

Torefikasyonun Fındık Kabuğunun Yanma Kinetiği ve Termodinamik Parametreleri Üzerine Etkisi

Gülce ÇAKMAN^{1*} 

Öz

Bu çalışmada, torefikasyon işleminin fındık kabuğu (FK) atıklarının yanma kinetiği ve termodinamik parametreleri üzerindeki etkisi termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelenmiştir. Ham ve 473 K’de torefiye edilmiş fındık kabuklarının yanma davranışları 10, 20 ve 30 K/dk ısıtma hızlarında çalışılmış ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Starink ve Friedman yöntemleriyle aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Yanma karakteristik indeksi, torefikasyonun FK atığının yanma süreçlerini daha verimli hale getirdiğini göstermiştir. Kinetik analiz sonucunda torefiye edilmiş numunenin aktivasyon enerjisinin daha düşük olduğu belirlenmiştir (KAS için; FK: 232 kJ/mol, FK-473: 195 kJ/mol). Termodinamik analizde ise entalpi (ΔH) ve Gibbs serbest enerjisi (ΔG) değerlerinde düşüş gözlemlenmiş ve torefikasyonun FK atığının daha düşük enerji ile yanmasını sağladığı belirlenmiştir. Sonuçlar, torefikasyonun biyokütle enerjisi uygulamalarında yakıt verimliliğini artırma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Fındık kabuğu atığı, Torefikasyon, Yanma kinetiği, Termodinamik parametreler.

Effect of Torrefaction on Hazelnut Shell Combustion Kinetics and Thermodynamic Parameters

Abstract

In this study, the effect of torrefaction on the combustion kinetics and thermodynamic parameters of hazelnut shell (HS) waste was investigated using thermogravimetric analysis (TGA). The combustion behavior of raw and torrefied hazelnut shells at 473 K was examined at heating rates of 10, 20, and 30 K/min, and activation energies were calculated using Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Starink, and Friedman methods. The combustion characteristic index indicated that torrefaction improves the combustion performance of HS waste. Kinetic analysis revealed that the torrefied sample exhibited lower activation energy compared to the raw sample (KAS method: HS = 232 kJ/mol, HS-473 = 195 kJ/mol). In thermodynamic analysis, a decrease was observed in both enthalpy (ΔH) and Gibbs free energy (ΔG), indicating that torrefaction enables combustion with lower energy input. The results demonstrate that torrefaction has the potential to enhance fuel efficiency in biomass energy applications.

Keywords: Hazelnut shell waste, Torrefaction, Combustion kinetics, Thermodynamic parameters.

¹Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye, gulce.cakman@omu.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

1. Giriş

Enerjiye olan talebin artması ve buna bağlı olarak çevresel kaygıların yükselmesi, sürdürülebilir ve çevre dostu alternatif enerji kaynaklarına duyulan ihtiyacı artırmıştır. Bu sebeple biyokütle enerjisi, yenilenebilir enerji potansiyeli sunması ve karbon nötrlüğüne katkıda bulunmasıyla önemli bir seçenek olarak öne çıkmaktadır (Galloni ve Di Marcoberardino, 2024). Farklı biyokütle türleri arasında tarımsal atıklar, bol miktarda bulunmaları, düşük maliyet ve düşük çevresel etkileri nedeniyle dikkat çeken bir alternatiftir (Chaturvedi ve Verma, 2013). Bu tür atıklardan biri olan fındık kabuğu (FK), Türkiye'de 2021 yılında yaklaşık 675×10^3 ton yıllık fındık üretim miktarı ile potansiyel önemi olan bir biyokütle kaynağıdır (Akkaya Saygılı ve Saygılı, 2025). Ancak diğer lignoselülozik biyoküteller gibi FK atığının da doğrudan yakıt olarak kullanılması, düşük enerji yoğunluğu ve değişken yanma davranışı gibi zorluklarla karşı karşıyadır (Haykiri-Acma ve ark., 2017). Bu zorlukları aşmak için, biyokütlenin özelliklerini iyileştirmeye yönelik bir ön işlem yöntemi olarak 473-573 K arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen hafif bir piroliz süreci olan torefikasyon işlemi literatürde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Aydemir ve Yılgin, 2022; Guo ve ark., 2024; Ma ve ark., 2022). Torefikasyon, biyokütlenin nem ve oksijen içeriğini etkili bir şekilde azaltarak enerji yoğunluğunu artırmakta ve yanma özelliklerini iyileştirmektedir (Majamo ve Amibo, 2024). Bu işlem, biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirerek daha homojen ve enerji açısından zengin bir malzeme haline getirmekte ve biyokütlenin yanma, gazlaştırma ve kömürle birlikte yakma gibi enerji üretim süreçlerinde katı yakıt olarak kullanımını kolaylaştırmaktadır (Manouchehrinejad ve ark., 2018).

Biyokütlenin yanma kinetiği ve termodinamik analizi, yanma verimliliğini optimize etmek ve yanma davranışını anlayabilmek için önemlidir. Aktivasyon enerjisi ve reaksiyon hızları gibi kinetik parametreler, yanma için gereken enerjiye dair bilgi sağlarken, termodinamik parametreler ise yanma sürecinin fizibilitesini ve kararlılığını değerlendirmeye yardımcı olmaktadır. Yanma süreci hemiselüloz, selüloz ve lignin gibi biyokütle bileşenlerinin yanmasını içeren karmaşık kimyasal reaksiyonları içermektedir (Demirbas, 2004; Pasangulapati ve ark., 2012). Bu reaksiyonların kinetik modellenmesi, farklı koşullar altında reaksiyon hızlarının, aktivasyon enerjisinin ve genel yanma davranışının tahmin edilmesine olanak tanır. Bu tür modeller, yanma sistemlerinin tasarımı, ölçeklendirilmesi ve kirletici emisyonların azaltılması için gereklidir. Literatürde bulunan çalışmalar, torefikasyonun biyokütlenin lignoselülozik yapısını değiştirerek, özellikle hemiselüloz, selüloz ve lignin bileşenlerinin bozunmasını etkileyerek termal ayrışma ve yanma davranışlarını etkileyebileceğini göstermiştir (Castells ve ark., 2021; Ma ve ark., 2022).

Termogravimetrik (TG) analiz, farklı türdeki termokimyasal proseslerin kinetik parametrelerini belirlemek için kullanılan en basit yöntemdir (Mishra ve Mohanty, 2018). TG analizinde elde edilen

veriler ile yanma reaksiyonunun kinetik parametreleri belirlenebilmektedir (Barzegar ve ark., 2020; Qin ve ark., 2024). Kinetik çalışmalar için mevcut birçok kinetik model arasında izokonversiyonel yöntemler, reaksiyon mekanizması hakkında önceden varsayımda bulunmadan kinetik parametreleri belirleyebilmeleri sayesinde öne çıkmaktadır. Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), Starink ve Friedman tek bir reaksiyon modeline bağlı kalmaksızın, farklı dönüşüm seviyelerinde termal süreçlerin aktivasyon enerjisini belirleyen yaygın olarak kullanılan izokonversiyonel tekniklerdir (Vyazovkin ve ark., 2011, 2014). KAS yöntemi, sabit ısıtma hızlarında gerçekleştirilen termal analizlere dayanır ve dönüşüm aralığında aktivasyon enerjilerini tahmin etmedeki basitliği ile avantaj sağlar. KAS'ın bir modifikasyonu olan Starink yöntemi, daha hassas bir tahmin yaparak doğruluğu artırır (Riaz ve ark., 2022). Friedman yöntemi ise aktivasyon enerjisini deneysel verilerden diferansiyel analiz yoluyla doğrudan hesaplar (Zhang ve ark., 2025). Bu kinetik yöntemler bir araya geldiğinde, biyokütle yanması için kapsamlı bir analiz sunmakta ve biyoenerji uygulamalarının optimizasyonuna yönelik önemli bilgiler sağlamaktadır.

Çeşitli biyokütleler kullanılarak torefikasyon işleminin yanma ve piroliz davranışları, termodinamik ve kinetik parametreler üzerine etkisi literatürde incelenmiştir. Yang ve arkadaşlarının yürüttüğü çalışmada lignoselülozik biyokütle torefikasyonunun kinetik analizi yapılmıştır. Reaksiyon derecesi modeli, iki basamaklı model ve dağıtılmış aktivasyon enerjisi modeli (DAEM) gibi çeşitli kinetik modeller, çam ağacı talaşının torefikasyon deney verilerini analiz etmek için kullanılmıştır. Sonuçlar, reaksiyon derecesi modelinin deneysel verilere uymadığını, iki basamaklı modelin en iyi uyumu sağladığını ancak çok fazla parametre içerdiğini, DAEM'in ise çam ağacı talaşı torefikasyonunun kinetik davranışlarını yeterli doğrulukla açıklayabildiğini göstermektedir. Bu çalışma, biyokütle torefikasyonunun kinetik mekanizmalarına dair daha derin bir bakış açısı sunarak, biyokütle torefikasyon teknolojisinin geliştirilmesine ve endüstriyel uygulamasına yardımcı olmuştur (Yang ve ark., 2023). Pambudi ve arkadaşları, atık kahve telvesinin oksidatif torefikasyonu ile üretilen biyokömürün yanma davranışını, kinetik parametrelerini ve potansiyel emisyonlarını TGA ve varyans analizi (ANOVA) yöntemleriyle incelemiştir. Torefikasyon ile elde edilmiş biyokömürün, ham kahve telvesine göre daha yüksek üst ısı değere ve sabit karbon oranına sahip olduğu, ayrıca kömüre kıyasla daha kararlı bir yanma ve daha düşük CO₂ ve toz emisyonu yaydığı belirlenmiştir. Bu bulgular, torefikasyonun kahve telvesini çevre dostu ve yüksek kaliteli bir katı yakıtla dönüştürmek için umut verici bir yöntem olduğunu göstermiştir (Pambudi ve ark., 2024). Castells ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada atık çamuru torefikasyonunun enerji dönüşüm süreçleri incelenmiştir. Bu amaçla, atık çamur örnekleri, farklı sıcaklıklarda (220, 250 ve 300 °C) ve bekleme sürelerinde (30 ve 60 dakika) torefikasyon işlemine tabi tutulmuştur. TGA ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) teknikleri kullanılarak deneyler yürütülmüş ve sonucunda, 300 °C ve 60 dakikalık torefikasyon

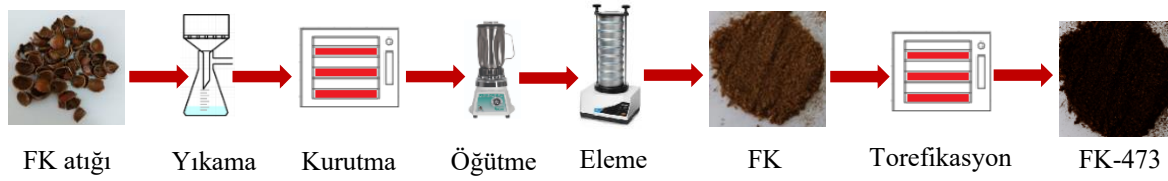
koşullarının en iyi sonuçları verdiği, yüksek ısı değerini (HHV) % 6 oranında artırdığı ve piroliz aktivasyon enerjisini düşürdüğü tespit edilmiştir (Castells ve ark., 2025).

Torefikasyon işleminin farklı biyokütle türleri üzerindeki etkileri incelenmiş olmakla birlikte, FK gibi lignin oranı yüksek, yerel ve ekonomik önemi bulunan tarımsal atıkların düşük sıcaklık torefikasyon koşullarında kapsamlı bir yanma kinetiği ve termodinamik değerlendirmesi sınırlıdır. Bu çalışmada, FK atığı ve 473 K’de torefiye edilmiş FK, 10, 20 ve 30 K/dk ısıtma hızlarında TGA yöntemi ile incelenmiş; hem yanma kinetiği (KAS, Starink ve Friedman yöntemleri) hem de yanma sürecine ait termodinamik parametreler ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Numunelerin Hazırlanması ve Torefikasyon İşlemi

FK numuneleri Türkiye'nin Samsun ilindeki yerel üreticilerden temin edilmiştir. Yüzey kirleticilerini gidermek amacıyla numuneler saf su ile yıkanmış ve 353 K'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Daha sonra numuneler öğütülüp elenmiş ve homojen boyut elde etmek için 125 ile 250 µm arasındaki parçacıklar seçilmiştir. Hammaddenin düşük parçacık boyutuna kadar öğütülmesi, biyokütlenin farklı bileşenlerinin eşit olarak dağılmasını ve kullanılan numunelerin homojen olmasını sağlamaktadır. Küçük parçacık boyutu, biyokütlenin spesifik yüzey alanını artırmakta ve termal işlemler sırasında ısı ve kütle sınırlandırmalarını azaltmaktadır (Xue ve ark., 2018). 125–250 µm parçacık boyutu aralığı, TG analizlerinde ısı transferi ve difüzyon etkilerini minimize ederek daha doğru kinetik veri elde etmek amacıyla tercih edilmiştir. Torefikasyon işlemi için numune 10 K/dk hızla 473 K’e ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 60 dk bekletilmiştir. Torefikasyon işlemi, FK’daki uçucu maddelerin ve nemin uzaklaştırılmasına olanak tanırken, yapısal bozulmaların kontrollü gerçekleşmesini sağlamaktadır. Literatürde torefikasyon işlemleri yaygın olarak 473–573 K aralığında yürütülmektedir (Chen ve ark., 2021; Ong ve ark., 2021). Torefikasyon sıcaklığının artırılması, torefiye edilmiş biyokütlenin yakıt kalitesini iyileştirmekte, ancak katı verimi ve enerji verimi önemli ölçüde azalmakta ve bu da yanıcı bileşenlerin ciddi oranda kaybına yol açmaktadır (Sun ve ark., 2022). Bu çalışmada, hem enerji tüketiminin düşük tutulması hem de biyokütlenin daha kolay yanabilir özellikte kalması amacıyla torefikasyon sıcaklığı olarak 473 K seçilmiştir. Deneysel işlem basamakları Şekil 1’de verilmiştir. Ham FK numunesi “FK” olarak, 473 K’de torefiye edilmiş FK numunesi ise “FK-473” olarak kodlanmıştır.



Şekil 1. Numunenin hazırlanması ve torefikasyon işleminin şematik gösterimi.

2.2. Numune Karakterizasyonları

FK numunesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri daha önce yapılmış bir çalışmada incelenmiştir (Söyler ve Ceylan, 2021). Bu çalışmada da aynı numune kullanıldığı için söz konusu veriler referans olarak alınmış, ancak tüm TG analizleri, kinetik ve termodinamik hesaplamalar özgün olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, torefikasyon işlemi bu çalışmada uygulanmış ve FK ve FK-473 numunesine ait yanma parametreleri ve termokimyasal veriler elde edilerek kinetik ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Tablo 1’de FK’nın kısa (proximate) analizi, nihai (ultimate) analizi ve yüksek ısı değeri (HHV) verilmektedir. FK’nın düşük neme (%3,29) sahip olması, kurutma ihtiyacını azaltarak enerji dönüşüm sürecini daha verimli hale getirmektedir. Bu da FK hammaddesinin yanma için uygun olduğunu göstermektedir. Uçucu madde (UM) oranının oldukça yüksek olduğu (%73,86) görülmektedir. Sabit karbon (SK) değeri %25,24’tür. FK numunesinin kül oranı ise çok düşüktür (%0,90). Düşük kül oranı yanma sonrasında atık oluşumunun da düşük olacağını göstermektedir. Nihai analiz sonucunda FK’nın içerdiği karbon oranı %45,87 olarak bulunmuştur. Hidrojen miktarının az olması (%6,58) yanma sırasında oluşan su buharı miktarının az olmasını sağlar ve enerji kaybını azaltmaktadır. Azot (%0,40) ve kükürt (%0,06) miktarlarının da düşük olması yanma sırasında oluşması muhtemelen NO_x ve SO_x gazlarının oluşumunu minimize etmektedir. Oksijen miktarının yüksek (%47,09) olması ise FK’nın kolayca tutuşup yanabileceğini göstermektedir. FK’nın HHV değeri ise 18,35 MJ/kg’dır.

Tablo 1. FK’nın karakteristik özellikleri (Söyler ve Ceylan, 2021).

Kısa analiz (ağ.%)		Nihai analiz (ağ.%)		HHV (MJ/kg)
Nem	3,29	Karbon	45,87	18,35
UM	73,86	Hidrojen	6,58	
SK*	25,24	Nitrojen	0,40	
Kül	0,90	Oksijen**	47,09	
		Kükürt	0,06	

* %SK=100-% (Kül+Uçucu madde)

** %O = 100-% (C+H+N+S)

2.3. TG Analizi

Yanma çalışmaları, $\pm 0,1$ K sıcaklık hassasiyetine ve $\pm 0,1$ μg mikrobals hassasiyetine sahip TG analiz cihazı (Shimadzu, DTG-60, Japonya) kullanılarak yürütülmüştür. Tüm analizler, hava ortamında ve 50 mL/dk sabit akış hızında gerçekleştirilmiştir. Numunelerdeki serbest nemin uzaklaştırılması amacıyla, numuneler 10 K/dk ısıtma hızıyla 383 K'e kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiştir. Nem alma işlemi tamamlandıktan sonra, numuneler başlangıç sıcaklığına soğutulmadan 1073 K'e kadar ısıtmaya devam edilmiştir. Yanma deneyleri, 10, 20 ve 30 K/dk olmak üzere üç farklı ısıtma hızında yürütülmüştür. Deneylerde kullanılan ısıtma hızları, kinetik eğilimleri karşılaştırmak için yaygın olarak tercih edilen hız aralıklarıdır (Barzegar ve ark., 2020; Guo ve ark., 2024). Sıcaklık aralığı ise biyokütle bileşenlerinin ayrışma sıcaklıkları dikkate alınarak belirlenmiş olup, hemiselüloz, selüloz ve lignin bileşenlerinin yanma süreçlerini tam olarak kapsayacak şekilde seçilmiştir.

2.4. Yanma Özellikleri

Yanma karakteristik indeksi (S), numunelerin genel yanma özelliklerini ölçmekte ve Denklem (1) ile ifade edilmektedir (Posom ve Maraphum, 2024):

$$S = \frac{DTG_{max} \times DTG_{mean}}{T_i^2 \times T_b} \quad (1)$$

$$DTG_{mean} = \frac{\alpha T_b - \alpha T_i}{(T_b - T_i)/\beta} \quad (2)$$

Burada $(DTG)_{max}$, maksimum ağırlık kaybı hızı; $(DTG)_{mean}$, ortalama ağırlık kaybı hızı; T_i , tutuşma sıcaklığı; T_b ise yanmanın tamamlanma sıcaklığıdır. T_i , teğet yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. T_b , toplam ağırlık kaybının %98'ine ulaşıldığı sıcaklık olarak tanımlanır. $(DTG)_{max}$, DTG eğrisindeki en yüksek değer olarak tanımlanırken, $(DTG)_{mean}$ numunenin toplam ağırlık kaybı yüzdesinin yanma süresine oranı olarak tanımlanmaktadır (Denklem 2). Daha yüksek S değeri, numunenin daha iyi yanma performansına sahip olduğunu göstermektedir.

2.5. Kinetik Analiz

Bu çalışmada, FK ve torefiye edilmiş fındık kabuklarının (FK-473) aktivasyon enerjileri (E_a) izokonversiyonel yöntemler kullanılarak hesaplanmıştır. Bu yaklaşımlara ait kinetik denklemler Tablo 2'de verilmiştir (Parmar ve ark., 2024). KAS yöntemi, basit uygulanabilirliği ile geniş dönüşüm

aralıklarında aktivasyon enerjisi tahmini sağlamaktadır. Starink yöntemi ise KAS'a göre daha hassas sonuçlar üretmekte, Friedman yöntemi ise diferansiyel analiz yoluyla doğrudan hesaplama imkanı sunarak diğer yöntemleri tamamlamaktadır. Bu yöntemlerin birlikte kullanılması, sonuçların karşılaştırmalı güvenilirliğini artırmakta ve analiz kapsamını genişletmektedir.

Tablo 2. Kullanılan modellerin kinetik denklemleri.

Metod	Kinetik Denklem
KAS	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a F(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT}$
Starink	$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = Constant - 1,008 \times \frac{E_a}{RT}$
Friedman	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A_\alpha \cdot f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT}$

Aktivasyon enerjisi, sırasıyla KAS, Starink ve Friedman yöntemleri için sırasıyla $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) - 1/T$, $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) - 1/T$ ve $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - 1/T$ grafiklerin eğimlerinden hesaplanmıştır. Bu grafikler, farklı dönüşümler için doğrusal bir eğilim göstermiş ve her dönüşüm (0,20-0,80) için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

2.6. Termodinamik Analiz

Termodinamik parametreler, FK'ların yanma için gerekli enerji gereksinimlerini ve fizibilitesini tahmin etmek amacıyla kullanılmaktadır. Ön-eksponansiyel bileşeni (A) hesaplamak için Kissinger yöntemi kullanılmıştır (Denklem 3). Bu denklem ile, tüm dönüşüm için tek bir aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Her dönüşüm için ön-eksponansiyel bileşeni hesaplamak üzere Denklem 4 kullanılmaktadır (Bhushan ve ark., 2024).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (3)$$

$$A = \frac{\beta E_a \exp\left(\frac{E_a}{RT_m}\right)}{RT_m^2} \quad (4)$$

Burada T_m , DTG eğrisindeki en yüksek yanma sıcaklığını ve A, ön-eksponansiyel bileşeni göstermektedir.

Entalpi değişimleri (ΔH), Gibb's serbest enerji değişimleri (ΔG) ve entropi değişimleri (ΔS), sırasıyla Denklem 5, Denklem 6 ve Denklem 7 uygulanarak hesaplanmıştır.

$$\Delta H = E_a - RT \quad (5)$$

$$\Delta G = E_a + RT_m \ln \left(\frac{K_b T_m}{hA} \right) \quad (6)$$

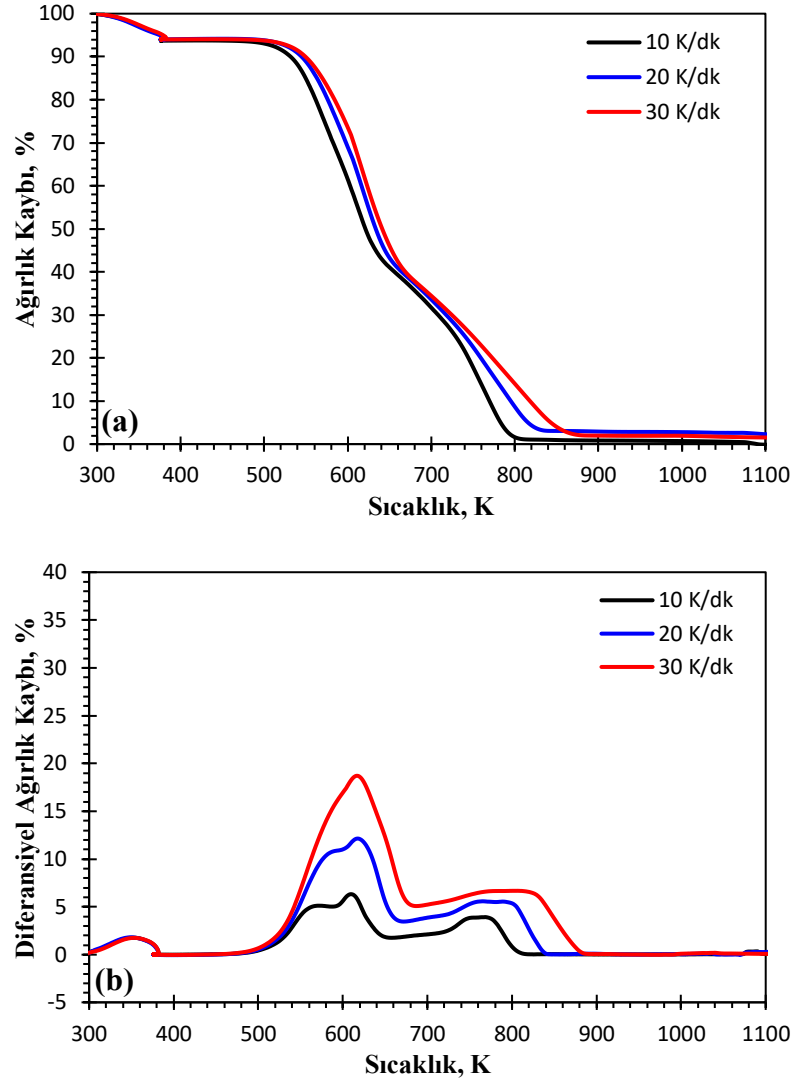
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (7)$$

Burada E_a , K_b ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), R , T_m , h ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s) ve A (1/s) sırasıyla aktivasyon enerjisi, Boltzmann sabiti, Evrensel Gaz Sabiti, DTG'deki maksimum yanma sıcaklığı, Planck sabiti ve ön-eksponansiyel bileşeni göstermektedir.

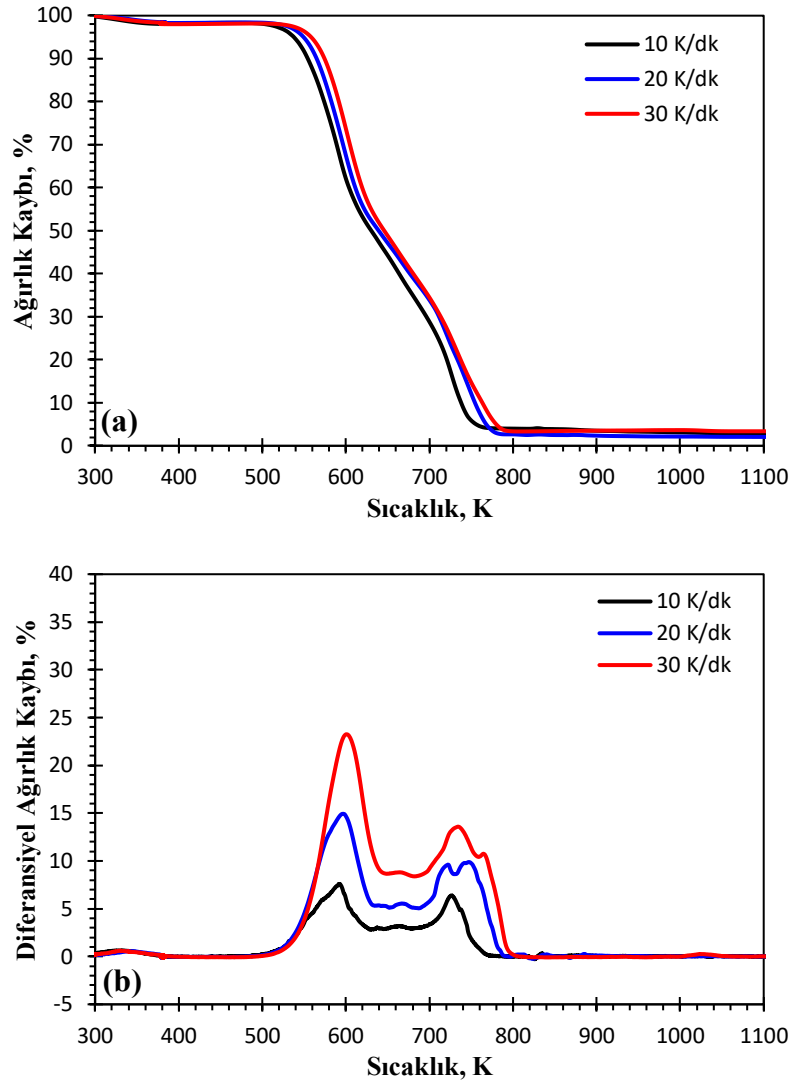
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Yanma Davranışı

FK numuneleri farklı ısıtma hızlarında (10, 20, ve 30 K/dk) yakılmış ve elde edilen TG ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğrileri Şekil 2 ve Şekil 3'te verilmiştir. FK'nın TG eğrilerine (Şekil 2(a)) bakıldığında ilk kütle kaybının yaklaşık 378 K'de olduğu görülmüştür. Bu kütle kaybına ($\sim$ %5) numunedeki nemin uzaklaşmasının neden olduğu düşünülmüştür. Bu değer FK'nın kısa analizi ile elde edilen nem değerine yakındır. FK-473 numunesinde (Şekil 3(a)) ise nem kaybı FK numunesi ile aynı sıcaklıkta görülürken kütle kaybı miktarı daha düşüktür ($\sim$ %2). Bunun sebebi torefikasyon işlemi sırasında numunenin içerdiği nemin bir kısmının uzaklaşmasıdır. Isıtma hızı arttıkça hem FK'da hem de FK-473 numunesinde yanma işleminin başlama sıcaklığı yükselmiştir. FK numunesi, FK-473 numunesine göre daha düşük sıcaklıklarda yanmaya başlamıştır. FK numunesi 517 (10 K/dk) -540 K (30 K/dk) aralığında yanmaya başlamış ve yanma işlemi 803 (10 K/dk) – 873 K (30 K/dk) aralığına kadar devam etmiştir. FK-473 numunesinde ise bu değerler sırasıyla 538-561 K ve 758 (10 K/dk) – 792 K (30 K/dk) aralıklarında belirlenmiştir. Torefikasyon işlemi numunenin termal kararlılığını artırarak daha yüksek sıcaklıklarda daha kontrollü bir yanma sağlamıştır. Numunelerin DTG eğrileri Şekil 2(b) ve Şekil 3(b)'de verilmiştir. FK'nın en yoğun ağırlık kaybının 573-773 K aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Isıtma hızı arttıkça bu ağırlık kaybı piklerinin daha belirgin hale geldiği ve yüksek sıcaklık bölgelerine kaydığı görülmüştür. FK-473 numunesinde de benzer bir eğilim gözlemlenmekte, ancak daha düşük sıcaklıklarda ve daha keskin piklerle yanma işlemi gerçekleşmektedir. TG ve DTG eğrileri, torefikasyon işleminin FK'yı daha kararlı bir yapıya getirdiğini ve FK'nın daha kontrollü bir şekilde yandığını göstermektedir.



Şekil 2. FK numunesinin farklı ısıtma hızlarında hava ortamında (a) TG ve (b) DTG grafikleri.



Şekil 3. FK-473 numunesinin farklı ısıtma hızlarında hava ortamında (a) TG ve (b) DTG grafikleri.

Ham ve torefiye edilmiş FK'ların yanma parametreleri Tablo 3'te verilmiştir. Isıtma hızı artıkċa tüm numunelerin yanma parametrelerinde belirgin bir artış görölmektedir. Isıtma hızının artışı ile FK daha yüksek sıcaklıklarda yanmaya başlamış ve yanmanın daha yüksek sıcaklıklarda sonlandığı görölmüştür. FK için tutuşma sıcaklığı, T_i , 10 K/dk hızda 517 K iken, 30 K/dk hızda 540 K'e yükselmektedir. Bu durum ısıtma hızı artıkċa FK'nın daha geç yanmaya başladığını göstermektedir. FK'ya kıyasla, FK-473'ün T_i sıcaklığı daha yüksektir. Bu sıcaklık artışı torefikasyon işleminin FK'yı termal olarak daha kararlı hale getirdiğini göstermektedir. FK için T_p , 10 K/dk hızda 609 K iken, 30 K/dk hızda 618 K'e yükselmektedir. FK-473 numunesinde de ısıtma hızının artışı ile T_p sıcaklıklarında artış görölmüştür. FK-473 numunesinin T_p değeri FK'ya göre daha düşük (592-601 K) bulunmuş ve yanmanın daha kontrollü olduğu görölmüştür. Yanmanın tamamlanma sıcaklıklarının, T_b , FK numunesi için 798-872 K arasında, FK-473 numunesinde daha düşük sıcaklıklarda (758-792 K) olduğu görölmüştür. Torefikasyon işleminin, biyokütlenin gözenekliliğini artırarak oksijen difüzyonunu kolaylaştırması ve termal olarak dirençli bileşenlerin kısmen

bozunmasını sağlayarak yanmanın daha düşük sıcaklıklarda tamamlanmasını sağladığı düşünülmüştür. FK için DTG_{max} değeri, ısıtma hızına bağlı olarak önemli ölçüde artış göstermektedir (10 K/dk ısıtma hızında 6,3158 %/dk iken, 30 K/dk hızda 18,7012 %/dk'ya çıkmaktadır). Isıtma hızı arttıkça, ağırlık kaybı daha hızlı gerçekleşmektedir. FK-473 numunesi için ise DTG_{max} değeri ise daha yüksek bulunmuştur (30 K/dk hızda 23,2552 %/dk). FK-473 numunesinin ısıtma hızına daha fazla tepki verdiği görülmüş ve daha hızlı ağırlık kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu durum, torefikasyonun FK'nın yanma hızını artırdığını göstermektedir. FK ve FK-473 numuneleri için yanma faktörü ısıtma hızı arttıkça artmaktadır (10 K/dk'da $0,96 \times 10^{-7}$ iken, 30 K/dk'da $6,17 \times 10^{-7}$ 'ye yükselmektedir). FK-473 için yanma faktörü FK'ya göre daha yüksektir (30 K/dk ısıtma hızında $11,82 \times 10^{-7}$). FK-473 numunesinin daha reaktif olduğu ve yanmanın daha hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. Termal stabilite ve yanma eğilimi açısından, FK-473 numunesi daha yüksek bir performans göstermektedir. Bu da torefikasyonun biyokütleden enerji üretiminde veya yanma süreçlerinde daha verimli olabileceğini ortaya koymaktadır.

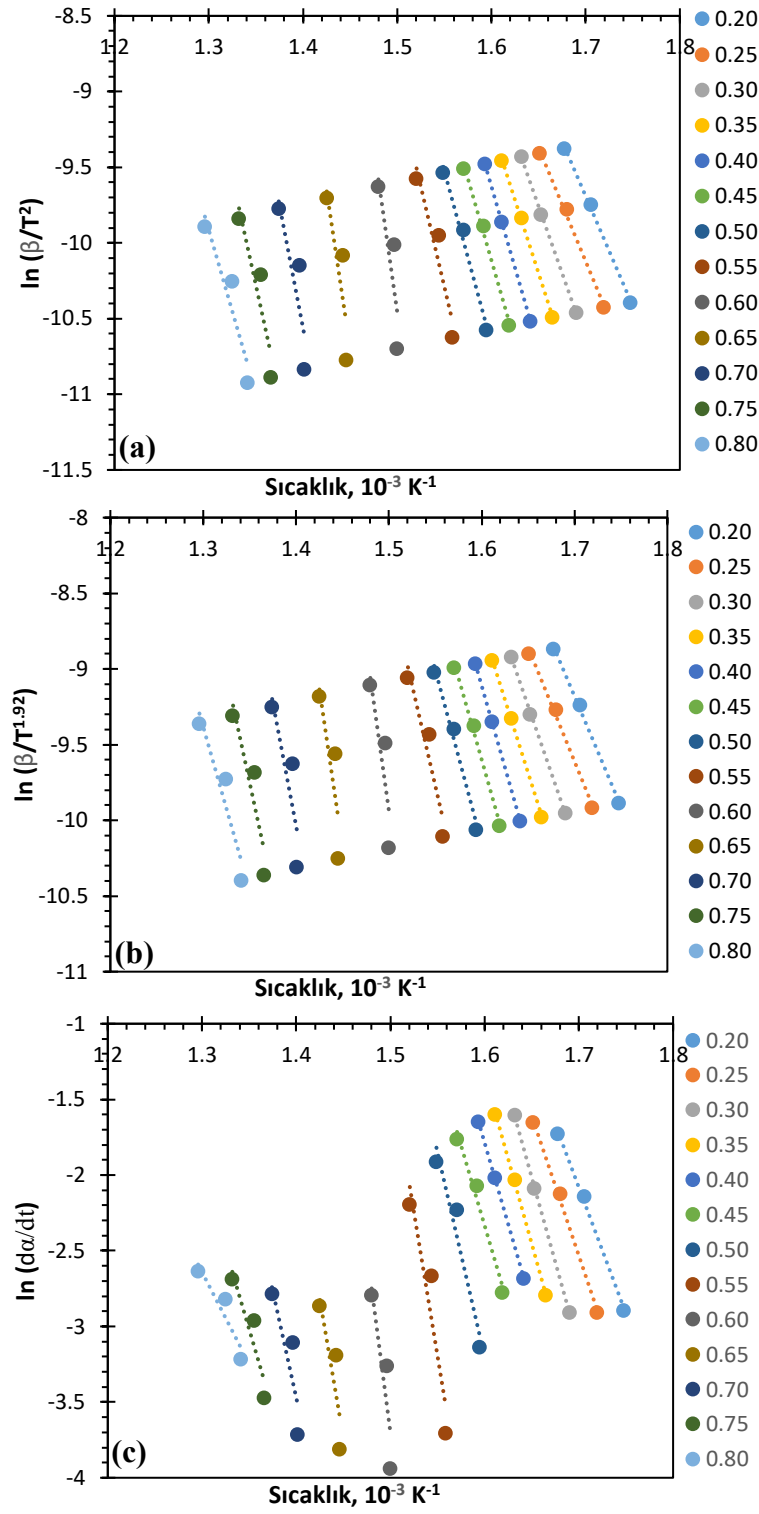
Tablo 3. FK ve FK-473 numunelerinin yanma parametreleri.

β (K/dk)	T_i (K)	T_b (K)	T_p (K)	DTG_{max} (%/dk)	DTG_{mean} (%/dk)	$S \times 10^{-7}$ (%/dk ² K ³)
FK						
10	517	798	609	6,3158	3,2241	0,96
20	528	851	617	12,3480	5,7267	2,98
30	540	872	618	18,7012	8,3895	6,17
FK-473						
10	538	758	592	7,5998	4,3016	1,49
20	556	781	597	14,9357	8,6149	5,32
30	561	792	601	23,2552	12,6721	11,82

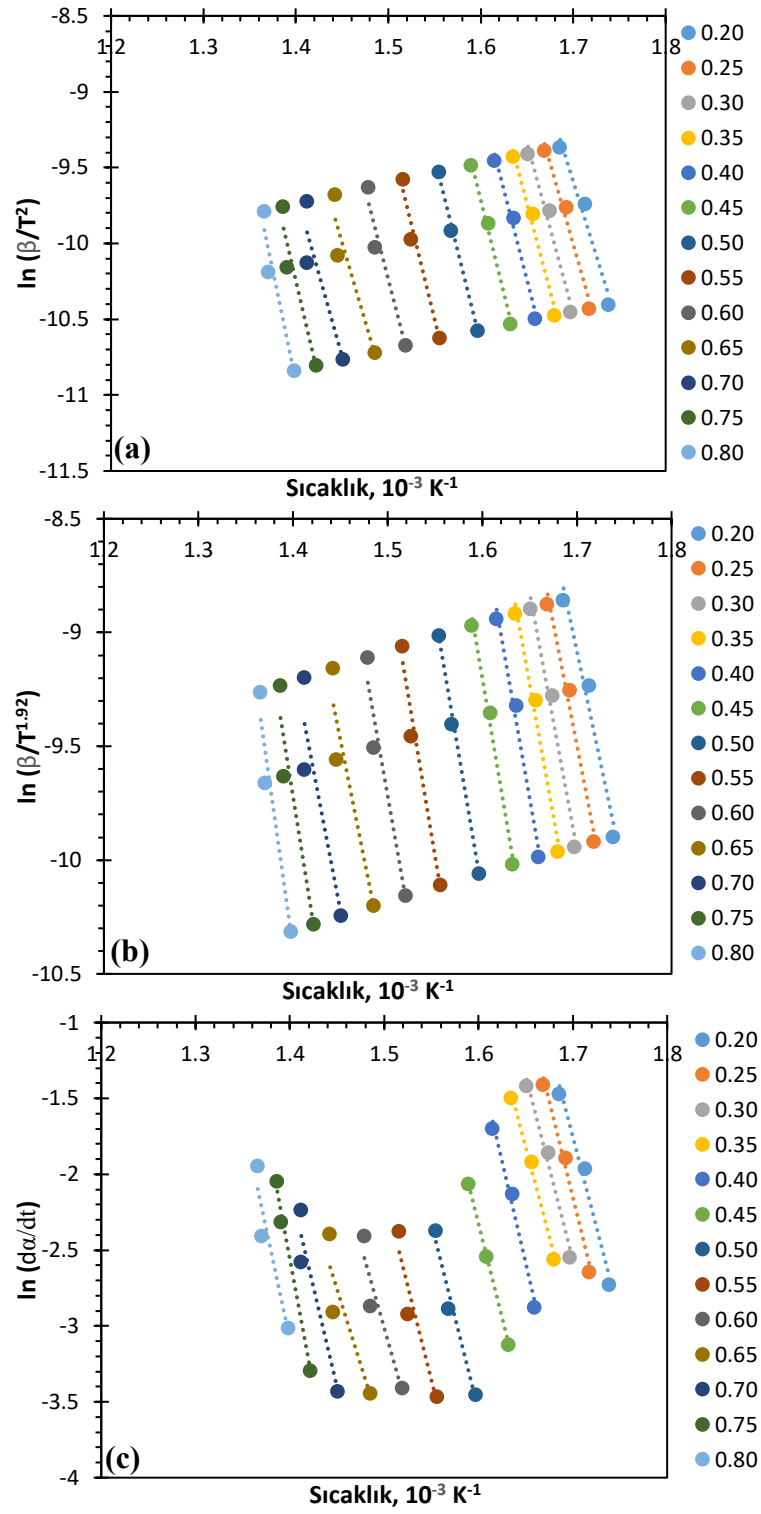
Torefikasyon işlemi, biyokütlenin yalnızca enerji verimliliğini değil, çevresel performansını da artıran bir ön işlem tekniği olarak değerlendirilmektedir. Literatürde, torefikasyonun biyokütle içerisindeki kükürt bileşiklerini kısmen uzaklaştırdığı, böylece yanma sırasında oluşabilecek SO_x emisyonlarını azalttığı belirtilmektedir (Guo ve ark., 2024). Ayrıca, torefikasyon sonucu nem ve uçucu madde içeriğinin azalması, daha temiz ve kontrollü bir yanma sürecine olanak tanımakta, bu da CO_2 emisyonlarının düşmesine katkı sağlamaktadır. Pambudi vd.'nin yaptığı çalışmada oksidatif torefikasyonla üretilen biyokömürün kömüre kıyasla daha düşük karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO_2) ve toz emisyonlarına neden olduğu belirlenmiştir (Pambudi ve ark., 2024). Bu bulgular, torefikasyonun sadece yakıt özelliklerini iyileştirmekle kalmayıp, çevre dostu biyoyakıt üretimi açısından da önemli bir potansiyel sunduğunu göstermektedir.

3.2. Kinetik Analiz

FK ve FK-473 numunelerinin yanma kinetiği analizi için KAS, Starink ve Friedman yöntemleri uygulanmıştır. Kinetik analiz 0,20-0,80 dönüşüm aralığında ve 0,05 adım aralığı ile gerçekleştirilmiştir. KAS, Friedman ve Starink yöntemlerinde aktivasyon enerjileri sırasıyla $\ln(\beta/T^2)$, $\ln((d\alpha/dt))$ ve $\ln(\beta/T^{1,92})$ değerleri $1/T$ 'ye karşı çizilip elde edilen eğim değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Doğrusal grafikler Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiş ve dönüşümler için aktivasyon enerjileri ve korelasyon faktörleri (R^2) Tablo 4'te verilmiştir. FK'nın ortalama aktivasyon enerjisi KAS, Friedman ve Starink yöntemleri için sırasıyla 232,77; 234,98 ve 233,39 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Farklı dönüşüm değerleri (α) için elde edilen aktivasyon enerjileri yanma sürecinin nasıl ilerlediğini, tepkimenin hızını ve enerji ihtiyaçlarını açıklamaya yardımcı olmaktadır. Düşük dönüşüm oranlarında ($\alpha \leq 0,50$) tüm yöntemlerde R^2 değerleri oldukça yüksektir ($\sim 0,99$), bu da yöntemlerin güvenilirliğini ve doğruluğunu göstermektedir. Ancak $\alpha \geq 0,50$ 'den sonra R^2 değerlerinin düşmesi yanmanın daha karmaşık hale geldiğini ve yöntemlerin bu bölgede daha az güvenilir olduğunu gösterir. Özellikle dönüşüm 0,60 olduğunda aktivasyon enerjisinin yüksek değerlere çıkması, sistemde daha karmaşık reaksiyon mekanizmalarının devreye girdiğini veya enerji bariyerinin önemli ölçüde arttığını göstermektedir. Tüm korelasyon faktörleri 0,77'den büyüktür ve bu da tüm modellerin iyi tahmin doğruluğuna sahip olduğunu göstermektedir. FK-473 numunesinin ortalama aktivasyon enerjisi KAS, Friedman ve Starink yöntemleri için sırasıyla 195,41; 210,16 ve 196,00 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. FK-473 numunesi, FK'ya kıyasla daha düşük ve daha dengeli aktivasyon enerjisine sahip olduğu görülmüştür. FK-473 numunesinin daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olmasına torefikasyon işlemi ile hemiselülozun büyük ölçüde bozunmasının ve selülozun kısmen bozunmasının neden olduğu düşünülmüştür. Torefikasyon işlemi sonunda biyokütlenin daha kolay yanma tepkimelerine girebildiği ve yanması için daha az enerji gereksinimi olduğu görülmüştür. FK-473 numunesinde R^2 değerlerinin FK numunesine göre daha yüksek ve dengeli olduğu görülmüştür. Düşük dönüşüm oranlarında ($\alpha \leq 0,50$) KAS ve Starink yöntemlerinde R^2 değerleri genellikle 0,96'nın üzerindedir. Friedman yönteminde ise genel olarak R^2 değerleri daha yüksektir ve daha stabil bir kinetik davranış sergilemiştir. Tüm korelasyon faktörlerinin 0,85'ten büyük olduğu görülmüştür. Torefikasyon işleminin biyokütlenin enerji verimliliğini artırarak daha düşük enerjilere ihtiyaç duyarak daha yüksek verimle yanabileceği belirlenmiştir.



Şekil 4. FK numunesinin (a) KAS, (b) Starink ve (c) Friedman yöntemleri ile elde edilen grafikleri.



Şekil 5. FK-473 numunesinin (a) KAS, (b) Starink ve (c) Friedman yöntemleri ile elde edilen grafikleri.

Tablo 4. Farklı kinetik yöntemler kullanılarak farklı dönüşüm değerleri için aktivasyon enerjileri (E_a) ve korelasyon faktörleri (R^2).

Dönüşüm (α)	FK					
	Friedman Method		KAS Method		Starink Method	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,20	153,12	0,99267	136,64	0,99390	137,14	0,99394
0,25	170,08	0,99851	141,15	0,99751	141,66	0,99753
0,30	188,08	0,99937	151,83	0,99983	152,35	0,99983
0,35	191,59	0,99904	173,46	0,99916	174,00	0,99916
0,40	174,27	0,99814	179,83	0,99876	180,39	0,99877
0,45	187,90	0,97895	190,57	0,99324	191,14	0,99327
0,50	241,79	0,94505	201,76	0,98258	202,34	0,98266
0,55	364,59	0,92870	249,61	0,93720	250,24	0,93741
0,60	483,85	0,83150	454,77	0,77708	455,58	0,77741
0,65	341,28	0,84835	395,40	0,85989	396,18	0,86017
0,70	275,87	0,85480	324,47	0,86474	325,21	0,86509
0,75	183,59	0,90117	248,19	0,91475	248,88	0,91506
0,80	98,69	0,89091	178,29	0,91241	178,94	0,91287
Ortalama	234,98		232,77		233,39	

Dönüşüm (α)	FK-473					
	Friedman Method		KAS Method		Starink Method	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,20	197,84	0,97826	162,71	0,96666	163,23	0,96682
0,25	210,71	0,98641	177,82	0,97776	178,35	0,97786
0,30	202,28	0,98123	187,30	0,97201	187,85	0,97213
0,35	195,86	0,99141	192,13	0,98286	192,69	0,98293
0,40	222,08	0,98342	197,07	0,98285	197,63	0,98292
0,45	205,69	0,99999	204,23	0,99105	204,80	0,99109
0,50	205,06	0,96747	203,25	0,99638	203,83	0,99639
0,55	206,00	0,91263	206,64	0,97487	207,23	0,97497
0,60	182,23	0,89843	196,58	0,94667	197,18	0,94689
0,65	165,06	0,81256	172,85	0,89692	173,44	0,89741
0,70	218,95	0,92196	179,71	0,85169	180,32	0,85234
0,75	278,55	0,98878	216,45	0,91903	217,10	0,91936
0,80	241,82	0,90687	243,62	0,93825	244,30	0,93848
Ortalama	210,16		195,41		196,00	

3.3. Termodinamik Analiz

FK ve FK-473 numunelerinin yanma entalpisi (ΔH), Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ve entropi (ΔS) değerleri kinetik parametreler kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 5'te verilmiştir. ΔH değerleri her dönüşümde pozitifdir, bu da reaksiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. FK için ortalama ΔH değerleri tüm yöntemlerde daha yüksek olup, FK-473'te belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir; bu durum, torefikasyon işleminin biyokütlenin yanma sırasında daha düşük enerjiye ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. ΔH ve E_a değerlerinin farkı yaklaşık 5 kJ/mol olarak bulunmuş ve bu da hem FK hem de FK-473 numunesinin yanmasının reaksiyon ürünlerinin oluşumu için elverişli olduğunu göstermektedir (Xu ve ark., 2021). ΔG değeri sistemin tam yanması için gerekli olan toplam enerjiyi

göstermektedir (Tejaswini ve Pathak, 2023). ΔG değerleri genel olarak tüm dönüşüm oranlarında pozitif olup, reaksiyonun kendiliğinden olmadığını göstermektedir. Ortalama ΔG değerleri FK numunesi için 174 kJ/mol iken, FK-473 numunesi için bu değer 162 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Torefikasyon işleminden sonra ΔG değerlerinin az da olsa düşüş göstermesi yanma işleminin daha elverişli hale geldiğini ve reaksiyonun ilerlemesi için daha az enerjiye ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Entropi (ΔS) değerlerinin dönüşüme bağlı olarak FK ve FK-473 numuneleri için hem negatif hem de pozitif değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bu durum reaksiyon mekanizmasının kompleksliğini ve çeşitli aşamalarda farklı moleküler dinamiklerin etkili olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔS değerleri, sistemin düzensizliğinin arttığını ve reaksiyon sonucunda daha fazla serbest hareketli ürün oluştuğunu gösterirken; negatif ΔS değerleri ise reaksiyonun daha düzenli bir yapıya sahip ara ürünler veya katı kalıntılar ile sonuçlandığını ifade etmektedir. Ortalama ΔS değerlerinin torefikasyon işlemi ile tüm yöntemler için düştüğü görülmektedir; bu düşüş, torefikasyon sonrası bozunma mekanizmasının daha düzenli hale geldiğini ve reaksiyon ürünlerinin daha düşük moleküler düzensizlik oluşturduğunu göstermektedir. FK'da yüksek dönüşüm oranlarında (α) belirgin şekilde artan ΔH ve ΔS değerlerinin, FK-473'te daha istikrarlı olması torefikasyonun bozunma kinetiğini düzenlediğini göstermektedir. Torefikasyon işleminin termodinamik parametreleri etkileyerek biyokütlenin yanmasını daha enerji verimli ve entropik olarak avantajlı hale getirdiği görülmüştür.

Tablo 5. Torefikasyon öncesi ve sonrası entalpi (ΔH), Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ve entropi (ΔS) değerleri.

Dönüşüm (α)	FK								
	Friedman Method			KAS Method			Starink Method		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,20	148,24	176,01	-45,00	131,77	176,59	-72,65	132,27	176,58	-71,81
0,25	165,13	175,47	-16,76	136,19	176,43	-65,21	136,71	176,41	-64,34
0,30	183,04	174,96	13,11	146,79	176,05	-47,43	147,32	176,04	-46,54
0,35	186,50	174,86	18,86	168,35	175,37	-11,38	168,91	175,35	-10,45
0,40	169,11	175,35	-10,11	174,67	175,19	-0,84	175,23	175,17	0,10
0,45	182,68	174,96	12,51	185,35	174,89	16,95	185,92	174,87	17,91
0,50	236,50	173,67	101,84	196,46	174,60	35,44	197,05	174,58	36,42
0,55	359,20	171,56	304,12	244,21	173,50	114,60	244,86	173,49	115,67
0,60	478,29	170,11	499,49	449,20	170,43	451,82	450,02	170,42	453,17
0,65	335,52	171,90	265,18	389,63	171,14	354,10	390,42	171,13	355,41
0,70	269,92	172,99	157,10	318,51	172,16	237,20	319,26	172,15	238,43
0,75	177,46	175,08	3,86	242,06	173,53	111,06	242,75	173,52	112,21
0,80	92,42	178,26	-139,13	172,01	175,23	-5,21	172,66	175,21	-4,13
Ortalama	229,54	174,24	89,62	227,32	174,24	86,03	227,95	174,22	87,08

Dönüşüm (α)	FK-473								
	Friedman Method			KAS Method			Starink Method		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,20	192,98	162,41	53,00	157,86	163,34	-9,51	158,38	163,33	-8,58
0,25	205,80	162,10	75,73	172,91	162,92	17,31	173,44	162,90	18,26
0,30	197,31	162,30	60,68	182,33	162,67	34,08	182,88	162,65	35,06
0,35	190,84	162,45	49,20	187,12	162,55	42,58	187,67	162,53	43,57
0,40	217,00	161,85	95,58	191,98	162,42	51,23	192,55	162,41	52,23
0,45	200,52	162,22	66,39	199,06	162,25	63,79	199,63	162,24	64,81
0,50	199,75	162,23	65,03	197,95	162,28	61,82	198,53	162,26	62,86
0,55	200,55	162,21	66,45	201,19	162,20	67,57	201,78	162,18	68,63
0,60	176,63	162,80	23,97	190,98	162,44	49,47	191,58	162,42	50,53
0,65	159,31	163,27	-6,88	167,10	163,05	7,02	167,69	163,04	8,07
0,70	213,07	161,92	88,64	173,82	162,87	18,98	174,43	162,85	20,07
0,75	272,57	160,76	193,78	210,47	161,97	84,05	211,12	161,96	85,20
0,80	235,75	161,44	128,78	237,56	161,41	131,98	238,23	161,39	133,17
Ortalama	204,78	162,15	73,87	190,02	162,49	47,72	190,61	162,48	48,76

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, düşük sıcaklık torefikasyon işleminin FK atığının yanma kinetiği ile termodinamik davranışları üzerine olan etkisi incelenmiştir. Torefikasyon işlemi sonrası numunelerin tutuşma sıcaklığı ve maksimum yanma sıcaklığı değişmiş, FK numunesine göre FK-473 numunesi daha yüksek tutuşma sıcaklığına sahipken daha düşük yanma sıcaklığı değerine sahip olmuştur. Bu durum, torefikasyonun biyokütlenin termal kararlılığını artırarak daha kontrollü yanma sağladığını göstermektedir. Yanma karakteristik indeksi incelendiğinde, torefikasyon sonrası yanma hızının arttığı görülmektedir. İzokonversiyonel kinetik analiz sonuçları, torefikasyon sonrası aktivasyon enerjisinin düştüğünü göstermiş ve KAS yöntemine göre FK'nın ortalama aktivasyon enerjisi 232 kJ/mol iken FK-473 için bu değer 195 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu düşüş, torefikasyonun FK'nın daha az enerji ile yanmasını sağladığını göstermiştir. Ayrıca, termodinamik analizler torefikasyonun ortalama entalpi ve Gibbs serbest enerjisi değerlerini düşürdüğünü ve böylece yanmanın daha düşük enerji gereksinimi ile gerçekleşebileceğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlar,

torifikasyonun biyokütle enerji sistemlerinde etkili bir ön işlem olarak kullanılabileceğini ve FK gibi tarımsal atıkların daha verimli şekilde enerjiye dönüştürülebileceğini ortaya koymaktadır.

Yazarların Katkısı

Yazar makaleyi tek başına tamamlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Akkaya Saygılı, G., & Saygılı, H. (2025). Hydrothermal co-carbonization of hazelnut and pistachio shells to hydrochar as potential energy source: Synergistic effects of process parameters on hydrochar characteristics. *Biomass and Bioenergy*, 193, 107606. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.107606>
- AYDEMİR, B., & YILGIN, M. (2022). Fındık Kabuğunun Torrefaksiyon ve Yanma davranışının İncelenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 12(1), 51–65. <https://doi.org/10.31466/kfbd.974829>
- Barzegar, R., Yozgatligil, A., Olgun, H., & Atımtay, A. T. (2020). TGA and kinetic study of different torrefaction conditions of wood biomass under air and oxy-fuel combustion atmospheres. *Journal of the Energy Institute*, 93(3), 889–898. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.08.001>
- Bhushan, D., Hooda, S., Chitransh, S., & Mondal, P. (2024). Insights into catalytic co-pyrolysis of spent coffee grounds and high density polyethylene (HDPE) using acid mine drainage (AMD) treated sludge based catalyst: Analysis of kinetics, mechanism and thermodynamic properties. *Sustainable Chemistry for Climate Action*, 5, 100051. <https://doi.org/10.1016/J.SCCA.2024.100051>
- Castells, B., Amez, I., Medic, L., & García-Torrent, J. (2021). Torrefaction influence on combustion kinetics of Malaysian oil palm wastes. *Fuel Processing Technology*, 218, 106843. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106843>
- Castells, B., Paredes, R., León, D., & Amez, I. (2025). Kinetic and thermodynamic insights into sewage sludge torrefaction: Energetic optimization and safety considerations. *Energy Nexus*, 17, 100377. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2025.100377>
- Chaturvedi, V., & Verma, P. (2013). An overview of key pretreatment processes employed for bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value added products. In *3 Biotech* (Vol. 3, Issue 5, pp. 415–431). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s13205-013-0167-8>
- Chen, C., Qu, B., Wang, W., Wang, W., Ji, G., & Li, A. (2021). Rice husk and rice straw torrefaction: Properties and pyrolysis kinetics of raw and torrefied biomass. *Environmental Technology and Innovation*, 24, 101872. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101872>
- Demirbas, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 30, Issue 2, pp. 219–230). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2003.10.004>
- Galloni, M., & Di Marcoberardino, G. (2024). Biogas Upgrading Technology: Conventional Processes and Emerging Solutions Analysis. In *Energies* (Vol. 17, Issue 12). Multidisciplinary Digital Publishing

Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/en17122907>

- Guo, S., Deng, X., Liu, L., Ge, L., & Lisak, G. (2024). Comprehensive analysis of combustion behavior, kinetics, and gas emissions of fungus bran biofuel through torrefaction pretreatment and polypropylene addition. *Fuel*, 364, 131014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131014>
- Haykiri-Acma, H., Yaman, S., & Kucukbayrak, S. (2017). Effects of torrefaction on lignin-rich biomass (hazelnut shell): Structural variations. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 9(6). <https://doi.org/10.1063/1.4997824>
- 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>
- Majamo, S. L., & Amibo, T. A. (2024). Modeling and optimization of chemical-treated torrefaction of wheat straw to improve energy density by response surface methodology. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(17), 21213–21227. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04192-y>
- Manouchehrinejad, M., Yue, Y., de Moraes, R. A. L., Souza, L. M. O., Singh, H., & Mani, S. (2018). Densification of Thermally Treated Energy Cane and Napier Grass. *Bioenergy Research*, 11(3), 538–550. <https://doi.org/10.1007/s12155-018-9921-4>
- Mishra, R. K., & Mohanty, K. (2018). Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 251, 63–74. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029>
- Ong, H. C., Yu, K. L., Chen, W. H., Pillejera, M. K., Bi, X., Tran, K. Q., Pétrissans, A., & Pétrissans, M. (2021). Variation of lignocellulosic biomass structure from torrefaction: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 152, 111698. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111698>
- Pambudi, S., Saechua, W., & Jongyingcharoen, J. S. (2024). A thermogravimetric assessment of eco-friendly biochar from oxidative torrefaction of spent coffee grounds: Combustion behavior, kinetic parameters, and potential emissions. *Environmental Technology and Innovation*, 33, 103472. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103472>
- Parmar, P., Mukherjee, S., Kumar Singh, V., & Meikap, B. C. (2024). Thermo-kinetic analysis of sugarcane bagasse as a sustainable energy resource evaluation. *Thermal Science and Engineering Progress*, 54, 102836. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2024.102836>
- Pasangulapati, V., Ramachandriya, K. D., Kumar, A., Wilkins, M. R., Jones, C. L., & Huhnke, R. L. (2012). Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technology*, 114, 663–669. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.036>
- Posom, J., & Maraphum, K. (2024). Fast prediction of the combustion properties of biomass pellets using hyperspectral imaging. *Biomass and Bioenergy*, 183, 107134. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107134>
- Qin, S., Chen, C., He, L., Li, B., Peng, G., & Ma, X. (2024). Co-combustion characteristics, interaction and kinetic analysis of multiple coal and eucalyptus. *Industrial Crops and Products*, 222, 119980. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119980>
- Riaz, S., Oluwoye, I., & Al-Abdeli, Y. M. (2022). Oxidative torrefaction of densified woody biomass: Performance, combustion kinetics and thermodynamics. *Renewable Energy*, 199, 908–918. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.09.023>
- Söyler, N., & Ceylan, S. (2021). Thermokinetic analysis and product characterization of waste tire-hazelnut shell co-pyrolysis: TG-FTIR and fixed bed reactor study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106165. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106165>
- Sun, Y., Tong, S., Li, X., Hu, Z., Sun, M., Guo, L., Liu, H., Hu, H., Luo, G., & Yao, H. (2022). Gas-pressurized torrefaction of biomass wastes: Self-promoted deoxygenation of rice straw at low temperature. *Fuel*, 308. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122029>
- Tejaswini, M. S. S. R., & Pathak, P. (2023). Co-combustion of multilayered plastic waste blend with biomass: Thermokinetics and synergistic effect. *Fuel*, 337, 127168. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127168>
- Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. In *Thermochimica Acta* (Vol. 520, Issues 1–2, pp. 1–19). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
- Vyazovkin, S., Chrissafis, K., Di Lorenzo, M. L., Koga, N., Pijolat, M., Roduit, B., Sbirrazzuoli, N., & Suñol, J. J. (2014). ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochimica Acta*, 590, 1–23.

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036>

- Xu, X., Pan, R., & Chen, R. (2021). Combustion Characteristics, Kinetics, and Thermodynamics of Pine Wood Through Thermogravimetric Analysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 193(5), 1427–1446. <https://doi.org/10.1007/s12010-020-03480-x>
- Xue, J., Chellappa, T., Ceylan, S., & Goldfarb, J. L. (2018). Enhancing biomass + coal Co-firing scenarios via biomass torrefaction and carbonization: Case study of avocado pit biomass and Illinois No. 6 coal. *Renewable Energy*, 122, 152–162. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.066>
- Yang, Y., Qu, X., Huang, G., Ren, S., Dong, L., Sun, T., Liu, P., Li, Y., Lei, T., & Cai, J. (2023). Insight into lignocellulosic biomass torrefaction kinetics with case study of pinewood sawdust torrefaction. *Renewable Energy*, 215, 118941. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.118941>
- Zhang, W., Zhang, Y., Wu, H., Yang, X., Qiao, P., Li, J., Chen, Z., & Wang, Y. (2025). Investigation on the pyrolysis behaviors and kinetics of walnut shell lignocellulosic biomass with additives. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2024.10.037>