partial least squares (INNPLS). *Energy*, 138, 473-479. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2017.07.075>

- Hu, Z., Srinivasan, M. P., & Ni, Y. (2001). Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, 39(6), 877-886. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00198-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00198-6)
- Huang, Y., Finell, M., Larsson, S., Wang, X., Zhang, J., Wei, R., & Liu, L. (2017). Biofuel pellets made at low moisture content – Influence of water in the binding mechanism of densified biomass. *Biomass and Bioenergy*, 98, 8-14. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2017.01.002>
- Hupa, M., Karlström, O., & Vainio, E. (2017). Biomass combustion technology development – It is all about chemical details. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1), 113-134. <https://doi.org/10.1016/J.PROCI.2016.06.152>
- Ibrahim, R. H. H., Darvell, L. I., Jones, J. M., & Williams, A. (2013). Physicochemical characterisation of torrefied biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, 21-30. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2012.10.004>
- Ilea, R. C. (2009). Intensive livestock farming: Global trends, increased environmental concerns, and ethical solutions. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 22(2), 153-167. <https://doi.org/10.1007/S10806-008-9136-3/METRICS>
- ISO 17225-7 (2014). Solid Biofuels—Fuel Specifications and Classes—Part 7: Graded Non-Woody Briquettes. Geneva, Switzerland.
- Ivanov, A. V., Graham, G. W., & Shelef, M. (1999). Adsorption of hydrocarbons by ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios: a combined FTIR and gravimetric study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21(4), 243-258. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00021-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00021-1)
- Jaguaribe, E. F., Medeiros, L. L., Barreto, M. C. S., & Araujo, L. P. (2005). The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22(1), 41-47. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322005000100005>
- Jagustyn, B., Kmiec, M., Smędowski, Ł., & Sajdak, M. (2017). The content and emission factors of heavy metals in biomass used for energy purposes in the context of the requirements of international standards. *Journal of the Energy Institute*, 90(5), 704-714. <https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2016.07.007>
- James, A. K., Thring, R. W., Helle, S., & Ghuman, H. S. (2012). Ash management review—applications of biomass bottom ash. *Energies*, 5(10), 3856-3873. <https://doi.org/10.3390/EN5103856>
- Jenkins, B. M., Bakker, R. R., Baxter, L. L., Gilmer, J. H., & Wei, J. B. (1997). Combustion characteristics of leached biomass. *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, 1-2, 1316-1330. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_104

- Jenkins, B. M., Baxter, L. L., & Koppejan, J. (2019). Biomass combustion. In *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*. (pp. 49-83)
- Jenkins, B. M., Baxter, L. L., Miles Jr, T. R., & Miles, T. R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54(1-3), 17-46. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3)
- Jia, G. (2021). Combustion characteristics and kinetic analysis of biomass pellet fuel using thermogravimetric analysis. *Processes*, 9(5), 868. <https://doi.org/10.3390/PR9050868>
- Jia, Z., Li, Z., Ni, T., & Li, S. (2017). Adsorption of low-cost absorption materials based on biomass (*Cortaderia selloana* flower spikes) for dye removal: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 285-292. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2016.12.059>
- Ju, C., Zhang, S. F., Wen, L. Y., Bai, C. G., Lv, X. W., & Wang, K. (2011). Anthracite combustion kinetics study by thermal analysis. *Journal of China coal society*, 36(8), 1370-1374.
- Julien, F., Baudu, M., & Mazet, M. (1998). Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon. *Water Research*, 32(11), 3414-3424. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00109-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00109-2)
- Kaliyan, N., & Vance Morey, R. (2009). Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass and Bioenergy*, 33(3), 337-359. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2008.08.005>
- Kaltschmitt, M. (2019). Renewable energy from biomass: introduction. In *Energy from Organic Materials (Biomass)*. (pp 1-14)
- Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., & Erdem, M. (2008). Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology*, 99(14), 6214-6222. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2007.12.019>
- Karkania, V., Fanara, E., & Zabaniotou, A. (2012). Review of sustainable biomass pellets production – A study for agricultural residues pellets' market in Greece. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1426-1436. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2011.11.028>
- Katritzky, A. R., & Lagowski, J. M. (1984). Reactivity of five-membered rings with two or more heteroatoms. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 5-7, 39-110. <https://doi.org/10.1016/B978-008096519-2.00070-9>
- Katsaros, G., Sommersacher, P., Retschitzegger, S., Kienzl, N., Tassou, S. A., & Pandey, D. S. (2021). Combustion of poultry litter and mixture of poultry litter with woodchips in a fixed bed lab-scale batch reactor. *Fuel*, 286, 119310. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.119310>

- Kaya, M., Azahin, Ö., & Saka, C. (2018). Preparation and TG/DTG, FT-IR, SEM, BET surface area, iodine number and methylene blue number analysis of activated carbon from pistachio shells by chemical activation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(2). <https://doi.org/10.1515/IJCRE-2017-0060/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Kelleher, B. P., Leahy, J. J., Henihan, A. M., O'Dwyer, T. F., Sutton, D., & Leahy, M. J. (2002). Advances in poultry litter disposal technology – a review. *Bioresource Technology*, 83(1), 27-36. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00133-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00133-X)
- Keybondorian, E., Zanbouri, H., Bemani, A., & Hamule, T. (2017). Estimation of the higher heating value of biomass using proximate analysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(20), 2025-2030. <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1400609>
- Khan, A. A., de Jong, W., Jansens, P. J., & Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90(1), 21-50. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2008.07.012>
- Kim, T. K. (2015). T test as a parametric statistic. *Korean Journal of Anesthesiology*, 68(6), 540. <https://doi.org/10.4097/KJAE.2015.68.6.540>
- Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R., Ottner, F., Liedtke, V., Schwanninger, M., Gerzabek, M. H., & Soja, G. (2012). Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 990-1000. <https://doi.org/10.2134/JEQ2011.0070>
- Kocsis, Z., & Csanády, E. (2019). *Theory and Practice of Wood Pellet Production*. Heidelberg: Springer.
- Kok, M. V., & Özgür, E. (2013). Thermal analysis and kinetics of biomass samples. *Fuel Processing Technology*, 106, 739-743. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2012.10.010>
- Koppejan, J., & Van Loo, S. (2012). *The Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing*. Routledge.
- Köseoglu, E., & Akmil-Başar, C. (2015). Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, 26(3), 811-818. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2015.02.006>
- Kraiem, N., Lajili, M., Limousy, L., Said, R., & Jeguirim, M. (2016). Energy recovery from Tunisian agri-food wastes: Evaluation of combustion performance and emissions characteristics of green pellets prepared from tomato residues and grape marc. *Energy*, 107, 409-418. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2016.04.037>

- Krishna, K. G., Bharat, L. K., & Yu, J. S. (2017). Energy transfer and luminescence properties of Ce³⁺/Dy³⁺ co-doped Sr₃SiO₅ phosphors for WLEDs. *Ceramics International*, 43(2), 2586-2591. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.11.065>
- Kula, I., Uğurlu, M., Karaoğlu, H., & Çelik, A. (2008). Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresource Technology*, 99(3), 492-501. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2007.01.015>
- Kusmanto, F., Walker, G., Gan, Q., Walsh, P., Buchanan, F., Dickson, G., McCaigue, M., Maggs, C., & Dring, M. (2008). Development of composite tissue scaffolds containing naturally sourced microporous hydroxyapatite. *Chemical Engineering Journal*, 139(2), 398-407. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2007.11.041>
- Lakshmikantha, R., Rajaramakrishna, R., Anavekar, R. V., & Ayachit, N. H. (2012). Characterization and structural studies of lithium doped lead zinc phosphate glass system. *Materials Chemistry and Physics*, 133(1), 249-252. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2012.01.017>
- Lee, J. M., Han, S. B., Kim, J. Y., Lee, Y. W., Ko, A. R., Roh, B., Hwang, I., & Park, K. W. (2010). TiO₂@carbon core-shell nanostructure supports for platinum and their use for methanol electrooxidation. *Carbon*, 48(8), 2290-2296. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2010.03.004>
- Lee, K. T., Chen, W. H., Sarles, P., Park, Y. K., & Ok, Y. S. (2022). Recover energy and materials from agricultural waste via thermochemical conversion. *One Earth*, 5(11), 1200-1204. <https://doi.org/10.1016/J.ONEEAR.2022.10.010>
- Lehtikangas, P. (2000). Storage effects on pelletised sawdust, logging residues and bark. *Biomass and Bioenergy*, 19(5), 287-293. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00046-5](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00046-5)
- Li, C., Zhu, L., Ma, Z., Yang, Y., Cai, W., Ye, J., Qian, J., Liu, X., & Zuo, Z. (2021). Optimization of the nitrogen and oxygen element distribution in microalgae by ammonia torrefaction pretreatment and subsequent fast pyrolysis process for the production of N-containing chemicals. *Bioresource Technology*, 321, 124461. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.124461>
- Li, J., Xu, Y., Wang, L., & Li, F. (2019). Heavy metal occurrence and risk assessment in dairy feeds and manures from the typical intensive dairy farms in China. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(7), 6348-6358. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-04125-1>
- Li, W., Zhang, L. B., Peng, J. H., Li, N., & Zhu, X. Y. (2008). Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K₂CO₃ activation using microwave radiation. *Industrial Crops and Products*, 27(3), 341-347. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2007.11.011>

- Li, X. G., Ma, B. G., Xu, L., Hu, Z. W., & Wang, X. G. (2006). Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres. *Thermochimica Acta*, 441(1), 79-83. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2005.11.044>
- Li, Y., & Liu, H. (2000). High-pressure densification of wood residues to form an upgraded fuel. *Biomass and Bioenergy*, 19(3), 177-186. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00026-X](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00026-X)
- Lichtenberg, E. (2002). Chapter 23 Agriculture and the environment. *Handbook of Agricultural Economics*, 2(PART A), 1249-1313. [https://doi.org/10.1016/S1574-0072\(02\)10005-3](https://doi.org/10.1016/S1574-0072(02)10005-3)
- Liou, T. H. (2010). Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 129-142. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.12.016>
- Liu, C., Wang, W., Wu, R., Liu, Y., Lin, X., Kan, H., & Zheng, Y. (2020). Preparation of acid- and alkali-modified biochar for removal of methylene blue pigment. *ACS Omega*, 5(48), 30906-30922. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C03688/ASSET/IMAGES/LARGE/A00C03688_0018.JPEG
- Liu, Y., Cao, X., Duan, X., Wang, Y., & Che, D. (2018). Thermal analysis on combustion characteristics of predried dyeing sludge. *Applied Thermal Engineering*, 140, 158-165. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2018.05.055>
- Liu, Z., Mi, B., Jiang, Z., Fei, B., Cai, Z., & Liu, X. (2016). Improved bulk density of bamboo pellets as biomass for energy production. *Renewable Energy*, 86, 1-7. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2015.08.011>
- Lu, A., Song, Y., Wang, D., Liao, G., Zheng, B., Liu, P., & Lei, T. (2024). Kinetic and Thermodynamic Characteristics of Torrefied Acer palmatum. *ACS Omega*, 9(4), 4474. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.3C07179>
- Lu, J. J., & Chen, W. H. (2015). Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. *Applied Energy*, 160, 49-57. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2015.09.026>
- Lu, X., Xu, R., Sun, K., Jiang, J., Sun, Y., & Zhang, Y. (2022). Study on the effect of torrefaction on pyrolysis kinetics and thermal behavior of cornstalk based on a combined approach of chemical and structural analyses. *ACS Omega*, 7(16), 13789-13800. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C00047/ASSET/IMAGES/LARGE/A02C00047_0008.JPEG
- Luisa, A., Rocha, F., De Andrade Feitosa, B., De Souza Carolino, A., Zico De Aguiar Nunes, R., Matias, C., Macalia, A., Araújo Da Silva, K., Dias, C. O., Michielon

- De Souza, S., Campelo, P. H., De, J., Bezerra, A., & Sanches, E. A. (2023). Extraction and modification of cellulose microfibrils derived from biomass of the amazon ochroma pyramidale fruit. *Micro*, 3(3), 653-670. <https://doi.org/10.3390/MICRO3030046>
- Ma, J., Feng, S., Zhang, Z., Wang, Z., Kong, W., Yuan, P., Shen, B., & Mu, L. (2022). Effect of torrefaction pretreatment on the combustion characteristics of the biodried products derived from municipal organic wastes. *Energy*, 239, 122358. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.122358>
- Macedo, J. S., Otubo, L., Ferreira, O. P., Gimenez, I. de F., Mazali, I. O., & Barreto, L. S. (2008). Biomimetic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107(3), 276-285. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2007.03.020>
- MacLeod, M., Gerber, P., Mottet, A., Tempio, G., & Falcucci, A. (2013). Greenhouse gas emissions from pig and chicken supply chains—A global life cycle assessment. <https://pure.sruc.ac.uk/en/publications/greenhouse-gas-emissions-from-pig-and-chicken-supply-chains-a-glo> (Son erişim tarihi: 15 Şubat 2024)
- Madhava, M., Rao, P. S., & Goswami, T. K. (2001). Drying kinetics of paddy using thermogravimetric analysis. *Drying Technology*, 19(6), 1201-1210. <https://doi.org/10.1081/DRT-100104815>
- Magzoub, F., Li, X., Al-Darwish, J., Rezaei, F., & Rownaghi, A. A. (2019). 3D-printed ZSM-5 monoliths with metal dopants for methanol conversion in the presence and absence of carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 245, 486-495. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.01.008>
- Mani, S., Tabil, L. G., & Sokhansanj, S. (2006). Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. *Biomass and Bioenergy*, 30(7), 648-654. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2005.01.004>
- Manocha, S., Manocha, L. M., Joshi, P., Patel, B., Dangi, G., & Verma, N. (2013). Activated carbon from biomass. *AIP Conference Proceedings*, 1538(1), 120-123. <https://doi.org/10.1063/1.4810041>
- Manouchehrinejad, M., & Mani, S. (2018). Torrefaction after pelletization (TAP): Analysis of torrefied pellet quality and co-products. *Biomass and Bioenergy*, 118, 93-104. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2018.08.015>
- Marsh, H., & Reinoso, F. (2006). Activated carbon. https://www.google.com/books?hl=en&lr=&id=UaOXSk2vFVQC&oi=fnd&pg=PP1&dq=activated+carbon+marsh&ots=QyVdc_NyIs&sig=h6TswFuxyrAMR7OA00qcfO9WBEM (Son erişim tarihi: 18 Aralık 2023)

- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- McMichael, A. J., Powles, J. W., Butler, C. D., & Uauy, R. (2007). Food, livestock production, energy, climate change, and health. *Lancet*, 370(9594), 1253-1263. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(07\)61256-2](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(07)61256-2)
- Mcnamee, P., Adams, P. W. R., McManus, M. C., Dooley, B., Darvell, L. I., Williams, A., & Jones, J. M. (2016). An assessment of the torrefaction of North American pine and life cycle greenhouse gas emissions. *Energy Conversion and Management*, 113, 177-188. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2016.01.006>
- McQuire, M. W., & Rochester, C. H. (1995). FTIR Study of Co/H₂ Reactions over Ru/TiO₂ and Ru-Rh/TiO₂ catalysts at high-temperature and pressure. *Journal of Catalysis*, 157(2), 396-402. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1995.1305>
- Mehrabian, R., Scharler, R., & Obernberger, I. (2012). Effects of pyrolysis conditions on the heating rate in biomass particles and applicability of TGA kinetic parameters in particle thermal conversion modelling. *Fuel*, 93, 567-575. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2011.09.054>
- Miles, T. R., Miles, T. R., Baxter, L. L., Bryers, R. W., Jenkins, B. M., & Oden, L. L. (1996). Boiler deposits from firing biomass fuels. *Biomass and Bioenergy*, 10(2-3), 125-138. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(95\)00067-4](https://doi.org/10.1016/0961-9534(95)00067-4)
- Miranda, T., Montero, I., Sepúlveda, F. J., Arranz, J. I., Rojas, C. V., & Nogales, S. (2015). A review of pellets from different sources. *Materials*, 8(4), 1413-1427. <https://doi.org/10.3390/MA8041413>
- Misra, A., Tyagi, P. K., Singh, M. K., & Misra, D. S. (2006). FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 15(2-3), 385-388. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2005.08.013>
- Mkayula, L. L., & Matumbo, M. A. (1994). Preparation and characterization of activated carbons from some Tanzanian carbonaceous agrowastes. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 8(1), 25-33.
- Monti, A., Di Virgilio, N., & Venturi, G. (2008). Mineral composition and ash content of six major energy crops. *Biomass and Bioenergy*, 32(3), 216-223. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2007.09.012>
- Mosayebi, E., Azizian, S., & Hajian, A. (2015). Synthesis of nanostructured and microstructured ZnO and Zn(OH)₂ on activated carbon cloth by hydrothermal and microwave-assisted chemical bath deposition methods. *Superlattices and Microstructures*, 81, 226-232. <https://doi.org/10.1016/J.SPML.2014.12.039>

- Mottet, A., & Tempio, G. (2017). Global poultry production: current state and future outlook and challenges. *World's Poultry Science Journal*, 73(2), 245-256. <https://doi.org/10.1017/S0043933917000071>
- Mu, X., Xu, Z., Xie, Y., Mi, H., & Ma, J. (2017). Pt nanoparticles supported on Co embedded coal-based carbon nanofiber for enhanced electrocatalytic activity towards methanol electro-oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 711, 374-380. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.04.008>
- Mushtaq, M., Iqbal, M. K., Khalid, A., & Khan, R. A. (2019). Humification of poultry waste and rice husk using additives and its application. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 8(1), 15-22. <https://doi.org/10.1007/S40093-018-0224-8/TABLES/4>
- Mwaniki, M., Onyatta, J., Yusuf, A. O., Munene, J. M., Onyatta, J. O., & Yusuf, A. O. (2020). Characterization of water hyacinth powder using FTIR spectroscopy and the adsorption behaviour of Pb 2, Cd 2, Zn 2, Ni 2 and Cr 2 in aqueous solution. *Asian Journal of Applied Chemistry Research*, 6(1), 47-55. <https://doi.org/10.9734/ajacr/2020/v6i130151>
- Nagano, S., Tamon, H., Adzumi, T., Nakagawa, K., & Suzuki, T. (2000). Activated carbon from municipal waste. *Carbon*, 38(6), 915-920. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00208-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00208-0)
- Nagendran, R. (2011). Agricultural waste and pollution. In *Waste: A Handbook for Management*. (pp. 341-355)
- Nahm, K. H. (2002). Efficient feed nutrient utilization to reduce pollutants in poultry and swine manure. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32(1), 1-16. <https://doi.org/10.1080/10643380290813435>
- Natarajan, E., Nordin, A., & Rao, A. N. (1998). Overview of combustion and gasification of rice husk in fluidized bed reactors. *Biomass and Bioenergy*, 14(5-6), 533-546. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)10060-5](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)10060-5)
- Nath, B., Chen, G., Bowtell, L., & Mahmood, R. A. (2023). Assessment of densified fuel quality parameters: A case study for wheat straw pellet. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 8(1), 45-58. <https://doi.org/10.1016/J.JOBAB.2022.10.001>
- Nguyen, H., Jamali Moghadam, M., & Moayedi, H. (2019). Agricultural wastes preparation, management, and applications in civil engineering: a review. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21(5), 1039-1051. <https://doi.org/10.1007/S10163-019-00872-Y>
- Nhuchhen, D. R., & Afzal, M. T. (2017). HHV predicting correlations for torrefied biomass using proximate and ultimate analyses. *Bioengineering*, 4(1), 7. <https://doi.org/10.3390/bioengineering4010007>

- Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C., & Chambers, B. J. (2003). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of The Total Environment*, 311(1-3), 205-219. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00139-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00139-6)
- Nie, R., Lei, H., Pan, S., Wang, L., Fei, J., & Hou, Z. (2012). Core-shell structured CuO-ZnO@H-ZSM-5 catalysts for CO hydrogenation to dimethyl ether. *Fuel*, 96, 419-425. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2011.12.048>
- Niedziółka, I., Szpryngiel, M., Kachel-Jakubowska, M., Kraszkiewicz, A., Zawislak, K., Sobczak, P., & Nadulski, R. (2015). Assessment of the energetic and mechanical properties of pellets produced from agricultural biomass. *Renewable Energy*, 76, 312-317. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2014.11.040>
- Niu, Y., Tan, H., & Hui, S. (2016). Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. *Progress in Energy and Combustion Science*, 52, 1-61. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2015.09.003>
- Niu, Y., Tan, H., Ma, L., Pourkashanian, M., Liu, Z., Liu, Y., Wang, X., Liu, H., & Xu, T. (2010). Slagging characteristics on the superheaters of a 12 MW biomass-fired boiler. *Energy and Fuels*, 24(9), 5222-5227. <https://doi.org/10.1021/EF1008055>
- Obernberger, I. (1998). Decentralized biomass combustion: state of the art and future development. *Biomass and Bioenergy*, 14(1), 33-56. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)00034-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)00034-2)
- Obernberger, I., & Thek, G. (2004). Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. *Biomass and Bioenergy*, 27(6), 653-669. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2003.07.006>
- Obernberger, I., & Thek, G. (2010). *The Pellet Handbook: The Production and Thermal Utilisation of Pellets*. Routledge.
- Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., & Riedl, R. (1997). Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass and Bioenergy*, 12(3), 211-224. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(96\)00051-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(96)00051-7)
- Obernberger, I., Brunner, T., & Bärnthaler, G. (2006). Chemical properties of solid biofuels-significance and impact. *Biomass and Bioenergy*, 30(11), 973-982. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2006.06.011>
- Oh, G. H., & Park, C. R. (2002). Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel*, 81(3), 327-336. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00171-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00171-5)

- Olivares-Marín, M., Fernández-González, C., Macías-García, A., & Gómez-Serrano, V. (2006). Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂. *Applied Surface Science*, 252(17), 5967-5971. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2005.11.008>
- Olugbade, T. O., & Ojo, O. T. (2020). Biomass torrefaction for the production of high-grade solid biofuels: a review. *Bioenergy Research*, 13(4), 999-1015. <https://doi.org/10.1007/S12155-020-10138-3/TABLES/4>
- Otowa, T., Tanibata, R., & Itoh, M. (1993). Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon. *Gas Separation & Purification*, 7(4), 241-245. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(93\)80024-Q](https://doi.org/10.1016/0950-4214(93)80024-Q)
- Ozdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., & Erdem, M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Processing Technology*, 125, 200-206. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2014.04.002>
- Özhan, A., Şahin, Ö., Küçük, M. M., & Saka, C. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from pine cone by microwave-induced ZnCl₂ activation and its effects on the adsorption of methylene blue. *Cellulose*, 21(4), 2457-2467. <https://doi.org/10.1007/S10570-014-0299-Y/TABLES/5>
- Park, H. J., Jeong, S. W., Yang, J. K., Kim, B. G., & Lee, S. M. (2007). Removal of heavy metals using waste eggshell. *Journal of Environmental Sciences*, 19(12), 1436-1441. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60234-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60234-4)
- Patnukao, P., & Pavasant, P. (2008). Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, 99(17), 8540-8543. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2006.10.049>
- Paulrud, S., & Nilsson, C. (2001). Briquetting and combustion of spring-harvested reed canary-grass: effect of fuel composition. *Biomass and Bioenergy*, 20(1), 25-35. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00061-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00061-1)
- Perendeci, A. (2023). Biyogaz Yöntemleri ve İkincil Ürünler. *Sıfır Atık Vizyonu ile Hayvansal Atıkların Yönetimi Çalıştayı*. 05-06 Ocak, Bolu, 1-46.
- Pettersson, A., Åmand, L. E., & Steenari, B. M. (2008). Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood—Part II: The mobility of metals during phosphorus extraction. *Biomass and Bioenergy*, 32(3), 236-244. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2007.09.006>
- Phanphanich, M., & Mani, S. (2011). Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. *Bioresource Technology*, 102(2), 1246-1253. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.08.028>
- Pimentel, D. (2003). Biomass utilization, limits of. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 2, 159-171. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00060-0>

- Poore, J., & Nemecek, T. (2018). Reducing food's environmental impacts through producers and consumers. *Science*, 360(6392), 987-992. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAQ0216>
- Prabhin, V. S., Jeyasubramanian, K., Benitha, V. S., Veluswamy, P., & Cho, B. J. (2020). Fabrication and evaluation of hybrid supercapacitor consisting of nano cobalt oxide and manganese oxide deposited electrochemically on nanoporous Au-Electrode. *Electrochimica Acta*, 330, 135199. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2019.135199>
- Prakash Kumar, B. G., Shivakamy, K., Miranda, L. R., & Velan, M. (2006). Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 922-929. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.01.037>
- Price, D. (1995). Energy and human evolution. *Population and Environment*, 16(4), 301-319. <https://doi.org/10.1007/BF02208116/METRICS>
- Prins, M. J., Ptasiński, K. J., & Janssen, F. J. J. G. (2006). Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77(1), 28-34. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2006.01.002>
- Purwanto, W. W., Supramono, D., & Fisafarani, H. (2010). Biomass waste and biomass pellets characteristics and their potential in Indonesia. *Proceeding of The 1st International Seminar on Fundamental and Application of Chemical Engineering*. November 3-4, Bali-Indonesia, 1-8.
- Qian, Q., Machida, M., & Tatsumoto, H. (2007). Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*, 98(2), 353-360. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2005.12.023>
- Quan, C., Zhou, Y., Wu, C., Xu, G., Feng, D., Zhang, Y., & Gao, N. (2023a). Valorization of solid digestate into activated carbon and its potential for CO₂ capture. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 169, 105874. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2023.105874>
- Ramachandran, S., & Velraj, G. (2012). FT-IR, FT-Raman spectral analysis and density functional theory calculations studies of 3-chloro-2-nitrobenzyl alcohol. *Romanian Journal of Physics*, 57(7), 1128-1137.
- Ramanujan, R. V., Purushotham, S., & Chia, M. H. (2007). Processing and characterization of activated carbon coated magnetic particles for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 27(4), 659-664. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2006.06.007>
- Raposo, F., De La Rubia, M. A., & Borja, R. (2009). Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 291-299. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.09.106>

- Raveendran, K., Ganesh, A., & Khilar, K. C. (1996). Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, 75(8), 987-998. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00030-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00030-0)
- Richardson, C. E., Watts, A. B., & Epps, E. A. (1958). The Effect of Added Fiber With and Without Fat in a Practical Broiler Ration. *Poultry Science*, 37(6), 1278-1283. <https://doi.org/10.3382/PS.0371278>
- Ritchie, H., Rod s-Guirao, L., Mathieu, E., Gerber, M., Ortiz-Ospina, E., Hasell, J., & Roser, M. (2023). Population growth. Our world in data. <https://ourworldindata.org/population-growth> (Son erişim tarihi: 22 Aralık 2023)
- Rodríguez-Reinoso, F. (2001). Activated carbon and adsorption. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. (pp. 22-34)
- Romero, J. V., Smith, J. W. H., Sullivan, B. M., Croll, L. M., & Dahn, J. R. (2012). SO₂ and NH₃ gas adsorption on a ternary ZnO/CuO/CuCl₂ impregnated activated carbon evaluated using combinatorial methods. *ACS Combinatorial Science*, 14(1), 31-37. https://doi.org/10.1021/CO200127G/SUPPL_FILE/CO200127G_SI_001.PDF
- Roy, M. M., Dutta, A., & Corscadden, K. (2013). An experimental study of combustion and emissions of biomass pellets in a prototype pellet furnace. *Applied Energy*, 108, 298-307. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2013.03.044>
- Sadh, P. K., Duhan, S., & Duhan, J. S. (2018). Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. *Bioresources and Bioprocessing*, 5(1), 1-15. <https://doi.org/10.1186/S40643-017-0187-Z/FIGURES/4>
- Saka, C. (2012). BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 21-24. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2011.12.020>
- Sakulthaew, C., Watcharenwong, A., Chokejaroenrat, C., & Rittirat, A. (2021). Leonardite-derived biochar suitability for effective sorption of herbicides. *Water, Air, and Soil Pollution*, 232(2), 1-17. <https://doi.org/10.1007/S11270-020-04974-4/TABLES/5>
- Samuelsson, R., Larsson, S. H., Thyrel, M., & Lestander, T. A. (2012). Moisture content and storage time influence the binding mechanisms in biofuel wood pellets. *Applied Energy*, 99, 109-115. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2012.05.004>
- Sanatgar-Delshade, E., Habibi-Yangjeh, A., & Khodadadi-Moghaddam, M. (2011). Hydrothermal low-temperature preparation and characterization of ZnO nanoparticles supported on natural zeolite as a highly efficient photocatalyst.

Monatshefte für Chemie, 142(2), 119-129. <https://doi.org/10.1007/S00706-010-0441-Y/FIGURES/13>

- Sanchuki, C. E., Soccol, C. R., de Carvalho, J. C., Soccol, V. T., do Nascimento, C., & Woiciechowski, A. L. (2011). Evaluation of poultry litter traditional composting process. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 54(5), 1053-1058. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132011000500024>
- Sander, B. (1997). Properties of Danish biofuels and the requirements for power production. *Biomass and Bioenergy*, 12(3), 177-183. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(96\)00072-4](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(96)00072-4)
- Santos Dalólio, F., da Silva, J. N., Carneiro de Oliveira, A. C., Ferreira Tinôco, I. de F., Christiam Barbosa, R., Resende, M. de O., Teixeira Albino, L. F., & Teixeira Coelho, S. (2017). Poultry litter as biomass energy: A review and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 941-949. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.03.104>
- Savova, D., Apak, E., Ekinici, E., Yardim, F., Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M., & Minkova, V. (2001). Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass and Bioenergy*, 21(2), 133-142. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(01\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(01)00027-7)
- Sayed, N. S. M., Ahmed, A. S. A., Abdallah, M. H., & Gouda, G. A. (2024). ZnO@ activated carbon derived from wood sawdust as adsorbent for removal of methyl red and methyl orange from aqueous solutions. *Scientific Reports*, 14(1), 1-18. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-55158-7>
- Schandl, H., & Eisenmenger, N. (2006). Regional patterns in global resource extraction. *Journal of Industrial Ecology*, 10(4), 133-147. <https://doi.org/10.1162/JIEC.2006.10.4.133>
- Sedgwick, P. (2012). Pearson's correlation coefficient. *British Medical Journal*, 345(7864), e4483-e4483. <https://doi.org/10.1136/BMJ.E4483>
- Shadangi, K. P., Sarangi, P. K., & Behera, A. K. (2023). Characterization techniques of biomass: physico-chemical, elemental, and biological. In *Bioenergy Engineering: Fundamentals, Methods, Modelling, and Applications*. (pp. 51-66)
- Shang, L., Nielsen, N. P. K., Dahl, J., Stelte, W., Ahrenfeldt, J., Holm, J. K., Thomsen, T., & Henriksen, U. B. (2012). Quality effects caused by torrefaction of pellets made from Scots pine. *Fuel Processing Technology*, 101, 23-28. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2012.03.013>
- Shapiro, S. S., & Wilk, M. B. (1965). An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika*, 52(3-4), 591-611. <https://doi.org/10.1093/BIOMET/52.3-4.591>

- Sharma, B., Vaish, B., Monika, Singh, U. K., Singh, P., & Singh, R. P. (2019). Recycling of organic wastes in agriculture: an environmental perspective. *International Journal of Environmental Research*, 13, 409-429. <https://doi.org/10.1007/s41742-019-00175-y>
- Sharma, G., Sharma, S., Kumar, A., Lai, C. W., Naushad, M., Shehnaz, Iqbal, J., & Stadler, F. J. (2022). Activated carbon as superadsorbent and sustainable material for diverse applications. *Adsorption Science & Technology*, 2022, 4184809. <https://doi.org/10.1155/2022/4184809>
- Sharma, S., Nagpal, A. K., & Kaur, I. (2018). Heavy metal contamination in soil, food crops and associated health risks for residents of Ropar wetland, Punjab, India and its environs. *Food Chemistry*, 255, 15-22. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2018.02.037>
- Shen, G., Wei, S., Zhang, Y., Wang, R., Wang, B., Li, W., Shen, H., Huang, Y., Chen, Y., Chen, H., Wei, W., & Tao, S. (2012). Emission of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass pellet burning in a modern burner for cooking in China. *Atmospheric Environment*, 60, 234-237. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2012.06.067>
- Shen, S., Wang, X., Ding, Q., Jin, S., Feng, Z., & Li, C. (2014). Effect of Pt cocatalyst in Pt/TiO₂ studied by in situ FTIR of CO adsorption. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(11), 1900-1906. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60172-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60172-8)
- Shrestha, L. K., Thapa, M., Shrestha, R. G., Maji, S., Pradhananga, R. R., & Ariga, K. (2019). Rice husk-derived high surface area nanoporous carbon materials with excellent iodine and methylene blue adsorption properties. *Journal of Carbon Research*, 5(1), 10. <https://doi.org/10.3390/C5010010>
- Silva, T. H., Lara, L. F. S., Silva, G. J. B., Provis, J. L., & Bezerra, A. C. S. (2022). Alkali-activated materials produced using high-calcium, high-carbon biomass ash. *Cement and Concrete Composites*, 132, 104646. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2022.104646>
- Simpson, T. W. (1991). Agronomic Use of Poultry Industry Waste. *Poultry Science*, 70(5), 1126-1131. <https://doi.org/10.3382/PS.0701126>
- Singh, R. N. (2004). Equilibrium moisture content of biomass briquettes. *Biomass and Bioenergy*, 26(3), 251-253. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(03\)00082-5](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(03)00082-5)
- Singh, R., Karki, A. B., & Shrestha, J. N. (2008). Production of biogas from poultry waste. *Journal of Renewable Energy and Smart Grid Technology*, 3(1), 11-20.
- Smil, V. (2011). Harvesting the biosphere: the human impact. *Population and Development Review*, 37(4), 613-636. <https://doi.org/10.1111/J.1728-4457.2011.00450.X>

- Someshwar, A. V. (1996). Wood and combination wood-fired boiler ash characterization. *Journal of Environmental Quality*, 25(5), 962-972. <https://doi.org/10.2134/JEQ1996.00472425002500050006X>
- Sommersacher, P., Brunner, T., & Obernberger, I. (2011). Fuel indexes: a novel method for the evaluation of relevant combustion properties of new biomass fuels. *Energy and Fuels*, 26(1), 380-390. <https://doi.org/10.1021/EF201282Y>
- Song, M., Jin, B., Xiao, R., Yang, L., Wu, Y., Zhong, Z., & Huang, Y. (2013). The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob. *Biomass and Bioenergy*, 48, 250-256. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2012.11.007>
- Stark, C. R. (1994). *Pellet Quality. I. Pellet Quality and Its Effect on Swine Performance. II. Functional Characteristics of Ingredients in The Formation of Quality Pellets*. (Doctoral Dissertation, Kansas State University)
- Steinfeld, H., Gerber, P., Wassenaar, T. D., Castel, V., & De Haan, C. (2006). *Livestock's Long Shadow: Environmental Issues and Options*. Food & Agriculture Org.
- Stelte, W., Sanadi, A. R., Shang, L., Holm, J. K., Ahrenfeldt, J., & Henriksen, U. B. (2012). Recent developments in biomass pelletization-a review. *BioResources*, 7(3), 4451-4490.
- Stevens, C. A. (1987). *Starch Gelatinization and The Influence of Particle Size, Steam Pressure and Die Speed on The Pelleting Process*. Kansas State University.
- Su, S., Pohl, J. H., Holcombe, D., & Hart, J. A. (2001). Techniques to determine ignition, flame stability and burnout of blended coals in p.f. power station boilers. *Progress in Energy and Combustion Science*, 27(1), 75-98. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00006-X](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00006-X)
- Sun, K., & Chun Jiang, J.. (2010). Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam. *Biomass and Bioenergy*, 34(4), 539-544. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2009.12.020>
- Talha, N. S., & Sulaiman, S. (2018). In situ transesterification of solid coconut waste in a packed bed reactor with CaO/PVA catalyst. *Waste Management*, 78, 929-937. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.07.015>
- Tamai, H., Nobuaki, U., & Yasuda, H. (2009). Preparation of Pd supported mesoporous activated carbons and their catalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1), 10-13. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2008.09.049>
- Tang, L., Xiao, J., Mao, Q., Zhang, Z., Yao, Z., Zhu, X., Ye, S., & Zhong, Q. (2022). Thermogravimetric analysis of the combustion characteristics and combustion kinetics of coals subjected to different chemical demineralization processes. *ACS Omega*, 7(16), 13998-14008.

https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C00522/SUPPL_FILE/AO2C00522_SI_001.PDF

- Tang, Y. B., Liu, Q., & Chen, F. Y. (2012). Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori. *Chemical Engineering Journal*, 203, 19-24. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.07.007>
- Tasho, R. P., & Cho, J. Y. (2016). Veterinary antibiotics in animal waste, its distribution in soil and uptake by plants: A review. *Science of The Total Environment*, 563-564, 366-376. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.04.140>
- Tay, T., Ucar, S., & Karagöz, S. (2009). Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 481-485. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.10.011>
- Teixeira, P., Lopes, H., Gulyurtlu, I., Lapa, N., & Abelha, P. (2012). Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed. *Biomass and Bioenergy*, 39, 192-203. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2012.01.010>
- Temmerman, M., Rabier, F., Jensen, P. D., Hartmann, H., & Böhm, T. (2006). Comparative study of durability test methods for pellets and briquettes. *Biomass and Bioenergy*, 30(11), 964-972. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2006.06.008>
- Theerarattananoon, K., Xu, F., Wilson, J., Ballard, R., McKinney, L., Staggenborg, S., Vadlani, P., Pei, Z. J., & Wang, D. (2011). Physical properties of pellets made from sorghum stalk, corn stover, wheat straw, and big bluestem. *Industrial Crops and Products*, 33(2), 325-332. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2010.11.014>
- Theydan, S. K., & Ahmed, M. J. (2012). Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97, 116-122. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2012.05.008>
- Thomas, M., Van Vliet, T., & Van Der Poel, A. F. B. (1998). Physical quality of pelleted animal feed 3. Contribution of feedstuff components. *Animal Feed Science and Technology*, 70(1-2), 59-78. [https://doi.org/10.1016/S0377-8401\(97\)00072-2](https://doi.org/10.1016/S0377-8401(97)00072-2)
- Tongpoothorn, W., Sriuttha, M., Homchan, P., Chanthai, S., & Ruangviriyachai, C. (2011). Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(3), 335-340. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2010.06.012>
- Tsai, W. T., Chang, C. Y., Lin, M. C., Chien, S. F., Sun, H. F., & Hsieh, M. F. (2001). Characterization of activated carbons prepared from sugarcane bagasse by ZnCl₂ activation. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 36(3), 365-378. <https://doi.org/10.1081/PFC-100103576>

- Tseng, R. L., Wu, F. C., & Juang, R. S. (2003). Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon*, 41(3), 487-495. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00367-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00367-6)
- Tumuluru, J. S. (2018). Effect of pellet die diameter on density and durability of pellets made from high moisture woody and herbaceous biomass. *Carbon Resources Conversion*, 1(1), 44-54. <https://doi.org/10.1016/J.CRCON.2018.06.002>
- Tumuluru, J. S., Wright, C. T., Hess, J. R., & Kenney, K. L. (2011). A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5(6), 683-707. <https://doi.org/10.1002/BBB.324>
- TÜİK (2022). Türkiye İstatistik Kurumu. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Kumes-Hayvanciligi-Uretimi-Temmuz-2022-45696&dil=1> (Son erişim tarihi: 02 Mayıs 2024)
- UN-Water (2024). Water, Food and Energy. <https://www.unwater.org/water-facts/water-food-and-energy> (Son erişim tarihi: 15 Şubat 2024)
- Vaarst, M., Steinfeldt, S., & Horsted, K. (2015). Sustainable development perspectives of poultry production. *World's Poultry Science Journal*, 71(4), 609-620. <https://doi.org/10.1017/S0043933915002433>
- van der Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. A., & Ptasinski, K. J. (2011). Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy*, 35(9), 3748-3762. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2011.06.023>
- Vandecasteele, B., Reubens, B., Willekens, K., & De Neve, S. (2014). Composting for increasing the fertilizer value of chicken manure: Effects of feedstock on P availability. *Waste and Biomass Valorization*, 5(3), 491-503. <https://doi.org/10.1007/S12649-013-9264-5/TABLES/9>
- Vassilev, S. V., & Vassileva, C. G. (2009). A new approach for the combined chemical and mineral classification of the inorganic matter in coal. 1. Chemical and mineral classification systems. *Fuel*, 88(2), 235-245. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2008.09.006>
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), 913-933. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2009.10.022>
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, 40-76. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2012.09.041>

- Viklund, P., Hjäörnhede, A., Henderson, P., Stålenheim, A., & Pettersson, R. (2013). Corrosion of superheater materials in a waste-to-energy plant. *Fuel Processing Technology*, 105, 106-112. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2011.06.017>
- Vitidsant, T., Suravattanasakul, T., & Damronglerd, S. (1999). Production of activated carbon from palm-oil shell by pyrolysis and steam activation in a fixed bed reactor. *ScienceAsia*, 25, 211-222.
- Wang, C., Wang, J., Wu, W., Qian, J., Song, S., & Yue, Z. (2019). Feasibility of activated carbon derived from anaerobic digester residues for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 412, 683-688. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2018.11.092>
- Wang, L., Riva, L., Skreiberg, Ø., Khalil, R., Bartocci, P., Yang, Q., Yang, H., Wang, X., Chen, D., Rudolfsson, M., & Nielsen, H. K. (2020). Effect of torrefaction on properties of pellets produced from woody biomass. *Energy and Fuels*, 34(12), 15343-15354.
- Weber, W. J., & Smith, E. H. (1987). Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science and Technology*, 21(11), 1040-1050. https://doi.org/10.1021/ES00164A002/ASSET/ES00164A002.FP.PNG_V03
- Whittaker, C., & Shield, I. (2017). Factors affecting wood, energy grass and straw pellet durability – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 1-11. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.12.119>
- Wnorowska, J., Ciukaj, S., & Kalisz, S. (2021). Thermogravimetric analysis of solid biofuels with additive under air atmosphere. *Energies*, 14(8), 2257. <https://doi.org/10.3390/EN14082257>
- Wood, J. F. (1987). The functional properties of feed raw materials and their effect on the production and quality of feed pellets. *Animal Feed Science and Technology*, 18(1), 1-17. [https://doi.org/10.1016/0377-8401\(87\)90025-3](https://doi.org/10.1016/0377-8401(87)90025-3)
- Xiang, Y., Liu, Z., & Cheng, Z. L. (2024). Diatomite supported highly-dispersed ZnO/Zn-co-embedded ZIF-8 derived porous carbon composites for adsorption desulfurization. *Journal of Hazardous Materials*, 471, 134399. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2024.134399>
- Xu, J., Chen, L., Qu, H., Jiao, Y., Xie, J., & Xing, G. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H₃PO₄. *Applied Surface Science*, 320, 674-680. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.08.178>
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2006.12.013>
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D. H., & Liang, D. T. (2005). In-Depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components:

- hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy and Fuels*, 20(1), 388-393. <https://doi.org/10.1021/EF0580117>
- Yao, F., & Wang, H. (2019). Theoretical analysis on the constitution of calorific values of biomass fuels. *Journal of Energy Resources Technology*, 141(2), 022207. <https://doi.org/10.1115/1.4041468/474695>
- Yorgun, S., Vural, N., & Demiral, H. (2009). Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 122(1-3), 189-194. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2009.02.032>
- Youssef, M. A., Wahid, S. S., Mohamed, M. A., & Askalany, A. A. (2009). Experimental study on Egyptian biomass combustion in circulating fluidized bed. *Applied Energy*, 86(12), 2644-2650. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2009.04.021>
- Yu, S., Park, J., Kim, M., Kim, H., Ryu, C., Lee, Y., Yang, W., & Jeong, Y. G. (2019). Improving energy density and grindability of wood pellets by dry torrefaction. *Energy & Fuels*, 33(9), 8632-8639. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.9B01086>
- Yurdakul, S. (2016). Determination of co-combustion properties and thermal kinetics of poultry litter/coal blends using thermogravimetry. *Renewable Energy*, 89, 215-223. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2015.12.034>
- Zajac, G., Szyszlak-Bargłowicz, J., Gołębiowski, W., & Szczepanik, M. (2018). Chemical characteristics of biomass ashes. *Energies*, 11(11), 2885. <https://doi.org/10.3390/EN11112885>
- Zhai, M., Li, X., Yang, D., Ma, Z., & Dong, P. (2022). Ash fusion characteristics of biomass pellets during combustion. *Journal of Cleaner Production*, 336, 130361. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.130361>
- Zhao, H., Zhong, H., Jiang, Y., Li, H., Tang, P., Li, D., & Feng, Y. (2022). Porous ZnCl₂-Activated Carbon from shaddock peel: methylene blue adsorption behavior. *Materials*, 15(3), 895. <https://doi.org/10.3390/MA15030895/S1>

ÖZGEÇMİŞ

