

## Bağ Budama Atığına Uygulanan İnert ve Oksidatif Torrefaksiyon İşleminin Karşılaştırılması

Gizem ÖZER<sup>1</sup>, Neslihan DURANAY<sup>2\*</sup>

<sup>1,2</sup> Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 23279 Elazığ, Türkiye

<sup>1</sup> 9314gizem@gmail.com, <sup>2</sup> nduranay@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 31/01/2023;

Kabul/Accepted: 12/05/2023)

**Öz:** Sunulan çalışmada tarımsal atıkların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla farklı ortamlarda torrefaksiyon işlemi uygulanan bağ budama atığının (BBA) biyokömür (katı ürün) verimi ve yakıt özelliklerindeki değişim araştırılmıştır. Bunun için BBA önce 280°C’de, inert ve oksitleyici ortamlarda, kısa kalma süresinde torrefaksiyona edilmiştir. İşlem sonucu oluşan biyokömürün yakıt özelliklerindeki değişimin tespiti için kısa ve elementel analizler ile birlikte üst ısı değeri ve enerji verimindeki değişim belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen biyokömürün doğal konveksiyonlu sabit yatak yakma sisteminde yanma davranışı incelenerek ham biyokütle ile karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda her iki ortamda da torrefaksiyon sonrası oluşan biyokömürün yakıt özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak yüksek işlem sıcaklıklarında torrefaksiyon için oksidatif atmosferlerin de kullanılabilirliği sonucuna ulaşılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Tarımsal atık, torrefaksiyon, biyokömür, yanma.

### Comparison of Inert and Oxidative Torrefaction Process Applied to Vineyard Pruning Waste

**Abstract:** In the present study, the change in the product yield and fuel properties of the vineyard pruning waste (BBA) was investigated with the torrefaction process applied in different environments in order to improve the fuel properties of agricultural wastes. BBA was first torrefied at 280°C, in inert and oxidizing environments, for a short residence time. In order to determine the change in the fuel properties of the biochar formed as a result of the process, the change in the upper heat value and energy efficiency was determined together with the proximate and elemental analyzes. Torrefied and raw biomass were burned in a fixed bed with natural convection and differences in combustion behavior were evaluated and compared. The results of study show that the fuel properties of the biochar formed after torrefaction in both environments improved. As a result, it can be said that oxidative atmospheres can also be used for torrefaction at high processing temperatures.

**Key words:** Agricultural waste, torrefaction, biochar, combustion.

#### 1. Giriş

Günümüzde karşılaşılan atmosferik sera etkisi, çevre kirliliği ve fosil yakıtların hızlı tükenmesi nedeniyle, yenilenebilir enerjinin geliştirilmesine olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Güneş, rüzgar, biyokütle, hidroelektrik ve gelgit gibi alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi çalışmaları sürdürülmektedir [1,2]. Bu yenilenebilir enerjiler arasında biyokütle enerjisi; az gelişmiş, gelişmekte olan ve gelişmiş ülkeler de dahil olmak üzere dünya çapında kullanıldığı için en büyük ve en önemli olanıdır [3]. Biyokütle enerjisi, fosil yakıt kullanımından kaynaklanan sera gazı emisyonlarını azaltmak için umut verici bir kaynak olarak görülmektedir. Güneş enerjisi fotosentez yoluyla su ve karbondioksitin birleşerek karbonhidratlara dönüşmesi sonucu biyokütlerde kimyasal enerji olarak depolanmaktadır. Biyokütle yakıldıktan sonra bitkide depolanmış olan kimyasal enerji termal enerjiye dönüştürülür ve atmosfere karbondioksit salınır. Atmosfer ve biyokütle arasındaki karbon döngüsünden dolayı, biyokütle karbon nötr bir yakıt olarak kabul edilmiştir [4,5]. Sonuç olarak, fosil yakıtların aksine, enerji kaynağı olarak biyokütle tüketmek, sera gazı emisyonlarının azaltılması, enerji güvenliği ve çevrenin sürdürülebilir kalkınması için faydalıdır.

Biyokütle, genel olarak bitki veya hayvanlardan elde edilen biyolojik materyal ile bunların atık ve kalıntıları olarak tanımlanmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerdeki nüfus için, tarımsal atık ve mahsul atıkları biyokütle enerjisi olarak, birincil enerji kaynaklarından biridir [6]. Sürdürülebilir bir gelecek üzerinde atık biyokütlenin önemli rol oynayacağı düşünülmektedir. Çünkü biyokütle, karbon bazlı yakıtlar ve kimyasallar için tek yenilenebilir ve/veya atık bazlı alternatiftir. Biyokütleden elde edilen yakıtlar kükürt ve sağlığa zararlı maddeleri içermediğinden çevre dostudur. Biyokütlenin oluşumu güneşin varlığı ile devam ettiğinden sürekli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Bunların yanında atık biyokütle mobil karbonu geri dönüştürürken aynı zamanda oluşan organik

\* Sorumlu yazar: [nduranay@firat.edu.tr](mailto:nduranay@firat.edu.tr). Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> 0000-0003-3610-8454, <sup>2</sup> 0000-0001-7259-1864

atıkların kütlelerini de aynı anda ve etkin bir şekilde yönetir [7]. Ayrıca, biyokütle kaynaklı ulaşım yakıtlarının işlenmesi, eser miktarda kükürt, nitrojen ve ağır metaller içerdiklerinden daha temiz olma eğilimindedir. Ek olarak, atık biyokütle geniş çapta dağılmıştır; dolayısıyla kullanımı kırsal kalkınmayı teşvik etmek için büyük bir potansiyele sahiptir [8]. Biyolojik atık türevli yakıtların kullanımının, yeni ekonomik kalkınma projeleri için önemli bir katkı olacağı düşünülmektedir [9].

Bütün bunların yanında biyokütle türleri, özellikle tarımsal biyokütle, mevsimsellik, güçlü hidrofiliklik, yüksek nem ve oksijen içeriği, düşük enerji yoğunluğu ve zayıf öğütülebilirlik özellikleri gibi dezavantajlara sahiptir [10,11]. Bu dezavantajların biyokütlenin depolanması ve taşınması üzerinde ciddi etkileri vardır; ayrıca bu özellikler, piroliz [12,13], gazlaştırma [14,15] ve yanma [16,17] gibi sonraki termokimyasal dönüşüm üzerinde de olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu nedenle, termokimyasal dönüşümden önce biyokütlenin kalitesini iyileştirmek için biyokütlenin ön arıtımı esastır. Son yıllarda biyokütle uygulanan torrefaksiyon işleminin biyokütle kalitesini iyileştirmede etkili bir yöntem olduğu vurgulanmaktadır [6, 18].

Torrefaksiyon, ham biyokütlenin inert veya azot atmosferinde 200-300°C sıcaklık aralığında ısıtıldığı bir tür termal ön arıtma prosesidir [19]. Biyokütlenin 235-275 ve 275-300°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen ısı parçalanması sırasıyla hafif ve şiddetli torrefaksiyon olarak sınıflandırılmaktadır [20]. Torrefaksiyon uygulamalarının temel amacı; biyokütlerdeki oksijeni uzaklaştırarak içeriğindeki karbon oranının artırılması, biyokütlenin neminin uzaklaştırılması ve ısı değerinin artırılmasıdır. Bu ayrışma yoluyla, biyokütle kütlelerinin %70'inin ve ısı değerinin %90'undan fazlasının korunduğu daha homojen katılara (biyokömür) dönüştürülebilir [21-22]. Biyokütlenin özellikleri, torrefaksiyon yoluyla daha kullanılabilir duruma getirilebilmektedir [23-24]. Torrefaksiyon işlemi biyokütlenin ısı değeri veya enerji yoğunluğunun artmasına, H/C ve O/C oranları ve nem içeriğinin azalmasına, öğütülebilirlik ve reaktivitenin iyileşmesine sebep olarak, biyokütleye daha homojen bir yapı kazandırmaktadır [25,26]. Ayrıca torrefaksiyon piroliz [27-28], gazlaştırma [29] ve yanma [30] gibi biyokütlenin sonraki termokimyasal süreçlerini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir.

Torrefaksiyon ön işleminin biyokütle besleme stoklarının ve pirolitik ürünlerinin enerji kullanım kalitesini önemli ölçüde iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, biyokütle torrefaksiyonu için endüstriyel uygulamayı gerçekleştirmede çözülmesi gereken iki ana problem daha vardır. Birincisi torrefaksiyon işlemi sırasında ısıtma için gerekli olan enerji tüketimi, ikincisi ise cihazın inert atmosfer gereksinimi ve hava sızdırmazlığıdır. Taşıyıcı gaz olarak CO<sub>2</sub> [31], baca gazı [32], piroliz gazı [33] ve inert gaz-hava karışımının [34] kullanıldığı bazı çalışmalar, torrefaksiyon atmosferinin önemli bir işlem parametresi olduğunu göstermiştir. Yakma sistemlerinde oluşan düşük oksijen içerikli (%2-6) baca gazının kurutma ve oksidatif torrefaksiyon işlemlerinde taşıyıcı gaz olarak kullanılması, sıcak atık bir gazın değerlendirilmesini sağlayarak, enerji tasarrufuna katkıda bulunacaktır [35]. Ayrıca, ortamdaki oksijen, torrefaksiyon işlemi sırasında üretilen hafif uçucu maddelerle reaksiyona girebilir ve ardından ilave ısı açığa çıkararak kendi kendine devam eden bir ısı torrefaksiyon işlemine yol açabilir ve böylece torrefaksiyon maliyetini düşürebilir [36]. Oksidatif torrefaksiyonun reaksiyon hızının genellikle oksidatif olmayan torrefaksiyona göre daha hızlı olduğu ve hedeflenen kütle kaybına ulaşmak için süreyi kısaltacağı veya sıcaklığı düşüreceği bildirilmektedir [37]. Daha yüksek torrefaksiyon sıcaklığı ve oksijen konsantrasyonu, katı ürünün özelliklerini ve bileşimlerini önemli ölçüde etkileyebilir. Oksidatif olmayan torrefaksiyon ile karşılaştırıldığında, oksidatif torrefaksiyon daha fazla avantaja ve endüstriyel ve ticari alanlarda daha büyük uygulama beklentisine sahiptir [38].

Torrefaksiyonun ana amacı, biyokütlenin elektrik üretimindeki payını artırmak ve kömür kullanımını azaltarak emisyon seviyesini düşürmektir; torrefaksiyon biyokütle, kömürle karşılaştırılabilir yanma özelliklerine sahip olmalıdır. Torrefaksiyon biyokütle, termal olarak ham biyokütleden daha karardır ve yanma sırasında daha yüksek reaksiyon ısısı oluşur. Torrefaksiyon numunenin ekzotermikliği ham biyokütleden daha yüksektir ve torrefaksiyon işleminin şiddeti ile artar. Uçucu madde içeriğinin düşük olmasından dolayı, torrefaksiyon işleminden sonra biyokütlenin yanma hızı düşer. Dolayısıyla torrefaksiyon biyokütlenin yakılması ham biyokütleye kıyasla daha uzun sürer. Bu etki, daha yüksek uçucu madde ayrılma potansiyeli nedeniyle, yüksek sıcaklıklarda torrefaksiyon edilmiş biyokütlerde daha belirgindir [39].

Torrefaksiyon ve ham biyokütlenin yanma davranışları karşılaştırıldığında daha kısa duman ve alev periyodu ve daha uzun akkor periyodu tespit edilmiştir. Torrefaksiyon sırasında biyokütlenin uçucu içeriğindeki azalma, sabit karbon içeriği ve yoğunluğundaki artma, hemiselülozun moleküler değişiminden kaynaklanmaktadır. Ham biyokütle ile karşılaştırıldığında torrefaksiyon biyokütlenin daha yüksek aktivasyon enerjisine, daha yüksek uçucu madde ayrılma, tutuşma ve yanma sıcaklıklarına sahip olduğu, karbon yanma periyodunda daha uzun sürede ve düşük hızla yandığı tespit edilmiştir [40].

Son yıllarda çevresel kirliliğin önlenmesi ve atıkların değerlendirilmesi amacıyla bitkisel üretim sonucunda oluşan hasat atıklarının veya hammaddesi tarımsal ürün olan pek çok fabrikasyon atığının farklı alanlarda yeniden kullanılabilir hale getirilmesi yaygınlaşmıştır. Bu amaçla değerlendirilen tarımsal sanayi ürünlerinden biri de

üzümdür. Üzüm dünyada, 7155187 ha alanda, 77181122 ton üretim miktarı ile en fazla üretilen meyvelerin başında gelmektedir [41]. Üzümün işlenmesi sonucunda açığa çıkan cibre (kabuk, çekirdek ve üzüm çöpleri) ve budama atıkları çok eskiden beri değişik şekillerde değerlendirilmektedir. Türkiye’de yaklaşık olarak 467000 hektar alanda bağcılık yapılmakta ve her yıl yaklaşık 2335000 ton budama artığı ortaya çıkmaktadır [42]. Her geçen gün atık teknolojilerinin gelişmesinin sonucu olarak bu atıkların katma değeri artmaktadır. Bağ budama mevsimi sonunda oluşan bu atık, yakıt olarak önemli bir değer oluşturmamakta ve birçok yerde toprağa gömülerek bertaraf edilmektedir. Bağ budama atıklarının direkt yakıt olarak değerlendirilmesi de araştırılmıştır, çalışmalarda özellikle ince çubukların emisyon sorununa neden olduğu belirtilmiştir. Daha kalın odunsu çubukların ise sadece endüstriyel sistemlerde yakıt olarak kullanılabilmesi ve evlerde kullanılmasının uygun olmadığı tespit edilmiştir [43]. Bu atığın yakıt olarak kullanılabilmesi için özellikle nem içeriğinin ve hacminin yüksek olmasından kaynaklanan taşıma, depolama ve yakma sistemine yükleme gibi problemlerin çözülmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada şiddetli torrefaksiyon şartlarında, inert ve oksitleyici ortamda bağ budama atıklarının torrefaksiyonu sonucu oluşan katı ürünün karakterizasyonu ve yanma davranışının karşılaştırılması araştırılmıştır. İşlemin ekonomik ve uygulanabilir olması için ileri bir ön işlem (öğütme ve peletleme vb.) uygulanmamış orijinal boyutlarına yakın bağ budama atıkları ve oksitleyici ortam olarak da hava kullanılmıştır.

## 2. Materyal ve Metod

Yapılan çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak bağ budama atıklarının (BBA) 280°C torrefaksiyonu ve elde edilen katı ürünün karakterizasyonu yapılmıştır. İkinci aşamada ise ham ve torrefiye BBA numuneleri doğal konveksiyonlu sabit yatak yakma sisteminde 700°C’de yakılmıştır.

### 2.1. Örneklerin hazırlanması

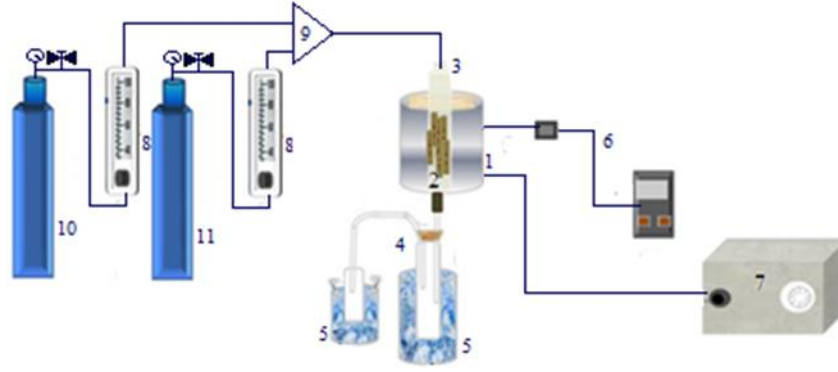
Çalışmalarda Elazığ iline bağlı Hankendi beldesinden toplanan BBA kullanılmıştır. Deneylerden önce BBA iki hafta laboratuvar ortamında kurutulmuştur. Kurutulan BBA çubuklarının bir kısmı torrefaksiyon ve yakma deneylerinde kullanılmak üzere 2,5-3 cm uzunluğunda parçalara (Şekil 1) bağ makasıyla kesilmiştir. Diğer kısmı ise öğütülüp ve elenerek 100 mesh boyutundan küçük taneler ayrılarak kısa (proximate), elementsel ve SEM analizleri ile ısı değerleri belirlenmek üzere kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.



Şekil 1. Bağ budama atığı (BBA)

### 2.2. Torrefaksiyon deneyleri

Torrefaksiyon deneyleri Şekil 2’de verilen sistemde gerçekleştirilmiştir. Torrefaksiyon sistemi içinden direnç telleri geçirilmiş 45 mm iç ve 115 mm dış çapında ve 105 mm yüksekliğinde refrakter malzemeden yapılmış dikey bir kamara (1) ve içine yerleştirilen 35 mm çap ve 150 mm uzunluğunda pyreks camdan üretilmiş tüp reaktörden oluşmaktadır (2). Reaktörün üst bölümü sisteme inert gazın girişini sağlayacak şekilde pyreks cam kapakla kapatılmıştır (3). Reaktörün alt bölümü ise soğutma sistemine birleştirilmiştir. Soğutma sistemi yoğunlaşabilen torrefaksiyon buharının toplanması için buz banyosuna yerleştirilmiştir. Ayrıca yoğunlaşmayan buharın yakalanması için iki soğutucu kullanılmıştır (4-5). Kamaranın ısıtılması voltaj değiştirici (7) ile sıcaklık kontrolü ise ısıtma kamarasının içine reaktöre degecek şekilde yerleştirilen NiCr termoçift (6) ile yapılmıştır.



**Şekil 2.** Torrefaksiyon sistemi: 1. Isıtma kamarası; 2. Reaktör; 3. Kapak; 4. Sıvı ürün yoğunlaşma kabı; 5. Buz banyosu; 6. Termoçift; 7. Voltaj değiştirici; 8. Akış ölçer; 9. Karıştırıcı; 10. Hava tüpü; 11. Azot tüpü.

Deneye başlamadan önce reaktör ve sıvı ürün toplama kabı çözücü ile temizlenip etüvde 105°C’de 2 saat kurutulmuş ve soğutulduktan sonra tartılmıştır. Reaktöre yaklaşık olarak 9 g numune konulup, kamara içine yerleştirilmiş ve kapağı kapatılmıştır. Reaktörden 100 ml/dk hızında gazı akışı başlatılmıştır. Torrefaksiyon deneylerinde taşıyıcı gaz olarak oksitleyici ortam için hava, inert ortam için azot gazı kullanılmıştır. Sistem daha sonra voltaj değiştirici ile çalışma sıcaklığına 14°C/dk sabit hızda ısıtılmıştır. Reaktör sistemi çalışma sıcaklığı 280°C’ye ulaştığında fırının ısıtılması durdurulmuştur (işlem sıcaklığında 0 dk kalma süresi). Reaktör yaklaşık 50°C sıcaklığa ulaşıncaya kadar taşıyıcı gaz akışı sürdürülerek soğutulmuştur. Daha sonra gaz akışı durdurularak ortam sıcaklığına kadar soğutulan reaktör içerisindeki örnek çıkarılarak tartılmış ve Eşitlik 1’e ile katı ürün verimi hesaplanmıştır. Katı ürün karakterizasyon için kilitli plastik poşetlerde muhafaza edilmiştir. Ağırlığı deney öncesi bilinen sıvı ürün toplama kabı deney sonunda tartılmış ve ağırlık farkından sıvı ürün miktarı ve verimi (Eşitlik 2) hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise farktan bulunmuştur (Eşitlik 3).

Deneyler şiddetli torrefaksiyonun gerçekleştiği 280°C’de ve 0 dk kalma süresinde (hava ortamında yanmanın önlenmesi için) azot ve hava olmak üzere iki farklı taşıyıcı gaz ortamı için tekrarlanmıştır. Burada 0 dk, izotermal sürenin başlangıcını veya reaktör sıcaklığı 280°C’ye ulaşıncaya kadar geçen 20 dakikalık ısıtma süresinin sonunu ifade etmektedir.

$$\% \text{Katı ürün verimi} = \frac{m_{bk}}{m_{ham}} \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{Sıvı ürün verimi} = \frac{m_{svl}}{m_{ham}} \times 100 \quad (2)$$

$$\% \text{Gaz ürün verimi} = 100 - (\% \text{ Katı ürün verimi} + \% \text{ Sıvı ürün verimi}) \quad (3)$$

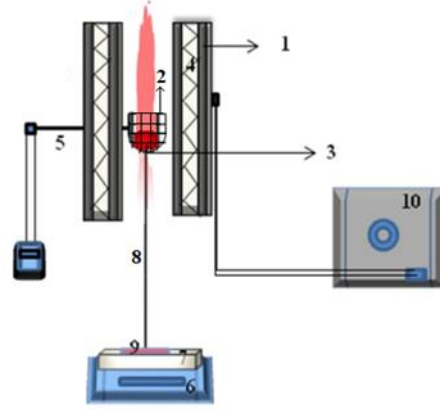
Burada  $m_{bk}$  ve  $m_{ham}$  sırasıyla biyokömür ve ham biyokütlenin,  $m_{svl}$  ise sıvı ürünün kütlelerini göstermektedir.

### 2.3. Yakma deneyleri

Ham ve torrefiye BBA örneklerinin yanma davranışı torrefaksiyon deneylerinde kullanılan ısıtma kamarası (4) içerisinde hazırlanan ve Şekil 3’de verilen doğal konveksiyonlu sabit yatak sisteminde gerçekleştirilmiştir (1). Bu amaçla fırın içerisine 35 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış elek sepet (2) 250 mm uzunluğunda ve 2 mm çaplı çelik çubuğun ucuna takılarak (8), bir destek (7) üzerine sabitlenmiştir. Kamara içerisindeki meydana gelen olayları gözlemek için ayna (9) kullanılmıştır. Sepet ve destek yanma sırasındaki ağırlık değişimlerinin kaydedilmesi amacı ile terazi (6) üzerine yerleştirilmiştir. Kamaranın ısıtılması voltaj değiştirici (10) ile sıcaklık kontrolü ise fırın içerisine elek sepet ile temas etmeyecek şekilde yerleştirilen NiCr termoçift (5) ile yapılmıştır.

Deney öncesinde yakma sistemi, çalışma sıcaklığı olan 700°C’ye ısıtılmıştır. Ön ısıtılmış kamara içindeki sepete ağırlığı bilinen numune düşürülmüş ve kronometre çalıştırılmıştır. İlk andan itibaren numune ağırlığındaki değişim kamera ile kaydedilmiştir. Ayrıca örneklerin yanması esnasında alev görünme süresi, alevin sönme süresi ve korun sönme süresi tespit edilmiştir.

Zamana bağlı olarak kaydedilen ağırlık değişimi verileri kullanılarak uçucu madde yanma ve karbon yanma hızları hesaplanmıştır.



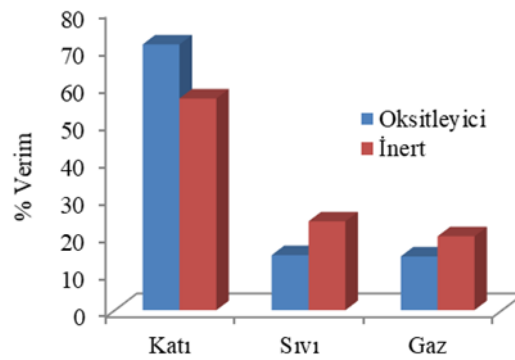
Şekil 3. Sabit yatak yakma sistemi: 1.Refrakter tuğla; 2.Sepet; 3.Pelet; 4.Direnç teli; 5.Termoçift; 6.Terazi; 7.Destek; 8.Sepet çubuğu; 9. Ayna; 10.Voltaj değiştirici.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1. Torrefaksiyon İşlemi Sonuçları

##### 3.1.1. İşlem şartının ürün verimine etkisi

Oksitleyici bir ortamda biyokütle ısıtıldığında sıcaklık arttıkça önce termal parçalanma başlar daha sonra oksidasyon reaksiyonları oluşmaya başlar. Oksitleyici ortamda biyokütleden salınan uçucu bileşenler yeterli konsantrasyona ulaştığında tutuşma meydana gelir. Bu çalışmada amaç oksitleyici ortamda biyokütlenin tutuşmasına engel olarak torrefiye edilmesidir. Yüksek sıcaklık ve O<sub>2</sub> konsantrasyonunda yapılacak torrefaksiyonda işlem süresinin önemi artmaktadır. Çünkü artan işlem süresi biyokütlenin tutuşmasına ve yanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle her iki ortamda da (hava ve inert) sistem 280°C sıcaklığa ulaştığında ısıtma durdurulup sistem soğutulmuştur. Şekil 4’de 280 °C’de, 0 dk kalma süresinde hava ve inert atmosferde gerçekleştirilen torrefaksiyon işlemi sonucunda elde edilen ürün verimleri verilmektedir. Oksitleyici ve inert ortamda gerçekleştirilen torrefaksiyon işlemleri karşılaştırıldığında, oksitleyici ortamında katı ürün, inert ortamda ise sıvı ve gaz ürün verimlerinin yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4. BBA'nın oksitleyici (hava) ve inert (N<sub>2</sub>) ortamda torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri (280°C, 0 dk kalma süresi)

Oksitleyici ortamda elde edilen biyokömür veriminin inert ortamdaki yüksek olması literatürle uygunluk göstermemektedir. Hem işlem sıcaklığının hem de O<sub>2</sub> konsantrasyonunun yüksek olduğu şartlarda biyokütlenin farklı davrandığı ve daha düşük olması beklenenden biyokömür veriminin inert ortamda elde edilenden yüksek olduğu tespit edilmiştir [44]. Oksitleyici ortamında torrefaksiyon sıcaklığına ısıtılan örneklerden nem ve yüzeye

yakın düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin ayrılması ile birlikte artan sıcaklık ile oluşan oksidasyon reaksiyonlarının yüzeyde bir miktar karbon kaybına neden olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca tane çevresinde oluşan oksidasyon ürünleri ve kalma süresinin kısa olmasından dolayı örnek içindeki uçucu bileşenlerin dışarı çıkamayıp tane içinde kaldığı ve sonuç olarak katı ürün miktarında artmaya sıvı ve gaz ürün miktarlarında azalmaya neden olduğu belirlenmiştir.

### 3.1.2. Katı ürünün kısa(proximate) analizi

Tablo 1’de BBA’nın farklı torrefaksiyon ortamlarında elde edilen katı ürünün (biyokömür) kısa (proximate) analiz değerleri ve yakıt oranları verilmektedir. Orijinal numunenin uçucu madde oranı yüksek, sabit karbon ve kül oranının düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca numune %9 oranında nem içermektedir. Uygulanan torrefaksiyon işlemi sunucunda her iki ortamda da BBA’nın uçucu madde oranının azaldığı, kül ve sabit karbon oranlarının arttığı tespit edilmiştir. Oksitleyici ve inert ortamda yapılan torrefaksiyon işlemleri karşılaştırıldığında, oksitleyici ortamda elde edilen biyokömürün uçucu madde oranının inert ortamda elde edilenden yüksek, sabit karbon oranının inert ortamdakinden daha düşük olduğu ve kül oranlarının ise çok farklı olmadığı olduğu tespit edilmiştir. Literatürde oksidatif torrefaksiyonla elde edilen biyokömürün sabit karbon oranının hiçbir zaman inert ortamdaki kadar artmadığı belirtilmiştir [44]. Çünkü oksidatif torrefaksiyon esnasında biyokütle yüzeyinde gerçekleşen oksidasyon reaksiyonlarından dolayı bir miktar karbon kaybı olmaktadır. Diğer taraftan oksitleyici ortamda tane yüzeyinde gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları sonucu oluşan gaz ürünlerin, uçucu bileşenlerin tane içinden çıkışını engelleyerek elde edilen biyokömürün uçucu madde oranının yüksek olmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Uçucu madde ve sabit karbon oranları, katı yakıtların iki önemli indeksidir. Bir malzemede daha yüksek bir uçucu madde, daha düşük kalorifik değerli fakat daha reaktif bir yakıtı gösterirken, yüksek sabit karbon, yakıtın daha az reaktif olduğu ancak kalorifik değerinin yüksek olduğunu işaret eder [45]. Tablo 1’de ham ve torrefiye BBA’nın yakıt oranı değerleri de verilmektedir. Yakıt oranı, bir yakıtın sabit karbon ve uçucu madde içeriği oranı olarak tanımlanır. Termik santrallerde yakıt oranı genellikle 0,5-2 aralığında olan kömürler kullanılmaktadır. Yakıt oranı kömür ile biyokütlenin birlikte yakılmasında önemli bir parametredir. Tablo 1’de Ham BBA’nın yakıt oranının düşük olduğu görülmektedir. Bu durum uçucu madde oranının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuç BBA’nın kömürle birlikte yakılması durumunda farklı yanma hızları nedeniyle alevde kararsızlığa ve kömür ile birlikte yakmanın yapıldığı enerji santrallerinde işletim güçlüklerine ve düşük yanma verimliliğine neden olacağına işaret etmektedir [46]. Hem inert hem de oksitleyici ortamda torrefiye edilen BBA’nın yakıt oranının yükseldiği görülmektedir. Artan yakıt oranı, BBA’nın inert ve oksitleyici şartlarda torrefaksiyonu sonucu elde edilen biyokömürlerin yakıt özelliklerinin kömürle birlikte yakılabileceği sınırlar arasına yaklaştığını göstermektedir. Böylece biyokütlenin yakıt oranını kömür ile karşılaştırılabilir şekilde iyileştirerek, birlikte yakmanın yapıldığı santrallerde biyokütlenin payı artırılabilir [47].

**Tablo 1.** Ham ve torrefiye BBA’nın kısa analiz verileri (kuru temel)

Numune	Torrefaksiyon ortamı	%Uçucu madde	%Kül	%Sabit karbon*	Yakıt oranı
Ham		80,0	2,1	17,9	0,2
Torrefiye	Oksitleyici (%21 O <sub>2</sub> )	70,1	3,5	26,4	0,4
	İnert (N <sub>2</sub> )	58,0	3,2	38,8	0,7

\*Farktan hesaplandı

### 3.1.3. Katı ürünün elementel analizi ve üst ısı değeri

Torrefaksiyon ön işleminin hafif bir piroliz işlemi olduğu bilinmektedir. Torrefaksiyona uğradıktan sonra hidrojen ve oksijen biyokütleden nem ve hafif uçucular olarak ayrılırken karbon tutulur. Bu da biyokütlenin karbonizasyonuna neden olur. Karbonizasyon sonucu olarak torrefiye biyoküttele tutulan hidrojen ve oksijene oranla daha fazla miktarda karbon vardır [36]. Tablo 2’de görüldüğü gibi her iki ortamda da torrefaksiyon işlemi sonrasında karbon oranı artarken hidrojen ve oksijen oranları düşmektedir. Oksitleyici ortamda elde edilen biyokömürün karbon oranının inert ortamda elde edilenden daha düşük, hidrojen ve oksijen oranlarının ise yüksek olduğu görülmektedir. Elementel analiz verileri kısa analiz ile uygunluk göstermektedir. Bu durum oksitleyici ortamda örnek yüzeyinde meydana gelen oksidasyon reaksiyonları sonucu oluşan karbon kaybı ve elde edilen biyokömürün daha fazla uçucu madde oranına sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

**Tablo 2.** Ham ve torrefiye BBA' nın elementel analiz verileri.

Numune	Torrefaksiyon ortamı	%C	%H	%N	%O*	%S	Atomik H/C	Atomik O/C
Ham		45,2	6,7	0,8	47,3	-	1,78	0,78
Torrefiye	Oksitleyici (%21 O <sub>2</sub> )	54,9	5,8	1,0	38,3	-	1,26	0,52
	İnert (N <sub>2</sub> )	58,9	5,2	1,2	34,6	-	0,96	0,44

\*Farktan hesaplandı

Atomik H/C ve O/C oranları, biyokütlenin torrefaksiyonunda enerji yoğunluğunun performansını değerlendirmek için önemli göstergelerdir. Genel olarak ham biyokütlerdeki H/C ve O/C oranları sırasıyla 1,2-2,0 ve 0,4-0,8 aralığındadır. Her iki ortamda da atomik H/C ve O/C oranlarının torrefaksiyon sonrası düştüğü görülmektedir. Atomik H/C oranı inert ortamda %46 azalırken, oksitleyici ortamda %30 azaldığı, atomik O/C oranının ise inert ortamda %44 azalırken, oksitleyici ortamda %33 azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum oksitleyici ortamda elde edilen biyokömürde (char) OH içeren bileşiklerin daha fazla olduğu göstermektedir.

Tablo 3'te oksitleyici ve inert ortamda elde edilen biyokömürlerin üst ısı değerleri ve enerji verimleri karşılaştırılmaktadır. Torrefaksiyon sonrası üst ısı değerlerinin arttığı görülmektedir. Biyokütlerde artan karbon ile azalan hidrojen ve oksijen içeriği üst ısı değerinin artmasına neden olmaktadır. Yakıt içerisindeki karbon yanma esnasında açığı çıkan ısının ana kaynağıdır. Hidrojen de yanma ısısının ana kaynaklarından biridir. Fakat yakıtta bulunan fazla hidrojen karbon oranını düşürmektedir. Biyokütlerde bulunan oksijen ise yakıtın yanmasına yardımcı olur, fakat biyokütlenin ısı değerini düşürür [21]. Bu durum Tablo 3'te açıkça görülmektedir. H/C ve O/C oranlarının düşmesiyle orantılı olarak her iki ortamda da BBA'nın üst ısı değeri artmıştır. Kömürün üst ısı değeri genellikle 25-35 MJ/kg aralığındadır. Literatürde yüksek sıcaklıklarda torrefaksiyon işlemi sonrası biyokütlenin ısı değerinin kömüre yaklaştığı belirtilmiştir [21]. İnert ortamda elde edilen BBA biyokömürünün üst ısı değerinin kömürün üst ısı değerine daha fazla yaklaştığı görülmektedir.

Katı verimi ve ısı değere bağlı olan enerji verimi, torrefaksiyon esnasında kaybedilen enerji miktarının bir göstergesidir [6]. Enerji verimi Eşitlik 4 ve 5'e göre hesaplanmıştır. BBA'nın sahip olduğu enerjinin inert ortamda %75'korunurken daha fazla katı veriminin elde edildiği oksitleyici ortamda %72'si korunmuştur. Enerji verimindeki fark oksitleyici ortamdaki karbon kaybından kaynaklanmaktadır.

$$\text{Üst ısı artma faktörü} = \frac{\text{ÜID}_{\text{tor}}}{\text{ÜID}_{\text{ham}}} \quad (4)$$

$$\% \text{ Enerji verimi} = \% \text{ Katı ürün verimi} \times \text{Üst ısı artma faktörü} \quad (5)$$

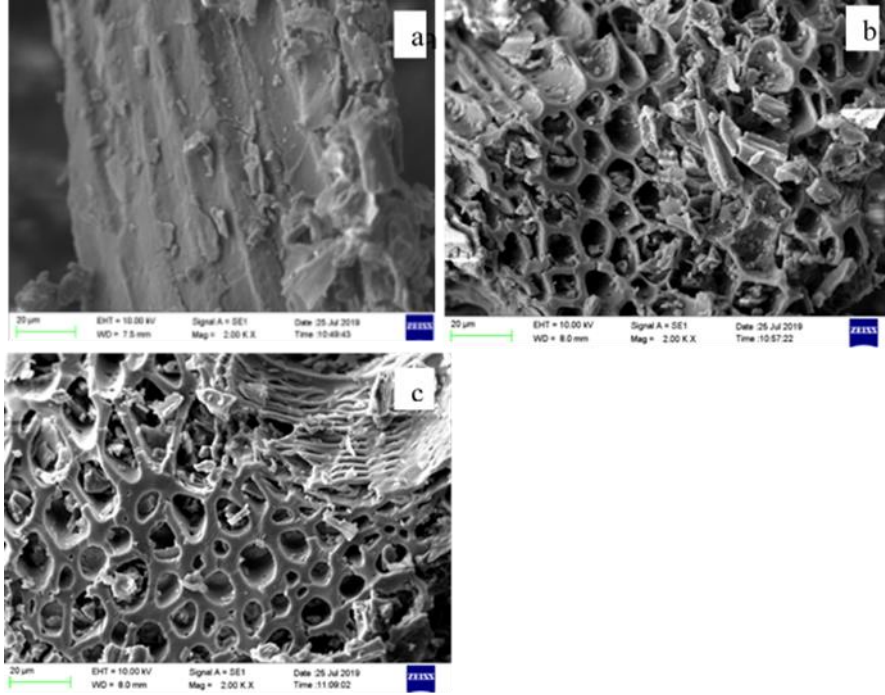
Burada ÜID<sub>tor</sub> ve ÜID<sub>ham</sub> sırasıyla torrefiye ve ham biyokütlenin üst ısı değerlerini göstermektedir.

**Tablo 3.** Ham ve torrefiye BBA'nın üst ısı değeri ve enerji verimi

Numune	Torrefaksiyon ortamı	Katı verimi (%)	Üst ısı değeri (MJ/kg)	Üst ısı artma faktörü	Enerji verimi (%)
Ham			17,79		
Torrefiye	Oksitleyici (%21 O <sub>2</sub> )	71,00	18,18	1,02	72,32
	İnert (N <sub>2</sub> )	56,53	23,66	1,33	75,12

### 3.1.4. Ham ve torrefiye BBA' nın SEM analizi

Oksitleyici ve inert ortamda yapılan torrefaksiyon işleminin biyokütle yapısı üzerindeki etkisini belirlemek için, BBA'nın torrefaksiyon öncesi ve sonrasındaki SEM görüntüleri Şekil 5'de gösterilmektedir. Görüntüler, biyokütle kesitlerinin mikro yapılarını göstermek için 2 K, faktörleriyle büyütülmüştür. Ham BBA'nın torrefaksiyon öncesi yüzeyinin düzgün ve gözenek içermediği görülmektedir. Her iki ortamda da BBA'nın torrefaksiyon sonrası gözenekli bir yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Torrefaksiyondan sonra kapanımların kaybolduğu ve tübüler yapıların oluştuğu görülmektedir. Bu esas olarak hemiselüloz ve bir miktar da ligninin tükenmesinden kaynaklanmaktadır [45].



**Şekil 5.** BBA'nın Sem analizi görüntüleri: Ham (a), oksitleyici ortamda torrefiye (b) ve inert ortamda torrefiye (c).

İnert ve oksitleyici ortamda elde edilen biyokömürlerin SEM analizlerinde benzer bir yapı değişikliği görülse de oksitleyici ortamda torrefiye edilen biyokütlenin daha pürüzlü gözenek ve yüzeye sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum oksitleyici ortamda lignoselülozik yapının oksidasyon reaksiyonlarına maruz kalmasından kaynaklanmaktadır [45]. Oksidatif torrefaksiyon işlemi boyunca özellikle yüzeye yakın bölgelerde oluşan bu pürüzlü yapının biyokütlenin iç kısımlarındaki uçucu bileşenlerin salınmasını etkileyerek tane dışına çıkışını geciktirdiği ve bu bileşenlerin tane içinde kalarak katı ürün veriminin artmasına katkıda bulunduğu tespit edilmiştir.

### 3.2. Yakma işlemi sonuçları

Tablo 4'de ham ve torefiye BBA'nın yanma verileri verilmektedir. Yakma sistemine atıldıktan sonra örneğin alev alması için geçen süre tutuşma süresi olarak kaydedilmiştir. Bir yakıtın tutuşması için, yakıt yakma sistemine konulduğu andan itibaren ayrılmaya başlayan uçucu bileşenlerin yakıt etrafında belli bir konsantrasyona ulaşması gerekmektedir. Yakıt etrafında bu konsantrasyona ne kadar çabuk ulaşırsa o kadar hızlı tutuşur. Tablo 4'de hem oksitleyici (hava) hem de inert (azot) ortamda torrefiye edilen BBA'dan elde edilen biyokömürlerin tutuşma sürelerinin düştüğü yani daha hızlı tutuştukları tespit edilmiştir. Tutuşma süresindeki azalmanın torrefaksiyon sonucu uzaklaşan nem ve biyokütlenin yapısında oluşan değişimlerden kaynaklanmaktadır [48-49].

Görünür alevle belirlenen uçucu yanma periyodu, örnekten uçucu maddenin salınması ve örneğin çevresinde yanması ile ilgilidir. Her iki ortamda torrefiye edilen BBA'nın uçucu madde yanma sürelerinin ham örnekten biraz kısa olduğu görülmektedir. Bu fark torrefaksiyon sonrası azalan uçucu madde miktarından kaynaklanmaktadır [47]. Çünkü örnek etrafında uçucu madde yanma süresi (görünür alevin izlendiği periyod) hidrokarbon konsantrasyonuna bağlıdır [50].

Alev kaybolunca oluşan korun sönmesi için geçen süre ise karbon yanma süresi olarak tespit edilmiştir. Her iki torrefaksiyon ortamında elde edilen biyokömürlerin yanma sürelerinin artması torrefaksiyon işleminin amacına ulaştığını göstermektedir. Karbon içeriği yüksek ve daha uzun sürede yanan bir katı ürün elde edilmiştir.

Tablo 4'de ham ve her iki ortamda torrefiye edilen BBA'nın uçucu madde ve karbon yanma hızları da verilmektedir. Yanma hızları Şekil 6'da örnek olarak verilen ham ve torrefiye BBA'nın sabit yatak sisteminde yakılması esnasında oluşan kütle kaybı eğrilerinin eğimlerinden hesaplanmıştır ve en az iki deneyin ortalama değeri alınmıştır. Grafikler iki bölgeye ayrılabilir; uçucu madde yanma periyodu olarak tanımladığımız ve eğimi



yüksek olan birinci bölge ve karbon yanma periyodu olarak tanımlanan daha düşük eğime sahip ikinci bölge. Birinci bölgenin eğimi ve numunenin içerdiği uçucu madde miktarından yararlanılarak uçucu madde yanma hızı, aynı şekilde ikinci bölgenin eğimi ve sabit karbon miktarı da kullanılarak karbon yanma hızı Eşitlik 6' ya göre hesaplanmıştır. Ayrıca Tablo 4' de verilen lineer regresyon ( $R^2$ ) katsayılarının büyüklükleri sonuçların kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.

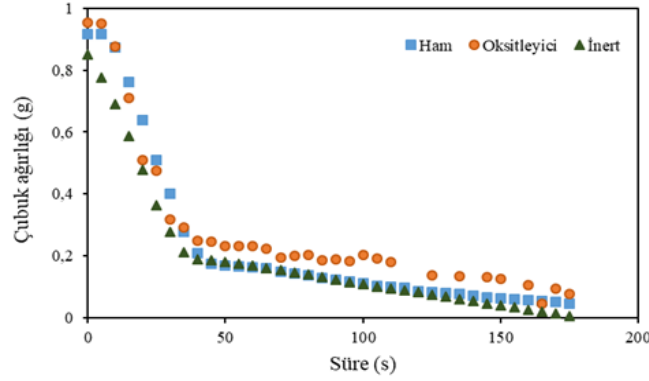
$$r = (1/w_0) \times (dw/dt)_{ort} \quad (6)$$

Burada  $w_0$  örneğin başlangıçtaki kısı analiz ile belirlenen uçucu madde veya sabit karbon miktarı,  $(dw/dt)_{ort}$  uçucu madde periyodu veya karbon yanma periyodunda yanma grafiklerinden hesaplanan eğim değerlerinin ortalamasıdır. Genel olarak torrefiye BBA'nın uçucu madde yanma hızları ham örneklerden biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu davranış ham örnekteki nemin etkisini göstermektedir [47]. Ayrıca torrefaksiyon sonrasında oluşan gözenekli yapıdan dolayı da uçucu bileşiklerin yanma esnasında biyokömürden daha hızlı ayrıldığı söylenebilir [48].

Karbon yanma hızları karşılaştırıldığında inert ortamda torrefiye edilmiş BBA'nın biyokömürünün daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum uçucu madde içeriğindeki azalma ve artan sabit karbon oranından kaynaklanmaktadır. Torrefiye biyokütledeki uçucu içeriğin düşük olması nedeniyle, torrefaksiyon işleminden sonra biyokütlenin yanma hızı düşer. Dolayısıyla torrefiye biyokütlenin aynı şartlarda yanması ham biyokütleye kıyasla daha uzun sürer [51]. Çünkü biyokütlenin yüksek uçucu madde içeriği yanma esnasında karbon yanma periyodunun daha hızlı gerçekleşmesine katkıda bulunmaktadır [48,52].

**Tablo 4.** Ham ve torrefiye BBA'nın yanma verileri (700°C, 1±0,15g).

Numune	Torrefaksiyon ortamı	Tutuşma süresi (s)	Uçucu madde yanma süresi (s)	Karbon yanma süresi (s)	Uçucu madde yanma hızı ( $s^{-1}$ )x10 <sup>3</sup>	R <sup>2</sup>	Karbon yanma hızı ( $s^{-1}$ )x10 <sup>3</sup>	R <sup>2</sup>
Ham		3,7	32,6	195,5	29,0	0,97	5,6	0,97
Torrefiye	Oksitleyici (%21 O <sub>2</sub> )	3,0	31,0	277,0	32,3	0,96	6,0	0,93
	İnert (N <sub>2</sub> )	3,0	30,0	247,0	36,3	0,99	4,2	0,99



**Şekil 6.** Ham ve torrefiye BBA'nın yanma davranışı (700°C, 1±0,15g).

#### 4. Sonuçlar

Şiddetli torrefaksiyon şartlarında bağ budama atığının ürün verimi ve özelliklerine torrefaksiyon ortamının etkisinin araştırıldığı bu çalışmada aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır. Torrefaksiyon işlemi sonrasında hem işlem sıcaklığının hem de O<sub>2</sub> konsantrasyonunun yüksek olduğu şartlarda biyokütlenin beklenenin aksine daha fazla katı ürün (biyokömür) oluştuğu tespit edilmiştir. Oksitleyici ortamda daha reaktif bir biyokömür oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca her iki ortamda da yükselen yakıt oranı değeri, torrefaksiyon işleminin biyokütleyi kömürle birlikte yakılabilecek bir yakıtı dönüştürdüğünü göstermektedir. Atomik H/C ve O/C oranları oksitleyici ortamda elde edilen biyokömürde OH içeren bileşiklerin daha fazla olduğu işaret etmiş ve bu oranların düşmesiyle orantılı

olarak her iki ortamda da BBA'nın üst ısı değerinin arttığı, biyokütlenin içerdiği enerjinin ise %70-75'inin korunduğu tespit edilmiştir. Oksitleyici ortamda torrefiye edilen BBA'nın daha pürüzlü gözenek ve yüzeye sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun oksitleyici ortamda lignoselülozik yapının oksidasyon reaksiyonlarına maruz kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Genel olarak, sonuçlar, yüksek işlem sıcaklıklarında torrefaksiyon için oksidatif atmosferlerin kullanılabilirliğini göstermektedir. Bu durumda biyokütleyi termal olarak ön işleme tabi tutmak için diğer yakma işlemlerinden çıkan düşük oranda oksijen bulunduran sıcak baca gazlarının kullanılmasının daha verimli ve ekonomik olacağı söylenebilir.

### Yazarların Katkısı

Gizem Özer; deneysel çalışma ve makalenin yazılması, Neslihan Duranay; sonuçları yorumlanması ve makalenin yazılması aşamasında katkıda bulunmuştur. Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır. Sunulan çalışmada Gizem Özer'in "Bağ Budama Artıklarından Torrefaksiyon ile Katı Yakıt Üretimi" isimli yüksek lisans tezindeki veriler kullanılmıştır. Gizem Özer, YÖK 100/2000 Doktora bursiyeridir.

### Kaynaklar

- [1] Lund H. Renewable energy strategies for sustainable development. *Energy* 2007;32:912-9.
- [2] Gonçaves da Silva C. Renewable energies: Choosing the best options. *Energy* 2010;35:3179-93.
- [3] Chen WH, Kuo PC. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy* 2010;35:2580-6.
- [4] Fiaschi D, Carta R. CO<sub>2</sub> abatement by co-firing of natural gas and biomass derived gas in a gas turbine. *Energy* 2007;32:549-67.
- [5] Chen WH, Wu JS. An evaluation on rice husk and pulverized coal blends using a drop tube furnace and a thermogravimetric analyzer for application to a blast furnace. *Energy* 2009;34:1458-66.
- [6] Chew JJ, Doshi V. Recent advances in biomass pretreatment— torrefaction fundamentals and technology. *Renew Sust Energy Rev.* 2011;15:4212–22.
- [7] Das, O., Sarmah, A.K., Bhattacharyya, D., A novel approach in organic waste utilization through biochar addition in wood/polypropylene composites. *Waste Manag.* 2015; 38: 132–140.
- [8] Das, O., Sarmah, A.K., Bhattacharyya, D., Mechanism of waste biomass pyrolysis: Effect of physical and chemical pre-treatments. *Sci. Total Environ.* 2015; 537: 323–334.
- [9] Klass, D.L., *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals.*, San Diego, California, USA: Academic Press 1998.
- [10] Patel M, Zhang X, Kumar A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;53:1486–99.
- [11] Cai J, He Y, Yu X, Banks SW, Yang Y, Zhang X, et al. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;76:309–22.
- [12] Chen DY, Wang Y, Liu YX, Cen KH, Cao XB, Ma ZQ, et al. Comparative study on the pyrolysis behaviors of rice straw under different washing pretreatments of water, acid solution, and aqueous phase bio-oil by using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Fuel* 2019;252:1–9.
- [13] Li K, Wang Z-x, Zhang G, Cui M-s, Lu Q, Yang Y-p. Selective production of monocyclic aromatic hydrocarbons from ex situ catalytic fast pyrolysis of pine over the HZSM-5 catalyst with calcium formate as a hydrogen source. *Sustain Energy Fuels* 2020;4:538–48.
- [14] Prins MJ, Ptasiński KJ, Janssen FJJG. More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy* 2006;31:3458–70.
- [15] Recari J, Berruero C, Puy N, Alier S, Bartroli J, Farriol X. Torrefaction of a solid recovered fuel (SRF) to improve the fuel properties for gasification processes. *Appl Energy* 2017;203:177–88.
- [16] Pimchuai A, Dutta A, Basu P. Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties. *Energy Fuels* 2010;24:4638–45.
- [17] Rousset P, Aguiar C, Labbe N, Commandre J-M. Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction. *Bioresour Technol* 2011;102:8225–31.
- [18] Nhuchhen, D. R., Basu, P., & Acharya, B. A comprehensive review on biomass torrefaction. *Int. J. Renew. Energy Biofuels*, 2014: 1-56.
- [19] Deng J, Wang GJ, Kuang JH, Zhang YL, Luo YH. Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2009; 86: 331-7.
- [20] Chen, WH., Kuo, PC. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy*. 2011; 36: 803–11.
- [21] Chen WH, Peng J, Bi XT. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renew Sust Energy Rev.* 2015;44:847–66.
- [22] Basu P, Sadhukhan AK, Gupta P, Rao S, Dhungana A, Acharya B. An experimental and theoretical investigation on torrefaction of a large wet wood particle. *Bioresour Technol.* 2014;159:215–22.

- [23] Li H, Liu X, Legros R, Bi XT, Lim CJ, Sokhansanj S. Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets. *Appl Energy* 2012;93:680–5.
- [24] Chen D, Cen K, Jing X, Gao J, Li C, Ma Z. An approach for upgrading biomass and pyrolysis product quality using a combination of aqueous phase bio-oil washing and torrefaction pretreatment. *Bioresour Technol* 2017;233:150–8.
- [25] Chen W-H, Peng J, Bi XT. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renew Sust Energy Rev* 2015;44:847–66.
- [26] Chen D, Gao A, Cen K, Zhang J, Cao X, Ma Z. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin. *Energy Convers Manage* 2018;169:228–37.
- [27] Chen D, Li Y, Deng M, Wang J, Chen M, Yan B, et al. Effect of torrefaction pretreatment and catalytic pyrolysis on the pyrolysis poly-generation of pine wood. *Bioresour Technol* 2016;214:615–22.
- [28] Chen D, Mei J, Li H, Li Y, Lu M, Ma T, et al. Combined pretreatment with torrefaction and washing using torrefaction liquid products to yield upgraded biomass and pyrolysis products. *Bioresour Technol* 2017;228:62–8.
- [29] Hu Q, Yang H, Xu H, Wu Z, Lim CJ, Bi XT, et al. Thermal behavior and reaction kinetics analysis of pyrolysis and subsequent in-situ gasification of torrefied biomass pellets. *Energy Convers Manage* 2018;161:205–14.
- [30] Zhang H, Shao S, Ryabov G, Jiang Y, Xiao R. Functional group in situ evolution principles of produced solid and product distribution in biomass torrefaction process. *Energy Fuels* 2017;31:13639–46.
- [31] Su, Y., Zhang, S., Liu, L., Qi, P., Xu, D., Shi, L., ... & Zhu, S. Upgrading Biomass Fuels via Combination of CO<sub>2</sub>-Leaching and Torrefaction. *Energy & Fuels* 2021; 35(6): 5006-5014.
- [32] Su, Y., Zhang, S., Liu, L., Xu, D., & Xiong, Y. Investigation of representative components of flue gas used as torrefaction pretreatment atmosphere and its effects on fast pyrolysis behaviors. *Bioresour. Technol*, 2018; 267: 584-590.
- [33] Xu, X., Li, Z., & Jiang, E., Torrefaction performance of camellia shell under pyrolysis gas atmosphere. *Bioresour. Technol* 2019; 284: 178-187.
- [34] Lu, K. M., Lee, W. J., Chen, W. H., Liu, S. H., & Lin, T. C., Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. *Bioresour. Technol* 2012; 123: 98-105.
- [35] Wang, C., Peng, J., Li, H., Bi, X. T., Legros, R., Lim, C. J., Sokhansanj, S., Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets. *Bioresour. Technol* 2013; 127: 318-325.
- [36] Chen, D., Chen, F., Cen, K., Cao, X., Zhang, J., Zhou, J., Upgrading rice husk via oxidative torrefaction: Characterization of solid, liquid, gaseous products and a comparison with non-oxidative torrefaction. *Fuel* 2020; 275: 117936.
- [37] Barskov, S., Zappi, M., Buchireddy, P., Dufreche, S., Guillory, J., Gang, D., Sharp, R., Torrefaction of biomass: A review of production methods for biocoal from cultured and waste lignocellulosic feedstocks. *Renewable Energy* 2019; 142: 624-642.
- [38] Cheng, W., Zhu, Y., Zhang, W., Jiang, H., Hu, J., Zhang, X., Chen, H., Effect of oxidative torrefaction on particulate matter emission from agricultural biomass pellet combustion in comparison with non-oxidative torrefaction. *Renewable Energy* 2022; 189: 39-51.
- [39] Chen, W.- H., Du, S.- W., Tsai, C.- H. & Wang, Z.- Y. (2012). “Torrefied Biomasses in a Drop Tube Furnace to Evaluate Their Utility in Blast Furnaces,” . *Bioresour. Technol* 2012; 111: 433-438.
- [40] Niu, Y., Lv, Y., Lei, Y., Liu, S., Liang, Y., Wang, D., Biomass torrefaction: properties, applications, challenges, and economy. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2019; 115: 109395
- [41] Anonim, 2013. FAOSTAT İnternet Tarım İstatistikleri. [www.fao.org](http://www.fao.org) (04.12.2015).
- [42] Anonim, 2014. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK). [www.tuik.gov.tr](http://www.tuik.gov.tr) (28.01.2016).
- [43] Giorio, C., Pizzini, S., Marchiori, E., Piazza, R., Grigolato, S., Zanetti, M., Tapparo, A. Sustainability of using vineyard pruning residues as an energy source: Combustion performances and environmental impact. *Fuel* 2019; 243: 371-380.
- [44] Huang, S., Lei, C., Qin, J., Yi, C., Chen, T., Yao, L., Xia, M., Properties, kinetics and pyrolysis products distribution of oxidative torrefied camellia shell in different oxygen concentration. *Energy* 2022; 251: 123941.
- [45] Chen, W. H., Lu, K. M., Lee, W. J., Liu, S. H., & Lin, T. C., Non-oxidative and oxidative torrefaction characterization and SEM observations of fibrous and ligneous biomass. *Appl Energy* 2014; 114: 104-113.
- [46] Conag, A. T., Villahermosa, J. E. R., Cabatingan, L. K., & Go, A. W., Energy densification of sugarcane leaves through torrefaction under minimized oxidative atmosphere. *Energy Sustainable Dev* 2018; 42: 160-169.
- [47] Yılmaz, M., Duranay, N., Pehlivan, D., Torrefaction and combustion behaviour of beech wood pellets. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019; 138(1): 819-826.
- [48] Vorobiev, N., Becker, A., Kruggel-Emden, H., Panahi, A., Levendis, Y. A., & Schiemann, M. Particle shape and Stefan flow effects on the burning rate of torrefied biomass. *Fuel* 2017; 210: 107-120.
- [49] Akinrinola, F. S., Ikechukwu, N., Darvell, L. I., Jones, J. M., & Williams, A. The potential use of torrefied Nigerian biomass for combustion applications. *Journal of the Energy Inst.* 2020; 93(4):1726-1736.
- [50] Riaza, J., Gibbins, J., Chalmers, H., Ignition and combustion of single particles of coal and biomass. *Fuel* 2017; 202: 650-655.
- [51] Chen, W.- H., Du, S.- W., Tsai, C.- H. & Wang, Z.- Y., Torrefied Biomasses in a Drop Tube Furnace to Evaluate Their Utility in Blast Furnaces, *Bioresour. Technol* 2012; 111: 433-438.
- [52] Duranay Deveci, N., Yılmaz, M., & Pehlivan, D., Co-combustion of pellets from Soma lignite and waste dusts of furniture works. *Int. J. Green Energy* 2008; 5(6): 456-465.