

**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TAVUK ATIKLARI VE ÇAM ODUNU
TALAŞINDAN ELDE EDİLEN BİYO - YAKITIN
YAKILMASINDA KATKI MADDELERİNİN
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Hasan Hüseyin KUBAY

Danışman: Doç. Dr. Zuhale AKYÜREK

BURDUR, 2024

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca **Yüksek Lisans** Tezi olarak sunduğum “**Tavuk Atıkları ve Çam Odunu Talaşından Elde Edilen Biyo-Yakıtın Yakılmasında Katkı Maddelerinin Etkisinin İncelenmesi**” başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

22.07.2024

Hasan Hüseyin KUBAY

ÖNSÖZ

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli danışmanım **Doç. Dr. Zuhall AKYÜREK**'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerimi yapmam için laboratuvarlarını bana açan Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

BAP-0902-YL-23 No`lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında beni her anlamda destekleyen aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Temmuz, 2024

Hasan Hüseyin KUBAY

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ	3
2.1. Dünya’da Genel Enerji Durumu.....	3
2.2. Türkiye’de Genel Enerji Durumu.....	5
2.3. Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle	8
2.4. Biyokütlenin Özellikleri	9
2.5. Biyokütle Enerji Dönüşüm Teknolojileri	10
2.5.1. Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri	11
2.5.2. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri	11
2.6. Biyokütlenin Yanması Sırasında Oluşan Problemler	12
2.7. Literatür Araştırması	14
3. MATERYEL VE METOT	19
3.1. Kimyasal Maddeler	19
3.2. Hammaddeler	19
3.3. Hammadde Analizleri.....	20
3.4. Hızlı Tarama Metodu	20
3.5. Kül Analizleri	22
3.5.1. X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi	23
3.5.2. X-Işını Toz Difraktometresi (XRD)	23
3.5.3. Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımı spektrometresi (SEM-EDX/EDS analizi.....	23
3.6. Biyo-yakıt karışımının pirolizi, yakılması, oksiyakıt yanma koşullarında yakılması	24
3.6.1. Biyo-yakıtın pirolizi.....	24
3.6.2. Biyo-yakıtın yanması.....	24
3.6.3. Biyo-yakıtın oksiyakıt yakma koşullarında yakılması	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	25
4.1. Biyo-yakıtın karakterizasyonu	25
4.2. Hızlı tarama metodu ile uygun katkı maddesinin belirlenmesi	26
4.3. Biyo-yakıt karışımının pirolizi, yakılması, oksiyakıt yanma koşullarında yakılması	31
4.3.1. Biyo-yakıtın pirolizinde katkı maddelerinin etkisi	31
4.3.2. Biyo-yakıtın hava ortamında yanmasında katkı maddelerinin etkisi	34
4.3.3. Biyo-yakıtın oksiyakıt ortamında yanmasında katkı maddelerinin etkisi	37
4.3.4. Biyo-yakıtın hava ve oksiyakıt yanma koşullarında yakılmasında katkı maddelerinin baca gazı emisyonlarına etkisi	41
4.4. Kül Analizleri	46
4.4.1. XRF Analizi.....	46
4.4.3. Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımı spektrometresi (SEM-EDX/EDS analizi.....	51

5. SONUÇ VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	59



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Dünya birincil enerji tüketimi.....	3
Şekil 2.2. 2022 yılı Dünya elektrik üretimi	4
Şekil 2.3. Kümülatif yenilenebilir elektrik kapasiteleri ve 2030 yılı Net Sıfır Senaryosu. (IEA, 2023)	4
Şekil 2.4. Kaynaklara göre birincil enerji tüketimi 2020 ve 2035 (Türkiye Ulusal Enerji Planı, 2022)	6
Şekil 2.5. 2022 yılında Türkiye’de kurulu gücün kaynaklara göre dağılımı (TEİAŞ, 2024)	8
Şekil 2.6. Biyokütle enerji dönüşüm süreçleri (Akyürek ve Coşkun, 2022)	11
Şekil 3.1. Hammaddeler; (a) Tavuk gübresi (TG); (b) Çam odunu talaşı (ÇT).....	20
Şekil 3.2. Etüvde kurutulan farklı katkı maddeleri eklenmiş biyo-yakıt karışımları.....	21
Şekil 3.3. Kül fırını (PROTHERM PC442T)	22
Şekil 3.4. PerkinElmer Diamond TG/DTA Sistemi	22
Şekil 3.5. Farklı katkı malzemeleri ile hazırlanmış küller	23
Şekil 3.6. TG-FTIR cihazı	24
Şekil 4.1. Farklı katkı maddeleri ile hazırlanmış yakıt karışımı küllerinin referans malzeme (SiO_2) ile termogravimetrik analizlerinin karşılaştırması (a) Kaolin, (b) CaHPO_4 , (d) MnCO_3 , (e) MgCO_3 , (f) MgPO_4 , (g) Zn	30
Şekil 4.2. Ham ve katkılı yakıt karışımının piroliz grafikleri (a) Kütle kaybı, (b) Kütle kaybı oranı	32
Şekil 4.3. Ham ve katkılı yakıt karışımının yanma grafikleri (a) Kütle kaybı, (b) Kütle kaybı oranı	35
Şekil 4.4. Ham ve katkılı yakıt karışımının oksî-yakıt koşullarında yanma grafikleri (a) Kütle kaybı, (b) Kütle kaybı oranı	39
Şekil 4.5. Yanma ve oksî-yakıt yanma sonucu oluşan CO_2 emisyon profilleri.....	42
Şekil 4.6. Yanma ve oksî-yakıt yanma sonucu oluşan CO emisyon profilleri	42
Şekil 4.7. Yanma ve oksî-yakıt yanma sonucu oluşan NO_x emisyon profilleri.....	43
Şekil 4.8. Yanma ve oksî-yakıt yanma sonucu oluşan SO_2 emisyon profilleri	43
Şekil 4.9. Yanma ve oksî-yakıt yanma sonucu oluşan HCl profilleri.....	44

Şekil 4.10. Katkılı ve katkısız biyoyakıt külü numunelerinin XRD desenleri (a) Ham biyoyakıt külü, (b) Zn katkılı biyoyakıt külü, (c) $MgCO_3$ katkılı biyoyakıt külü.....	50
Şekil 4.11. Ham ve katkılı biyo-yakıt küllerinin SEM görüntüleri (a1, a2) Ham biyo-yakıt külü, (b1, b2) Zn katkılı biyo-yakıt külü, (c1, c2) $MgCO_3$ katkılı biyo-yakıt külü,.....	54
Şekil 4.12. Katkılı ve katkısız biyo-yakıt küllerinin EDX analizleri.....	55



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Yenilenebilir kaynaklı elektrik enerjisi üretiminin Türkiye toplam üretimi içindeki payının yıllar itibariyle gelişimi (TEİAŞ, 2024).	7
Çizelge 4.1. TG ve ÇT kısmi ve elemental analizleri	26
Çizelge 4.2. Katkı maddelerine göre karışım biyo-yakıtın kül oranları	27
Çizelge 4.3. Biyoyakıtların azot ortamında termal bozunma parametreleri	33
Çizelge 4.4. Biyoyakıtların kuru hava ortamında termal bozunma parametreleri	37
Çizelge 4.5. Biyoyakıtların oksijen-yakıt yakma ortamında termal bozunma parametreleri	40
Çizelge 4.6. Katkılı ve katkısız biyo-yakıt küllerinin X-ışını floresans (XRF) analizleri	47
Çizelge 4.7. XRD analizi sonucu katkılı ve katkısız biyo-yakıt küllerinin mineral bileşenleri	51

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AKÜ-TUAM	: Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
Ca₂SiO₄	: Kalsiyum silikat
CaHPO₄	: Dikalsiyum fosfat
CaO	: Kalsiyum oksit
CH₄	: Metan elementi
CHNSO	: Organik element analizi
Co	: Kobalt elementi
CO₂	: Karbondioksit
ÇT	: Çam odunu talaşının
DTG	: Diferansyel Termal analiz
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
Gw	: Gigawatt
HCl	: Hidroklorik Asit
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
IPCC	: Hükûmetlerarası İklim Değişikliği Paneli
K₂SO₄	: Potasyum Sülfat
KCl	: Potasyum klorür
MgO	: Magnezyum Oksit
Mtep	: Ton eşdeğer petrol
Mw	: Megawatt
NH₃	: Amonyak
NH₄H₂PO₄	: Amonyum Dihidrojen Fosfat
NO_x	: Nitrik oksit
OECD	: Ekonomik Kalkınma ve İş Birliği Örgütü
PCB	: Poliklorlu bifeniller
PCDD	: Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler
PCDF	: Uçucu organik bileşik
SEM-EDS	: Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımı spektrometresi
SiO₂	: Silikon Dioksit
SO₂	: Kükürt dioksit
TEİAŞ	: Türkiye Elektrik İletim A.Ş.

TG	: Tavuk gübresi
TG	: Termogravimetrik Analiz
VOC	: Volatile organic compounds
XRD	: X-Işını Kırınım yöntemi
ZnCl₂	: Çinko Klorür



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Tavuk Atıkları ve Çam Odunu Talaşından Elde Edilen Biyo-Yakıtın Yakılmasında Katkı Maddelerinin Etkisinin İncelenmesi

Hasan Hüseyin Kubay

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Zuhale AKYÜREK

Temmuz, 2024

Bu tez çalışmasının amacı hayvansal atıklar ve orman atıklarına yeşil enerjiye dönüştürme yoluyla değer kazandırılmasıdır. Tez konusu kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda tavuk atıkları ve çam odunu talaşının ağırlıkça eşit oranlarda karıştırılarak hava ortamında ve oksijen-yakıt yakma koşullarında yanması sırasında işletme problemlerini azaltmak, düşük partiküler madde (PM) ve baca gazı emisyonları elde etmek amacıyla çeşitli katkı maddeleri eklenmiştir. Özellikle PM emisyonlarını azaltmak için yakıt karışımına uygun katkı maddesinin belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu nedenle çalışmanın ilk aşamasında farklı katkı maddelerinin (CaHPO_4 , MgCO_3 , MnCO_3 , MgPO_4 , Kaolin, CaO , Zn) söz konusu biyokütle karışımı üzerinde etkinliğini belirleyen ve oksijen ortamında termogravimetrik analizine dayanan bir hızlı tarama metodu kullanılmıştır. Yakıt karışımına en uygun katkı maddeleri Zn ve MgCO_3 olarak belirlenmiş ve ağırlıkça %2 oranında katkı maddesi içeren biyo-yakıtların termal bozunma performansları azot ortamında, hava ortamında ve oksijen-yakıt yakma koşullarında termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelenmiştir. Katkılı biyo-yakıt karışımından elde edilen külürler XRF, XRD, SEM-EDS analizleri ile incelenmiş, katkı maddelerinin kül yapısına etkisi belirlenmiştir. Biyo-yakıt karışımının yakılmasında düşük PM emisyonu sağlayan Zn ve MgCO_3 katkı maddelerinin baca gazı salınımları yanma ve oksijen-yakıt yanma koşullarında TGA-FTIR ile analiz edilmiştir. En yüksek emisyonun CO_2 olduğu, oksijen-yakıt yanma sürecinin ve yakıt karışımına katkı maddelerinin eklenmesinin CO_2 emisyonlarını azaltıcı etki gösterdiği görülmüştür. Oksijen-yakıt yanma koşullarında hava ortamına göre daha yüksek CO emisyonu, daha düşük NO_x , SO_2 ve HCl emisyonu düşük oranda meydana gelmiş ve katkı maddeleri de azaltıcı etki göstermiştir. Zn Katkılı biyo-yakıt külünün kompozisyonu ve kristal yapısı partiküler madde emisyonunu azaltıcı etkisini desteklemektedir. Zn 'nin MgCO_3 'a göre partiküler madde ve baca gazı emisyonları açısından daha uygun bir katkı maddesi olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: tavuk atığı, çam odunu talaşı, birlikte yanma, katkı maddesi, yenilenebilir enerji, atık yönetimi.

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından **BAP-0902-YL-23** No'lu proje numarası ile desteklenmiştir.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Investigation of Additivition Effect on Combustion of Biofuel Derived from Poultry Waste and Pine Woodchips

Hasan Hüseyin Kubay

**Burdur Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Energy Systems Engineering**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Zuhall Akyürek

July, 2024

The aim of this thesis is to add value to animal waste and forestry waste by converting them into green energy. Within the scope of the thesis, various additives were added to reduce operational problems and to obtain low particulate matter (PM) and flue gas emissions during the combustion of poultry waste and pine woodchips in equal proportions by weight in air and oxy-fuel combustion conditions. It is important to determine the appropriate additive for the fuel mixture, especially to reduce PM emissions. Therefore, in the first stage of the study, a fast screening method based on thermogravimetric analysis (TGA) in oxygen environment was used to determine the effectiveness of different additives (CaHPO_4 , MgCO_3 , MnCO_3 , MgPO_4 , Kaolin, CaO , Zn) on the biomass mixture. The most suitable additives for the fuel mixture were determined as Zn and MgCO_3 , and the thermal degradation performances of biofuels containing 2 wt. % additives were examined by TGA method in nitrogen environment, air environment and oxy-fuel combustion conditions. Ashes obtained from the addivated biofuel mixture were examined by XRF, XRD, SEM-EDS analyses, and the effect of additives on the ash structure was determined. Flue gas emissions of Zn and MgCO_3 additives, which provide low PM emissions when burning the biofuel mixture, were analyzed by TGA-FTIR under combustion and oxy-fuel combustion conditions. It has been observed that the highest emission is CO_2 , and the oxy-fuel combustion process and addivation have a reducing effect on CO_2 emissions. Under oxy-fuel combustion conditions, higher CO, lower NO_x , SO_2 and HCl emissions occurred at a lower rate compared to the air environment, and additives also showed a reducing effect. The composition and crystal structure of Zn addivated biofuel ash support its reducing effect in PM emissions. It was concluded that Zn is a more suitable additive in terms of PM and flue gas emissions than MgCO_3 .

Keywords: poultry waste, pine woodchips, co-combustion, additive, renewable energy, waste management.

The present M.Sc. Thesis was supported by Burdur Mehmet Akif Ersoy University Scientific Research Projects Comission under the Project number of **BAP-0902-YL-23**.

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji ihtiyacı nüfus artışı, kentleşme, sanayileşme, ekonomik ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak sürekli olarak artmaktadır. Temel enerji kaynağı olarak kullanılan petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtların rezervlerinin yakın bir gelecekte ihtiyacı karşılayamayacak seviyeye azalacağı ve zamanla tükeneceği öngörülmektedir (Abas vd., 2015). Enerji üretiminde kullanılan fosil yakıtların çevresel olumsuz etkileri dünya çapında endişe uyandıran bir konu haline gelmekte ve küresel ısınma ve iklim değişikliği problemlerini tetiklemektedir. Küresel sera gazı emisyonları son on yılda kademeli olarak 2021 yılında 36,3 milyar tona ulaşmıştır (IEA, 2022). Küresel sıcaklıktaki artışın 2°C'nin altında sınırlandırılması ve iklim değişikliği etkilerinin hafifletilmesi için acil önlemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Enerjide sürdürülebilirliğin sağlanması temiz teknolojilerin geliştirilmesi ve yenilenebilir kaynakların kullanılması ile doğrudan bağlantılıdır. Sürdürülebilir enerji teknolojilerinin temel amacı, enerji kaynaklarının etkin ve temiz şekilde kullanılmasıdır. Biyokütle; güneş, rüzgâr, hidroelektrik ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına kıyasla doğada bol miktarda bulunması, maliyetinin düşük olması ve depolanabilmesi gibi pek çok faktör bakımından en düşük risk içeren yenilenebilir enerji kaynağıdır (Jaiswal vd., 2022). 2050 yılında dünya enerji talebinin %15-25 oranında biyokütleden karşılanacağı öngörülmektedir (Fischer ve Schrattenholzer, 2001).

Genel anlamda, canlı organizmaların meydana getirdiği organik içerikli maddeleri ifade eden biyokütle; yenilenebilir bir karbon kaynağı olarak, diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından ayrılmaktadır (Kapluhan, 2014). Doğada karbon döngüsü, karbonun yeryüzü ve atmosfer arasındaki transferini ifade eder. Biyokütle, bitkilerin fotosentez yoluyla atmosferden aldıkları karbondioksitin, yanma sırasında aynı miktarda doğaya geri salınması sebebiyle karbondioksit nötr bir kaynak olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca düşük kükürt ve azot içerikleri sebebiyle biyokütle, yanma sonucu fosil yakıtlara kıyasla daha düşük sera gazı salınımına sebep olmaktadır.

Biyokütle; karbon nötr yapısı, üretim ve depolama kolaylığı, atıklardan elde edilmesi, bol miktarda bulunması, atık yönetimine katkı sağlaması ve diğer yenilenebilir kaynaklara kıyasla daha ekonomik olması sebebiyle dikkat çeken bir kaynak haline gelmiştir. Artan enerji ihtiyacının karşılanması ve ülkelerin sera gazı salınımı azaltım hedeflerine ve ilgili direktiflere katkıda bulunması açısından çoklu avantajlar içermektedir. Hayvansal atıklar, çevre ve toplum sağlığı açısından tehlike

oluşturmaktadır. Bu atıkların herhangi bir işlem görmeden doğada depolanması ise karbondioksit gazından çok daha yüksek oranda sera gazı etkisine sahip olan metan gazı salınımına yol açmaktadır. Bu yüzden, hayvansal atıkların biyokütle olarak değerlendirilmesi ve enerji dönüşümü çevresel ve ekonomik açıdan yüksek önem arz etmektedir.

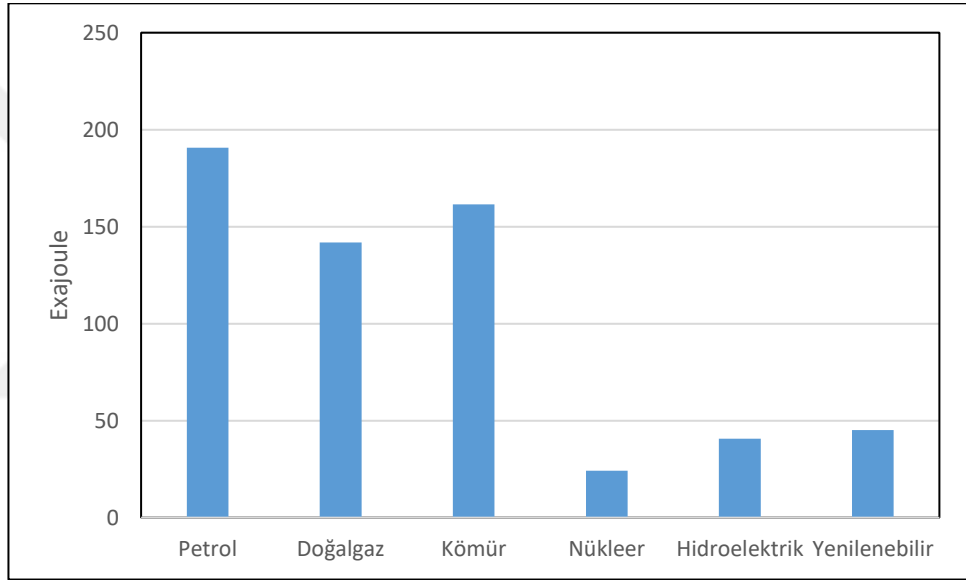
Yukarıda belirtilen hususlardan hareketle bu tez çalışmasının amacı; hayvansal atıklar ve orman atıklarının çevre dostu ve sürdürülebilir termo-kimyasal bir çevrim teknolojisi olan insinerasyon (yakma) yöntemi ile atıkların yenilenebilir katı yakıtlara dönüştürülerek yanma performansının araştırılmasıdır.

Bu kapsamda, bu tez çalışmasında hayvansal atıklardan tavuk gübresi (TG) ve orman atıklardan çam odunu talaşının (ÇT) eşit oranda karıştırılmasıyla elde edilen biyo-yakıtı uygun katkı maddelerinin belirlenmesi ve bu katkı maddelerinin yanma performansına, gaz ve partiküler madde emisyonlarına etkisi araştırılmıştır. Tezin ilk aşamasında yakıt karışımına uygun katkı maddesi 7 farklı kimyasal katkı maddesi arasından termogravimetrik analize dayanan bir hızlı tarama metodu kullanılarak tespit edilmiş ve seçilen katkı maddelerinin biyo-yakıtın piroliz, yanma ve oksiyenme performanslarına etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, atıkların alternatif katı yakıtlar olarak kullanılması ve çevresel etkilerinin azaltılması yönünde öncül bir çalışma olup pelet yakıt sektörüne yönelik yeni bir biyo-yakıt alternatifi üretilmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

2. ENERJİ

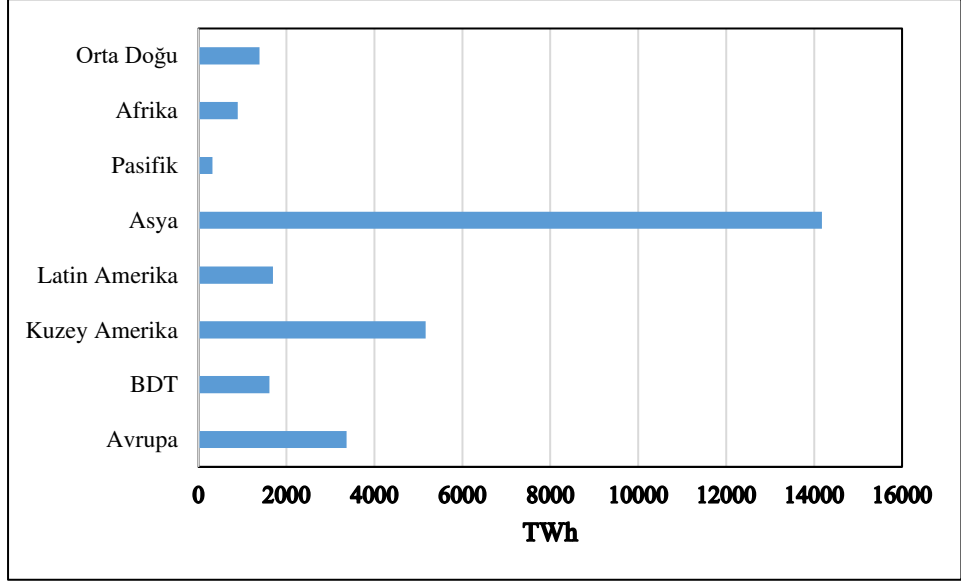
2.1. Dünya’da Genel Enerji Durumu

Sanayileşmiş ülkelerde enerji ihtiyacı çoğunlukla fosil kaynaklardan elde edilmektedir. Petrol, doğalgaz ve kömür dünyada en çok tüketilen birincil enerji kaynaklarıdır. Petrolü kömür, doğalgaz ve yenilenebilir kaynaklar takip etmektedir (Şekil 2.1). Fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması, fosil yakıtların yakılması sonucu ortaya çıkan sera gazı emisyonlarına bağlı olarak iklim değişikliği gibi çevresel olumsuzluklar, sürdürülebilir enerji üretimi için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasının önemini ortaya koymaktadır.



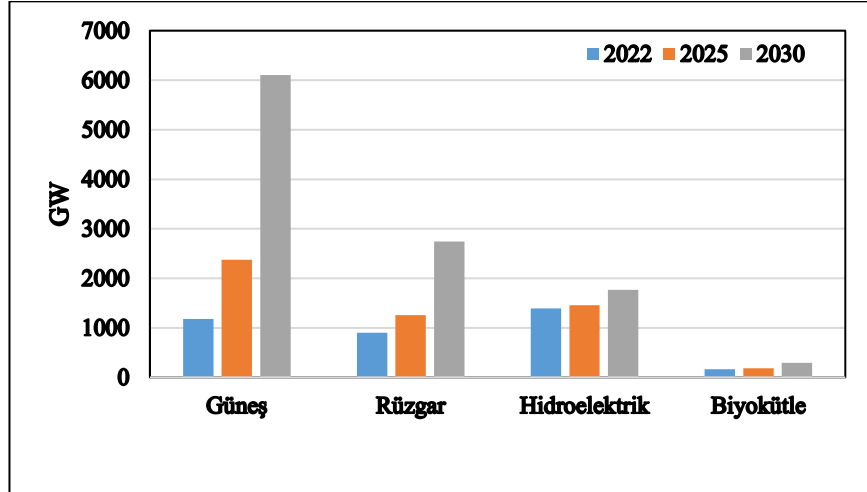
Şekil 2.1. Dünya birincil enerji tüketimi (Statistica, 2022).

Dünya elektrik üretiminde Çin, ABD, Hindistan ve Rusya başta gelmektedir. 2022 elektrik üretim verileri (Şekil 2.2) değerlendirildiğinde elektrik üretiminde Asya kıtası %49,5 paya sahipken, ABD %24 ve Avrupa %11,7’lik paya sahiptir. Elektrik üretiminin küresel nihai elektrik talebine paralel olarak artarak 2050 yılında 70.000 TWh'ye ulaşması öngörülmektedir (Enerdata, 2023). Fosil yakıtların çevresel etkilerinin azaltılması için elektrik üretiminde fosil yakıtların ve özellikle de kömürün payının azalması ve yenilenebilir kaynakların artırılması hedeflenmektedir.



Şekil 2.2. 2022 yılı Dünya elektrik üretimi (Enerdata, 2023)

Yenilenebilir kaynakların yıllık kapasite ilaveleri ile 2023 yılında elektrik üretim kapasiteleri yaklaşık 510 gigawatt'a (GW) ulaşmıştır. Avrupa, ABD, Brezilya ve özellikle Çin'de yenilenebilir enerji kapasite artış ivmesi yüksek düzeyde meydana gelmiştir. Çin'in güneş enerjisi santralleri tek başına dünya çapındaki yenilenebilir kapasite ilavelerinin dörtte üçünü oluşturmaktadır (IEA, 2023). Şekil 2.3'te dünyada yıllara göre yenilenebilir enerji kurulu gücü ve 2030 yılı net sıfır senaryosu hedefleri verilmektedir.



Şekil 2.3. Kümülatif yenilenebilir elektrik kapasiteleri ve 2030 yılı Net Sıfır Senaryosu. (IEA, 2023)

2023 yılında gerçekleştirilen COP28 2023 Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Konferansında Avrupa Birliği de dahil olmak üzere 130'dan fazla ulusal hükümet,

dünyanın kurulu yenilenebilir enerji kapasitesini 2030 yılına kadar en az 11.000 GW'a çıkarmayı hedef olarak belirlemiştir (IEA, 2023). Enerji kaynaklı karbon emisyonları 2022 yılında 34374,1 Mton'a ulaşmıştır (EI, 2023). Dolayısıyla küresel enerji politikaları enerjinin karbondan arındırılması ve net sıfıra geçiş için odaklanmış durumdadır.

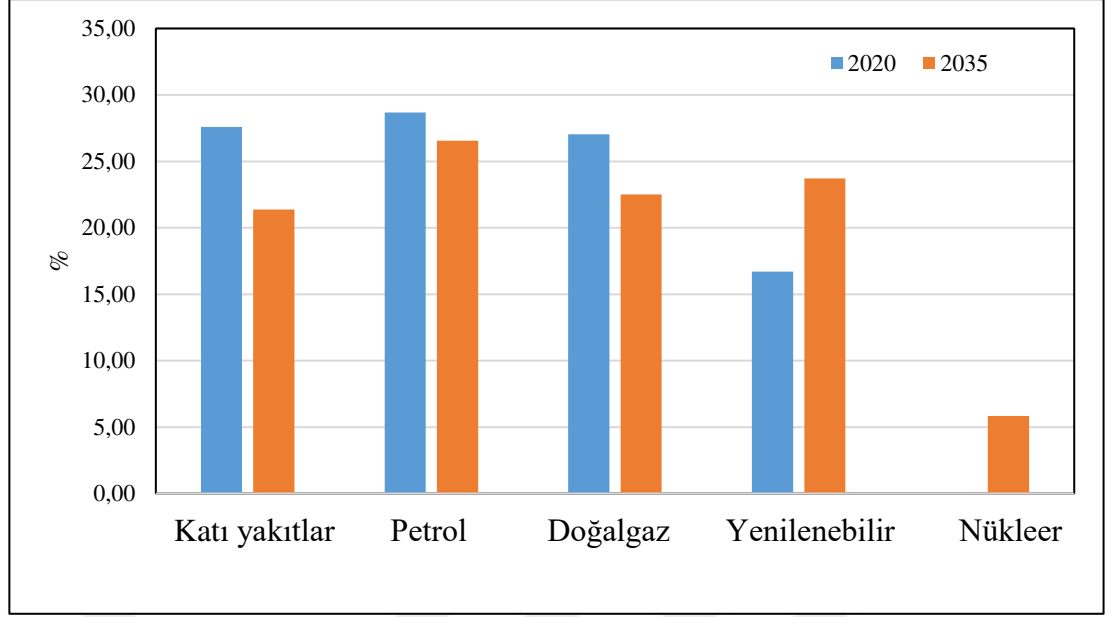
Biyokütle enerji kaynaklarının kullanım oranları artması ve modern tesislerde biyoenerjiye dönüştürülmesi ile biyoyakıtların gelecek yıllarda önemli bir yenilenebilir enerji olacağı öngörülmektedir. Geleneksel biyoyakıtlar yerine katı pelet biyoyakıtlar ve biyometan gibi modern biyokütller ile karbondan arındırılma süreçlerinin desteklenmesi için fayda sağlayacaktır (BP, 2023).

Dünya enerji talebinin 2035'e kadar %35 oranında artması beklenmektedir. Bu artışın Hindistan ve Çin gibi OCED ülkeleri dışında kalan ülkelere kaynaklanacağı beklenmektedir. Kömüre bağlı enerji üretiminin bu ülkelere azalmaya başlayacağı öngörülmektedir. Kömürün; atmosferi kirletici etkisi bulunması ve rezervlerinin giderek azalması, alternatif enerji kaynaklarının önemini artırmaktadır. 2017 yılında enerji üretiminde ilk sıralarda yer alan petrol rezervi 50 yıl, doğal gaz rezervi ise 50,9 yıl daha ihtiyacı karşılayabilecek durumdadır (BP, 2019). Yenilenebilir enerji kaynakları ve doğalgaza dayalı üretimin 2035 yılında 4 kat daha fazla gerçekleşeceği düşünülmektedir (BP, 2017).

2.2. Türkiye'de Genel Enerji Durumu

Türkiye enerji talebinin en fazla arttığı ülkeler arasında yer almaktadır. Son 20 yıllık süreçte elektrik ve doğalgaz talep artışında ülkemiz Çin'den sonra ikinci sırada gelmektedir. Türkiye enerji talebini yaklaşık %74 oranda dış ülkelere sağlamaktadır. Enerji arz güvenliğini artırılması ve yerel kaynakların kullanılması sürdürülebilir kalkınmanın en önemli öğelerindendir. Fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve maliyetlerin artması ve fosil yakıt kaynaklı sera gazı emisyonlarının artması yenilenebilir enerji kaynakları kullanımını artırmaktadır.

Türkiye Ulusal Enerji Planına (2022) göre birincil enerji tüketimi 2020 yılında 147,2 Mtep olarak gerçekleşmiş, 2035 yılına kadar 205,3 Mtep'e ulaşacağı öngörülmektedir. Şekil 2.4'te görüleceği üzere 2020-2035 yılları arasında fosil yakıtların kullanım oranlarının azalması ve yenilenebilir kaynakların ve nükleer enerjinin enerji karışımındaki payının artacağı öngörülmektedir.



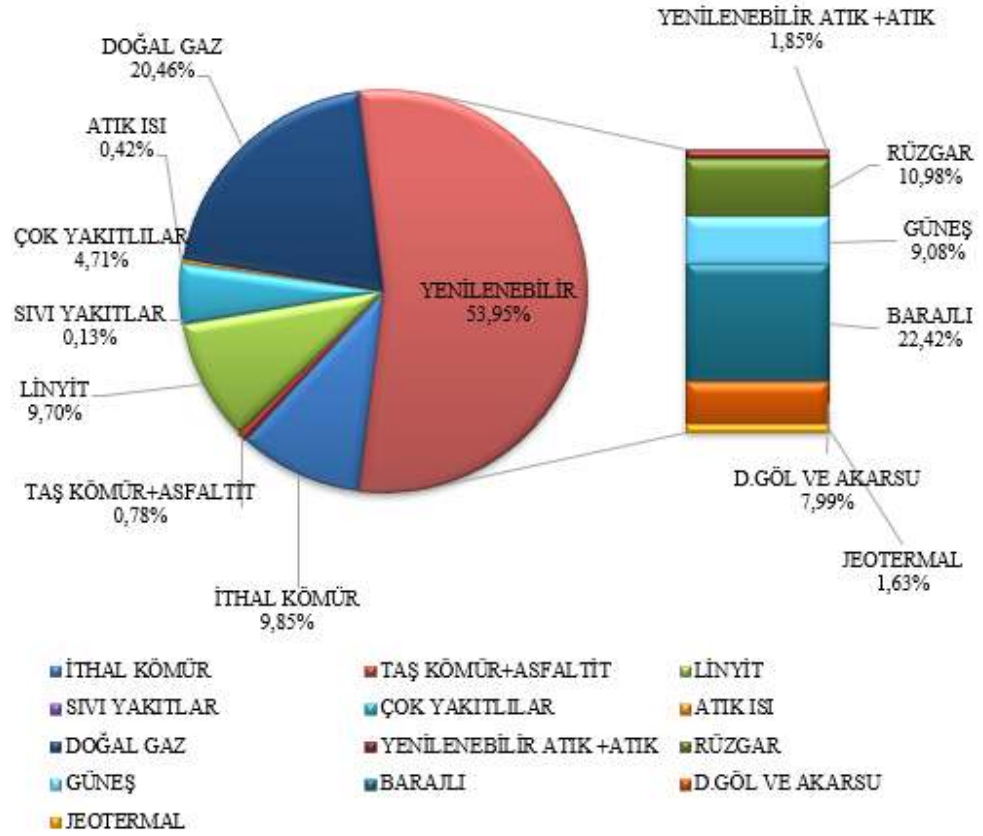
Şekil 2.4. Kaynaklara göre birincil enerji tüketimi 2020 ve 2035 (Türkiye Ulusal Enerji Planı, 2022)

Türkiye ulusal politikalar gereği yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Çizelge 2.1’de ülkemizde yenilenebilir kaynaklı elektrik kurulu güç, biyokütle kaynaklı kurulu güç ve toplam kurulu gücün yıllara göre gelişimi verilmektedir. Türkiye, yenilenebilir enerjide kurulu güç bakımından Avrupa’da 5. ve dünyada 12. sıradadır (DİB, 2024). Türkiye’de kurulu güç 2022 sonu itibarıyla %54 oranında yenilenebilir kaynaklardan oluşmaktadır. 2035 yılına kadar yenilenebilir kaynakların payının %64,7’ye ulaşacağı öngörülmektedir.

Türkiye’de elektrik üretimi 2020 yılında 95,9 GW kurulu güze sahipken 2035 yılında kurulu gücün 189,7 GW’a yükselmesi beklenmektedir. Elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımında doğal gaz ve kömürün payının yüksek olduğu görülmektedir. 2024 yılı Mayıs ayı sonu itibarıyla Türkiye’nin kurulu gücü 110.341 MW’a ulaşmıştır. Şekil 2.5’te 2022 yılında Türkiye’de kurulu gücün kaynaklara göre dağılımı verilmektedir.

Çizelge 2.1. Yenilenebilir kaynaklı elektrik enerjisi üretiminin Türkiye toplam üretimi içindeki payının yıllar itibariyle gelişimi (TEİAŞ, 2024).

Yıl	Yenilenebilir Kurulu Güç (MW)	Biyokütle Kurulu Güç (MW)	Toplam Kurulu Güç (MW)	Yenilenebilir %
2000	11.221,6	10,0	27.264,1	41,2
2001	11.719,3	10,0	28.332,4	41,4
2002	12.291,1	13,8	31.845,8	38,6
2003	12.626,4	13,8	35.587,0	35,5
2004	12.693,1	13,8	36.824,0	34,5
2005	12.955,0	13,8	38.843,5	33,4
2006	13.164,4	19,8	40.564,8	32,5
2007	13.586,6	21,2	40.835,7	33,3
2008	14.260,4	38,2	41.817,2	34,1
2009	15.487,1	65,0	44.761,2	34,6
2010	17.331,3	85,7	49.524,1	35,0
2011	19.084,2	104,2	52.911,1	36,1
2012	22.179,5	147,3	57.059,4	38,9
2013	25.537,5	178,0	64.007,5	39,9
2014	27.945,0	227,0	69.519,8	40,2
2015	31.520,8	277,1	73.146,7	43,1
2016	34.449,6	363,8	78.497,4	43,9
2017	38.751,1	477,4	85.200,0	45,5
2018	42.264,0	621,9	88.550,8	47,7
2019	44.395,3	791,3	91.267,0	48,6
2020	49.202,2	1.105,3	95.890,6	51,3
2021	53.234,1	1.642,7	99.819,6	53,3
2022	56.005,3	1.920,8	103.809,3	54,0



Şekil 2.5. 2022 yılında Türkiye’de kurulu gücün kaynaklara göre dağılımı (TEİAŞ, 2024)

2.3. Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle

Biyokütle, bitki ve hayvanlardan elde edilen yenilenebilir ve fosilleşmemiş organik içerikli maddeleri ifade eder. İçeriğinde oksijen, azot, hidrojen ve karbonun yanı sıra düşük oranlarda ağır ve alkali metaller bulunmaktadır. Biyokütle kaynakları direk yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabileceği gibi farklı yakıtlara dönüştürülerek de enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Biyokütle kaynakları arasında tarımsal ürün atıkları, ormancılık atıklar, enerji bitkileri, algler, hayvansal atıklar, evsel atıklar ve organik madde içerikli sanayi atıkları bulunmaktadır.

Fosil yakıtların kullanımı iklim değişikliği, küresel ısınma, hava kirliliği ve asit yağmuru da dahil olmak üzere çevresel problemlerin ana nedenlerindendir (IPCC, 2016). Dolayısıyla, biyokütlenin yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanımı çevresel sürdürülebilirlik için büyük önem taşımaktadır (Akyürek, 2021). Yenilenebilir Enerji Küresel Durum Raporunda (2019), biyokütlenin, dünyanın enerji arzının %6'sından fazlasına ve yenilenebilir enerjinin %55'ine katkıda bulunan yenilenebilir bir enerji kaynağı olduğunu belirtmiştir.

Biyokütle, fosil yakıtlara alternatif olmasının yanı sıra birçok avantaj barındırmaktadır. Bu avantajlar aşağıdaki verildiği şekilde sıralanabilir (Akyürek, 2022; Akyürek, 2024; Nguea, 2023; Sarkodie vd., 2019; Solarin ve Bello, 2019)

- Biyokütle karbon nötr bir enerji kaynağıdır.
- Biyokütle kaynakları ısı ve elektrik üretiminde, sanayide ve ulaşımda kullanılabilir.
- Biyokütle bol ve her yerde bulunabilen bir hammadde.
- Biyokütleden enerji üretimi diğer yenilenebilir kaynaklara kıyasla düşük yatırım maliyetine sahiptir.
- Biyokütle depolanabilen bir yakıttır dolayısıyla mevsimsel değişimlerden ve ortam koşullarından etkilenmez.
- Biyokütle enerjisi su kalitesinin, biyolojik çeşitliliğin ve toprak verimliliğinin iyileştirilmesine yardımcı olabilir.
- Biyokütleden enerji üretimi, ürün hasadı, işlenmesi ve enerji üretimi alanlarında istihdam yaratarak yerel ekonomilere katkı sağlayabilir.
- Biyokütleden enerji üretimi atık yönetimine katkı sağlar.
- Biyokütle enerjisi iklim değişikliğinin etkilerinin azaltılmasına ve çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlar.

2.4. Biyokütlenin Özellikleri

Biyokütlenin ana bileşenleri karbonhidratlardır; ayrıca bazı biyokütleler yüksek miktarlarda anorganik bileşenler de içermektedir. Bu anorganik kısımlardan elde edilen kül oranı yumuşak odunsu yapılarda %1'den daha azdır; diğer yapılarda ise %15'e kadar değişen oranlarda kül oluşmaktadır. Bitki yapısında bulunan karbonhidrat molekülleri yüksek oranda oksijene sahip olduğundan biyokütlenin kimyasal bileşimi, kömürden oldukça farklıdır. Selüloz, hemiselüloz, lignin, hidrokarbon, yağ, protein, nişasta, basit şeker, su ve kül biyokütlelerin temel bileşenlerini oluşturmaktadır (Sözen vd., 2017).

Biyokütlenin, enerjiye, farklı katı-sıvı-gaz yakıtlara ve yeşil kimyasallara dönüşümü için öncelikle karakterizasyonunun yapılarak (kısmi analiz ve elementel

analiz) özelliklerinin belirlenmesi gerekir. Kısmi analiz ile, yapıdaki nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül oranları belirlenirken; elementel analizde materyal içindeki karbon, hidrojen, azot, sülfür ve oksijen (CHNSO) oranı tespit edilmektedir (Sözen vd., 2017). Kömüre kıyasla biyokütlelerin, uçucu madde oranı ve reaktivitesi yüksek iken; sabit karbon, kül ve nem içerikleri çok daha düşüktür (Akyürek ve Turgut, 2019).

Biyokütlenin dönüşüm proseslerinde bir miktar CO₂ salınımının gerçekleşmesinin yanında, biyokütlenin yetiştirme döngüsü içerisinde fotosentez yolu ile CO₂ ayrışma ve eliminasyon birbirini dengeleyecek düzeye geldiğinden; biyokütlelerin sera gazı emisyonunun nötr özellikte olduğu söylenmektedir (Akyürek ve Turgut, 2019).

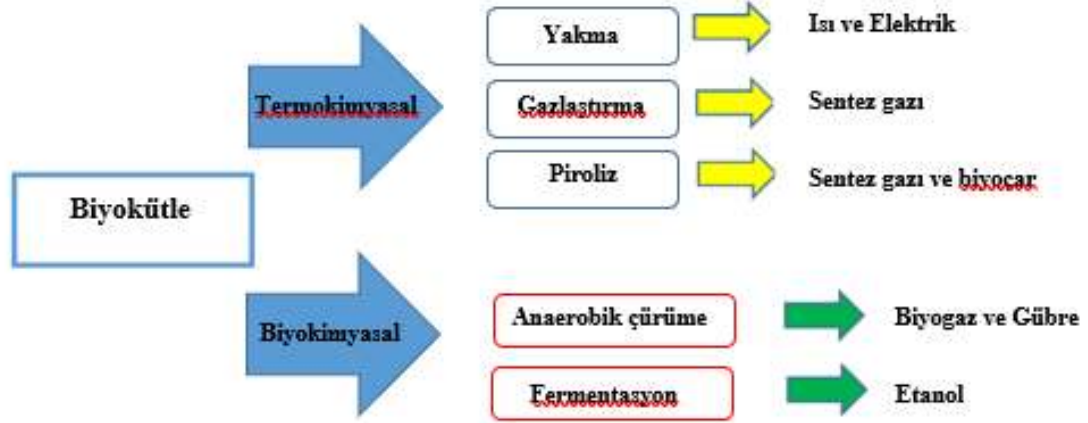
2.5. Biyokütle Enerji Dönüşüm Teknolojileri

Biyokütle, kaynaklarının çok çeşitli olması ve dünyanın her yerinde kolay erişilebilir olması nedeniyle sürdürülebilir ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak gelişmiştir. Sürdürülebilir enerji, yakıt ve kimyasal üretimi için biyokütle kaynakları fosil yakıtlara alternatif büyük potansiyel ihtiva etmektedir. Biyokütlenin en uygun dönüşüm yöntemini belirlemek zorlu bir karardır çünkü farklı ekonomik ve çevresel performansa sahip pek çok dönüşüm yolu bulunmaktadır (Koralkar vd., 2024). Teknolojik gelişmeler biyokütlenin çevreye daha düşük olumsuz etkisi olan yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır.

Birbirinden farklı biyokütle'nin nem, kül ve ısı değerlerinin farklılık göstermesi, biyokütle'nin dönüşüm süreçlerinde işletme problemleri oluşturmaktadır. Biyokütle'nin dönüşüm süreci öncesinde gerçekleştirilen boyut küçültme, kurutma ve yoğunlaştırma gibi fiziksel işlemlerin, termokimyasal veya biyokimyasal süreçler öncesinde gerçekleştirilmesi biyokütlenin emre amadeliğini artırmaktadır.

Termo-kimyasal yöntemlerle biyokütlenin enerji kazanımını artırmak için hammaddenin kurutulması gerekebilmektedir. Kurutma süreci açık havada ortamında güneş aracılığıyla düşük maliyetlerle yapılabildiği gibi; endüstriyel kurutma yöntemleriyle (sprey kurutucular, konveksiyon fırınlar, vb.) kısa sürede, etkin şekilde de gerçekleştirilmektedir. Biyokütle'nin katı yakıt olarak kullanılması için boyut küçültme ve yoğunluk artırma amaçlı pelet ve briket oluşturulma işlemleri sıklıkla ihtiyaç duyulan bir yöntemlerdir. Bu işlemler yakıtın depo hacmini azaltmak ve taşıma maliyetlerini düşürmek gibi faydalar sağlamaktadır (Yılmazer, 2012).

Biyokütleden enerji dönüşüm süreçleri biyokimyasal ve termo-kimyasal olarak iki ana gruba ayrılır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Biyokütle enerji dönüşüm süreçleri (Akyürek ve Coşkun, 2022)

2.5.1. Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri

Oksijensiz ortamda ve mikroorganizmalar yardımıyla biyokütleden ürün ve yan ürünler elde edilmesi anaerobik parçalanmadır. Gelişmiş ya da gelişmekte olan ülkelerde tarımsal ya da hayvansal atıklar yıllardır ısı kaynağı olarak kullanılmaktadır. Gelişmiş ülkeler ise biyogaz tesislerinde hayvansal, bitkisel vb. atıkları fermente ederek metan gazı oluşturmaktadır. Biyogaz organik atıkların fermentasyonlarıyla oluşur ve %60-70 oranında metan, %30 oranı civarı karbondioksit, hidrojen ve hidrojen sülfür benzeri yanıcı gazlardan oluşur (Akyürek, 2019).

2.5.2. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri

Termokimyasal dönüşüm süreçlerinde enerji üretimi amaçlı biyokütlenin yakılması, bilinen en dönüşüm yöntemidir. Gelişen yakma proseslerinde, biyokütlenin ısı ve elektrik üretiminde kullanılması yakma/insinerasyon yönteminden yararlanılmaktadır. Küçük ölçekli odun sobaları, düşük emisyon değerleriyle yüksek ısı verim sağlamak için ısı amaçlı geliştirilirken, orta-büyük ölçekli yakma fırınlarında verimli bir yanma için ısı geri kazanımı söz konusudur. Modern yakma sistemleri ise odun gibi katı biyokütlelerin yanı sıra şehir atıkları gibi kompleks biyokütlelerin de yakılabileceği şekilde geliştirilmiştir (Yılmaz, 2012).

Doğrudan yakma sistemlerinde katı yakıtlar ısı üretimi veya buhar üretimi için kullanılmaktadır. İki aşamalı olan bu sistemlerde ilk aşama kurutma ve kısmi gazlaştırma, ikinci aşama ise yanmanın tamamlanmasıdır.

Biyokütle kömüre oranla düşük kükürt ve azot içermektedir. Karbon nötr yakıtlar olmasından ötürü düşük CO₂ emisyonuna sebep olurlar. Birlikte yakma yöntemi ile fosil yakıtların yüksek orandaki kükürt ve karbon içeriklerinin dengelenmesi sağlanır. Dolayısıyla biyokütlenin/atıkların fosil yakıtlarla birlikte yakılması, işletmenin tüm yıl boyunca aralıksız çalışmasına ve enerjinin daha ekonomik olarak üretimine olanak sağlamaktadır.

Gazlaştırma orijinal biyokütleden daha temiz bir yakıt ve çok yönlü kullanılabilen bir gaz üretilmesini sağlar. Gazlaştırma biyokütlenin 800–1000°C aralığında gerçekleşen kısmi oksidasyonu ile yanabilir bir gaz karışımına dönüştürülmesi işlemidir. Gazlaştırma süreci sonunda yüksek oranda CO ve H₂ elde edilirken, bir miktar CO₂, metan içeren ağır hidrokarbonlar ve su buharı da elde edilir. Hava, oksijen ve buhar gazlaştırma reaksiyonlarında gazlaştırıcı ajan olarak kullanılmaktadır. Operasyonel parametreler ve biyokütlenin nem içeriği, gazlaştırıcı madde, eşdeğerlik oranı, gazlaştırıcı sıcaklığı, parçacık boyutu ve biyokütlenin şekli gazlaştırma sürecinin verimliliği üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir (Akyürek ve Güngör, 2021).

Piroliz, karbon içerikli malzemelerin oksijensiz atmosferde termal bozunumunu ifade eder. Piroliz süreci sonunda biyo-yag, sentez gazı ve katı ürün biyoçar üretilir. Piroliz ürünlerinin kalitesi, miktarı ve özellikleri esas olarak biyokütle özelliklerine (partikül boyutu, nem içeriği, uçucu madde içeriği vb.) ve proses koşullarına (ısıtma hızı, proses sıcaklığı, kalış süresi, inert gaz akış hızı vb.) bağlıdır (Akyürek, 2021).

2.6. Biyokütlenin Yanması Sırasında Oluşan Problemler

Enerji kaynağı olarak kullanılacak biyokütlelerin yapısal farklılık göstermesi yanma sürecinde ısı, kütle ve gaz oranlarında değişikliklere neden olmaktadır (Koziniski ve Saade, 1998). Enerji üretimi amaçlı yakılan biyokütlenin kimyasal içeriği ve boyutu yanma esnasında açığa çıkan enerji, partiküler madde ve gaz salınımının çeşitliliğini etkilemektedir. Katı yakıtların enerji ve emisyon özellikleri incelendiği yapılna çalışmalarda farklı sonuçların elde edildiği gözlemlenmiştir. Kullanılan deney yöntemi, işletme koşulları, veri analizi gibi etkenlerin yanında her çalışmada kullanılan hammaddenin kimyasal içeriği de bu farklılıkların oluşmasına neden olabilmektedir.

Biyokütlelerin yanma sürecinde sıcaklığın 150°C'den düşük olduğu ilk fazda hammaddenin nem dönüşümü, 150-450 °C arası CO ve CH₄ vb. hafif hidrokarbonların salınımı, üçüncü faz olan 450-680 °C arasında kimyasal bağlı CO₂ ve H₂O oluşumu gerçekleşmektedir. Bu fazın yüksek sıcaklıklarında ise biyokütleden oluşan gazlarda çok az bulunan benzen ve katranın oluşumu görülebilmektedir. 680-1000 °C arası karbon oksitleri, katranlar ve ağır hidrokarbonlar fluoren, fenantren, flüoranten ve benzo(a)piren vb. gazlar bulunabilmektedir (Kozinski ve Zheng, 1998).

Lignoselülozik biyokütlenin termal bozunması ısı ve kütle transferi işlemleri ile birlikte kompleks kimyasal tepkimeler ile gerçekleşir. Yanma olayı C, H, N ve S bileşenli gazların yanında yanmasını tamamlanmamış birçok uçucu organik bileşiklerin oluşumunu içerir (Stanmore, 2004).

Yanma, biyokütlenin enerji dönüşümü için konvansiyonel ve ekonomik bir termal yöntemdir. Biyokütle kaynaklarının ısı ve elektrik üretiminde etkin bir şekilde kullanılması için en uygun yöntemlerden biri bu yakıtların standart pelet yakıtlarına dönüştürülmesidir (Başer ve Aceroğlu, 2014). Yenilenebilir bir yakıt olarak biyokütle, küçük ölçekli yakma sistemlerinde pelet şeklinde yaygın bir termal enerji üretimi kaynağı haline gelmiştir. Özellikle odunsu biyokütle peletleri yüksek ısı değeri, düşük kül içeriği, homojen yapısı ve yüksek yanma verimi ve genellikle EN ISO 17225-2 (Katı biyoyakıtlar- Yakıt özellikleri ve sınıfları - Bölüm 2: Sınıflandırılmış ahşap peletler) standardını karşılaması nedeniyle küçük ölçekli (< 100 kW) yakma sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Gollmer vd., 2019). Endüstriyel hammadde olarak kullanılan odunsu atıkların yakma sistemlerinde kullanımı hammadde ihtiyacını artırmakta ve dolayısıyla yüksek potansiyelleri ve yaygın bulunabilirlikleri nedeniyle, orman atıkları dışında tarımsal ürünlerin de yakma sistemlerinde kullanılması gereğini ortaya koymaktadır (Dragutinovic, vd., 2019). Özellikle saman sapından üretilen peletlerin odun peleti yakma sistemlerinde alternatif yakıt olarak tek başına veya birlikte yakılması ile ilgili deneysel çalışmalar yapılmış ve atıklar arasındaki yapısal farklılıklardan dolayı tarımsal atıkların yakılmasının antropojenik PM emisyonunda artışa sebep olduğunu belirtilmiştir (Höfer ve Kaltschmitt, 2019).

Yüksek miktarda alkali metal, potasyum, kükürt, azot, silika, klor ve diğer elementler içeren düşük erime sıcaklığına sahip kül yapısı sebebiyle katı biyokütlenin yanması yakma sistemlerinde cürufişma gibi işletme problemlerine ve yüksek miktarda PM emisyonuna yol açmakta ve biyokütlenin ticari ölçekte kullanımını sınırlandırmaktadır (Nosek vd., 2020). Partiküler madde yakıcı içerisinde sıcaklığın

artması ile gaz fazına geçen kül elementlerinin, gaz fazındaki kimyasal reaksiyonları sonucu meydana gelmektedir.

Organik partiküler madde emisyonları optimum koşullarda işletilen büyük yakma tesislerinde tam oksidasyon sebebiyle görülme de inorganik partiküler madde emisyonları belli seviyelerde kaçınılmaz hale gelmektedir (Oberberger vd., 2007). Küçük ölçekli sistemlerde biyokütlenin yanması ise önemli miktarda partikül madde emisyonuna sebep olmaktadır (Garcia-Maraver vd., 2014). Ultra ince partiküler madde (PM_{0.1-2.5}) emisyonları patojenler için bir taşıma vektörü olarak hareket edebildiklerinden atmosferik hava kirliliğinin etkisi ile insan sağlığı için tehdit unsuru oluşturmaktadır.

Son yıllarda biyokütleyi hammadde olarak kullanan yakma sistemlerindeki işletme problemlerinin önlenmesi için önerilen yöntemler arasında: yakıt karışımlarının oluşturulması (Zeng vd., 2016), biyokütlenin yıkama ön işleminden geçirilmesi ve ilave katkı maddeleri kullanılması gelmektedir (Matúš, vd. 2018). Bu yaklaşımlar arasında yakıt karışımında katkı maddelerinin kullanılması külün yapısını değiştirerek kül erime sıcaklığının artıran ve inorganik kökenli partiküler maddelerin (PM) salınımının azaltılmasına sebep olan ve sera gazı emisyonlarının kontrolünü sağlayan en faydalı yöntemlerden birisi olarak değerlendirilmektedir (Gollmer, vd., 2019).

2.7. Literatür Araştırması

Tavuk gübresi, toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirerek toprağın ıslahı ve iyileştirilmesi açısından önemli bir potansiyele sahiptir bir hammaddedir. Tavuk üretim tesislerin kullanılan antibiyotik vb. kimyasallar ve tavuk gübresinin yüksek oranda azot içermesi bu kullanım alanını kısıtlayan başlıca nedenlerdir. Yüksek azot içeriğine rağmen, tavuk gübrenin bekletilmesi, kurutulması veya kompostlama gibi işlemler hızlı gübredeki azot oranının azalmasına yardımcı olmaktadır. Tavuk gübresi ayrıca toprağın organik karbon içeriğini, toprağın gözenekliliğini ve mikrobiyal aktivitesini artırmaktadır.

Tavuk gübresini bertaraf etmenin bir alternatifi, biyokütleyi farklı enerji kaynaklarına dönüştürmek için biyoenerji teknolojilerinin kullanılmasıdır. Biyakütle kaynakları güç, ısı, birleşik ısı ve güç ve sıvı biyoyakıtlar dahil olmak üzere farklı enerji türlerine dönüştürülerek faydalı ürüne dönüştürülebilmektedir. Bu tez çalışmasında yapıldığı gibi tavuk gübresinin odun talaşı ile birlikte yakılması hem azot miktarını azaltmaya hem de daha verimli bir biyo yakıtı dönüştürmeye yardımcı olacaktır.

Dias vd. (2009), yaptıkları çalışmada, tavuk gübresini okaliptüs, kahve çekirdeği kabuğu ve odun talaşının yavaş pirolizi ile elde edilen biyokömür ile ayrı ayrı karıştırarak kompostlaştırmış ve bu kompostlaştırma işleminden sonra tavuk gübresinin organik madde ve azot korumasını incelemişlerdir. Kompost içeriğin %70'i oranında organik madde bozulmasına uğradığını ve biochar ilavesi ile azot kaybının azaldığını belirlemişlerdir. Azot kaybının azaltılmasında ağaç talaşı uygulamasının en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Yapılan çalışmada tavuk gübresinin ağaç talaşıyla karışımından azot miktarı çoğunlukla giderilip daha verimli bir yakıtla dönüştürüldüğü ortaya çıkmaktadır.

Moore (2016) çalışmasında tavuk gübresinin toprak düzenleyici olarak kullanılmasına ilişkin amonyağın buharlaşmasını ve fosfor akışını azaltmada etkili malzeme elde etmek için alum çamuru, boksit cevheri, sülfürik asit, sıvı şap ve su karışımları kullanılarak on altı değişik karışım oluşturmuştur. En umut verici yöntem olarak alum çamuru, boksit ve sülfürik asit karışımı bulunmuştur. Bu değişikliklerin ekonomik etkisinin büyük olacağı ve amonyak emisyonunu ve fosfor akışını azaltmada etkili olacağı belirtilmiştir.

Obernberger vd. (1997) çalışmasında farklı yanma teknolojileriyle donatılmış ve çeşitli biyokütle yakıtları (odun talaşı, ağaç kabuğu, saman ve tahıllar) kullanan çeşitli biyokütle yakma tesislerinde kapsamlı testler gerçekleştirmiştir. Denemeler en az ikişer günlük gözlem ile yapılmış ve çeşitli numune örnekleri alınmıştır. İnorganik elementler için malzeme dengelerinin sonuçları, biyokütle küllerindeki çevreyle ilgili ağır metallerin (özellikle Cd ve Zn) konsantrasyonlarının çökeltme sıcaklığı ve parçacık boyutunun azalmasıyla arttığını göstermiştir. Bu etkinin kullanılan biyoyakıttan bağımsız olduğu belirlenmiştir. Sürdürülebilir kül kullanımı için önemli bir gerekliliğin, yeni fırın teknolojileri için farklı uçucu kül fraksiyonları arasında ayırım yapan ve uçucu kül çökeltme sıcaklığının dikkate alındığı, fraksiyonlara ayrılmış bir ağır metal ayırımı olduğu belirtilmiştir. Araştırmalar ayrıca saman ve tahılların yanı sıra bunların küllerinin de odunsu biyoyakıtlara ve odun küllerine göre önemli ölçüde daha düşük miktarda ağır metal içerdiğini göstermiştir. Çevreyle ilgili ağır metaller için belirtilen prensipler aynı zamanda K, Na, Cl ve S için de geçerli olduğu belirtilmiştir. Bu elementlerin hem filtre uçucu külünde hem de kazan uçucu külünde yüksek konsantrasyonları, reaksiyonlar için büyük önem taşımaktadır: Baca gazının, kirlenme ve korozyonu destekleyebilen veya başlatabilen kimyasal reaksiyonlar, faz geçişleri ve çökeltme süreçlerinin eşlik ettiği önemli bir sıcaklık değişimine maruz kaldığı kazan bölümünde meydana gelebilmektedir.

Bu etkilerin, saman ve tahıllar gibi alkali metaller ve Cl bakımından zengin biyoyakıtlar için özellikle önemli olduğu vurgulanmıştır.

Katsaros vd. (2021) çalışmasında sabit yataklı yakıcıda üç farklı biyokütle yakıtının (kanatlı atığı, kümes talaşı ve odun atığından oluşan peletlerin yakma performansları belirlenmiştir. Yakıtların termal bozunma davranışları, azotun gaz fazındaki dönüşümü, külü oluşturan elementlerin davranışı ve aerosol emisyonları araştırılmıştır. Azot emisyonunun buharlaşma aşamasında üretildiği gözlemlenmiştir. Odun numunelerinin yakılması sırasında Hidrojen siyanür (HCN) bileşiğinin baskın olduğu, kanatlı atığının ve kanatlı atığı ile odun atığı karışımının yakılmasında amonyak konsantrasyonunun yoğun olduğu bulunmuştur. Kül oluşturan elementlere ilişkin olarak, potasyum (K) ve sodyumun (Na) salınım oranları sırasıyla %15–50 ve %20–37 arasında değişirken kükürtün (S) salınım oranı %54-92 olarak gerçekleşmiştir. Klor (Cl) tüm yakıtlar için %85'in üzerinde bir salınım oranı ile uçucu yapısını ortaya koymuştur. Maksimum aerosol emisyon potansiyeli, kül oluşturan elementlerin hesaplanmasına dayalı olarak tahmin edilmiştir. Özellikle kanatlı atığı yanması sırasında 2806 mg/Nm³. aerosol emisyonu ölçülmüştür. Operasyonel zorluklar barındırsa da kümes atıklarının yakma yöntemi ile tek başına veya odun atıkları ile birlikte yakılması atık hacminin ve fosil yakıtlara bağımlılığının azaltılması açılarından avantajlı olarak değerlendirilmiştir.

Huelsmann vd. (2019) çalışmasında ağırlıkça %0, 0,5 ve 1 kaolin ile karıştırılmış odun peletlerinin yanması sırasında partikül madde oluşumuna katkı maddesinin etkisini iki farklı küçük ölçekli yakma sisteminde (8,6 kW ve 12 kW) karşılaştırmıştır. Eklenen katkı maddesi miktarının etkisi üzerinde durulmuştur. Ağırlıkça %0,5 oranında kaolin katkı maddesi kullanılması her iki sistemde de partiküler madde emisyonlarını %46-48 oranında düşürücü etki göstermiştir. Ağırlıkça %0,5 oranında kaolin katkı maddesi kullanılması ise farklı sonuçlar elde edilmiştir. 12 kW'lık sistemde %69 oranında CO emisyonu düşüşü görülürken, 8 kW'lık sistemde bu azalma %5 oranında tayin edilmiştir. Bunun nedeni olarak ağırlıkça %1 kaolin ile karıştırılması ile pelet yakıtın kül miktarı yaklaşık iki katına çıkmıştır. Katkı maddesi nedeniyle kül içeriğinde değişim oluşmaktadır ve bunun yakma ünitesinin kapasitesine bağlı olarak yanma üzerinde olumsuz bir etkisi olabilir. Sonuç olarak yakıcının kül giderme kapasitesi aşılmış olduğu değerlendirilmiştir.

Wang vd. (2020) çalışmasında pirinç samanını yanma ve oksî-yakıt yanma koşullarında termal bozunmasını termogravimetrik analiz yöntemi ile incelemiştir. Fosfor bazlı bir katkı maddesi kullanılarak (NH₄H₂PO₄). Katkı maddesi ilavesinden sonra

yüksek erime noktalı potasyum bileşikleri elde edilmiş ve 900°C'de potasyum sabitleme oranları 3,35 kat arttırılmıştır. Yanma ve oksiyakıt yanma koşullarında TG/DTG sonuçları entegre yanmanın olduğunu göstermiştir. Katkı maddesinin yanma indeksinde (S) azalmaya sebep olduğu bulunmuştur ve yanmaya düşük oranda negatif etkisi olduğu belirtilmiştir.

Höfer vd. (2021) çalışmasında kayın ağacı odunu ve arpa samanı (%20) karışımlarının yanmasında ağırlıkça %5 oranında kaolin ve CaHPO_4 katkı maddesi eklenmesinin PM ve CO emisyonlarına etkisini araştırmıştır. Küçük ölçekli bir yakma tesisinde (8 kW) deneyler yürütülmüştür. Çalışma sonuçları, her iki katkı maddesinin de CO ve toplam PM emisyonları açısından önemli azalma etkileri göstermiştir. Saf odun numunesinin toplam PM emisyonları kaolin katkısıyla yaklaşık %60 oranında azaltılmıştır. Odun ve saman karışımları için CaHPO_4 katkı maddesinin eklenmesi %50 oranında PM emisyonunu azaltma etkisi göstermiştir. Kaolin katkı maddesi tüm numunelerde CO emisyonlarında %50'den fazla önemli bir azalma sağlanmıştır. Biyokütlenin içerdiği K, katkı maddesinin reaksiyon verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Kaolin katkı maddesi termodinamik olarak çoğunlukla odunda bulunan K-bileşiği KOH ile tercihen reaksiyona girerken, otsu biyokütle tercihen CaHPO_4 katkı maddesiyle reaksiyona girer. Böylece biyokütlerde bulunan K türü, K miktarı ve katkı maddesinin yanı sıra katkı maddesinin etkinliği üzerinde büyük etkisi vardır. Çalışma, kaolinin odun yakıtları için kullanılabileceğini ancak saman yakıtlarına katkı olarak CaHPO_4 'ün tercih edilebileceğini göstermiştir.

Mörtenkötter vd. (2024) çalışmasında akışkan yataklı, ızgaralı ateşlemeli ve süspansiyonlu yanma sistemlerinde potasyum salınımının azaltılmasında kaolin katkı maddesinin etkisini incelemiştir. Altenstadt ve Avedøre enerji santralleri ile Avrupa'daki belediyeye ait bir katı atık yakma tesislerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Alkali salınımının ısıtma hızı, parçacık boyutu, kalış süresi ve atmosfer gibi çeşitli etkileyici faktörlere bağlı olması nedeniyle laboratuvar salınım verilerinin gerçek enerji santrallerine aktarılması zordur. Katkı maddelerinin potasyum salınımını azaltma potansiyeli miscanthus'a, torrefikasyon odunu, ve kayın ağacı hammadde olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, akışkan yataklı sistemlerin tipik sıcaklıklarında gaz fazına neredeyse hiç potasyum salınmadığını göstermektedir. Katkı maddeleri akışkan yataklı yakıcılarda esas olarak kül stabilitesini arttırmak için kullanılır. Potasyum salınımının çoğu, ızgaralı yakma sistemlerinin tipik sıcaklık aralığı olan 1000°C ile 1400 °C arasında meydana gelmiştir. Bu sonuç, ızgaralı yakıcı sıcaklığının azaltılmasının

potasyum salınımını büyük ölçüde azaltabileceğini göstermektedir. Yakıta bağlı olarak potasyum salınımı yaklaşık 300°C'lik bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Sıcaklığın azaltılması, gaz fazına salınan potasyum miktarını önemli ölçüde azaltabilir. Bu özellikle ızgaralı yakma sistemleri için geçerlidir. Sıcaklığın azaltılmasının verim üzerindeki olumsuz etkisi nedeniyle, potasyumun yakalanması için katkı maddelerinin kullanılması gibi diğer önlemler tercih edilmektedir. Süspansiyon ateşlemeli yanma sistemlerindeki sıcaklıklarda, potasyumun neredeyse tamamı gaz fazına salınmış ve katkı maddeleri bu sıcaklıklarda salınımı azaltamamıştır. Katkı maddeleri ile miscanthus ve torrefikasyon görmüş ahşabın potasyum salınımının değiştirebilir olduğu, ancak kayın ağacıyla karıştırıldığında olumlu etki göstermediği belirtilmiştir.



3. MATERYEL VE METOT

Bu çalışmada hayvansal atıklardan tavuk gübresi (TG) ve orman atıklardan çam odunu talaşının (ÇT) birlikte yakılması sırasında yakıt karışımına eklenen katkı maddelerinin yanma performansına, gaz ve partiküler madde emisyonlarına etkisi araştırılmıştır. Öncelikle belirtilen yakıt karışımına uygun katkı maddesi 7 farklı kimyasal katkı maddesi arasından termogravimetrik analize dayanan bir hızlı tarama metodu kullanılarak tespit edilmiş ve seçilen katkı maddesi miktarının biyo-yakıtın piroliz, yanma ve oksijen-yanma performanslarına etkisi incelenmiştir.

3.1. Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup referans madde olarak (SiO_2 , Sigma Aldrich, ~99 %, CAS No: 14808-60-7), katkı maddesi olarak (CaHPO_4 , Sigma Aldrich, 98-105 %, CAS No: 7757-93-9), (MgCO_3 , Sigma Aldrich, CAS No: 12125-28-9), Mangan (II) Karbonat (MnCO_3 , Fluorochem, $\geq 99.9\%$, CAS No: 598-62-9), (MgPO_4 , Sigma Aldrich, $\geq 98\%$ CAS No: 53408-95-0), Kaolin (Sigma Aldrich CAS No: 1332-58-7), Kalsiyum oksit (CaO , Tekkim Kimya, $\geq 97\%$, CAS No: 1305-78-8), Çinko (Zn, Sigma Aldrich, CAS No: 7440-66-6) kullanılmıştır.

3.2. Hammaddeler

Bu çalışmada hammadde olarak tavuk gübresi (TG) ve çam odunu talaşı (ÇT) kullanılmıştır. Tavuk gübresi Burdur İli Ağlasun İlçesi Yeşilbaş Köyü'nde bulunan Koç Aile Çiftliğinden temin edilmiştir. Çam odunu talaşı ise Pakçam Kereste firmasından satın alınmıştır. Hammadde görselleri, Şekil 3.1'de verilmektedir. Temin edilen hammaddeler, deneyler öncesinde öğütülerek 0.5-1 mm boyutuna indirgenmiştir. Deneylerde, ağırlıkça %50 oranında tavuk gübresi ve %50 oranında çam odunu talaşından oluşan biyo-yakıt karışımı referans yakıt olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Hammaddeler; (a) Tavuk gübresi (TG); (b) Çam odunu talaşı (ÇT)

3.3. Hammadde Analizleri

Deneyler öncesinde biyokütlelerin; yapısal bileşenleri ve termal kararlılığının belirlenmesi için biyokütlelerin kısmi analizleri ve ısı değeri ölçümleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (AKÜ-TUAM) gerçekleştirilmiştir. Biyokütlelerin majör elementleri (C, H, S, N) ODTÜ Merkezi Laboratuvar'ında LECO CHNS-932 elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

3.4. Hızlı Tarama Metodu

Yakıt karışımının işletme problemlerine yol açmadan, yüksek performans ve düşük gaz emisyonları ve düşük partiküler madde emisyonu ile yakılması için kullanılacak uygun katkı maddesi Höfer ve Kaltschmitt (2019) tarafından geliştirilen hızlı tarama metodu kullanılarak belirlenmiştir.

Bu metot termogravimetrik analize (TGA) dayanan bir tanımlama yöntemi kullanılmaktadır. Biyokütlenin yanması işleminde yakıta katkı maddesi eklenmesi numunenin kül içeriğini arttırmaktadır. Bu nedenle biyo-yakıt numunesi bir katkı maddesiyle karıştırılarak yakıldığında teorik olarak katkısız yakılan biyo-yakıta göre daha düşük kütle kaybı göstermektedir. Termogravimetrik analiz sırasında bu etkiyi ortadan kaldırmak için referans bir biyokütle numunesi oluşturmak gereklidir. Bu amaçla, inert yapıya ve seyreltme etkisine sahip olan Silisyum dioksit (SiO_2) referans katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Silisyum dioksitin 1000°C 'ye kadar biyokütlenin yakılması sırasında herhangi bir kimyasal tepkimeye girmediği Höfer ve Kaltschmitt'in (2019) çalışmasında ayrıca ispatlanmıştır.

Deneyler için 2 ayrı grup numune hazırlanmıştır. Eşit oranda karıştırılmış TG ve ÇT'dan elde edilen biyo-yakıtlar ağırlıkça %2 oranında katkı maddeleri Deneyler için 2 ayrı grup numune hazırlanmıştır. Eşit oranda karıştırılmış TG ve ÇT'dan elde edilen biyo-

yakıtlar ağırlıkça %2 oranında katkı maddeleri (CaHPO_4), (MgCO_3), Mangan (II) Karbonat (MnCO_3), (MgPO_4), (CaO) ve (Zn) eklenerek etüvde 24 saat boyunca 105°C 'de kurutulmuştur (Şekil 2) eklenerek etüvde 24 saat boyunca 105°C 'de kurutulmuştur (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Etüvde kurutulan farklı katkı maddeleri eklenmiş biyo-yakıt karışımları

Daha sonra biyoyakıt karışımları EN 14775 standardı uyarınca kül fırınında (PROTHERM PC442T) (Şekil 3.3) $5^\circ\text{C}/\text{dak}$. ısıtma hızıyla 250°C 'ye ısıtılmış bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra, $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızıyla 550°C 'ye çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta 3 saat bekletilerek biyo-yakıt külleri elde edilmiştir.

İlk grup numunelerden elde edilen küller hızlı tarama metodu uyarınca, Yıldız Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında (BİTUAM), 40 ml/dak oksijen akışı ortamında $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında $25-1000^\circ\text{C}$ aralığında termogravimetrik analize (PerkinElmer, Diamond TG/DTA – Seiko Instruments SII, Exstar 6300 TG/DTA) (Şekil 3.4) tabi tutulmuştur. Farklı katkı maddelerinin oksijen ortamında meydana gelen termogravimetrik analizi sonucu meydana gelen kütle kayıpları ölçülmüştür.



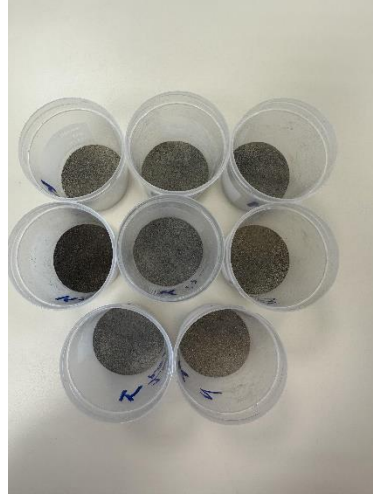
Şekil 3.3. Kül fırını (PROTHERM PC442T)



Şekil 3.4. PerkinElmer Diamond TG/DTA Sistemi

3.5. Kül Analizleri

İkinci grupta, katkı maddesi eklenmiş biyo-yakıt numuneleri kül fırınında 10°C/dak ısıtma hızıyla 950°C'ye ısıtılmış, 30 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiş ve sıcaklık 1000°C'ye artırılarak 6 saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir. İkinci grup numuneler detaylı kül analizi için kullanılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Farklı katkı malzemeleri ile hazırlanmış küller

3.5.1. X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi

Ankara Üniversitesi Yer Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezinde X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi sisteminde küllerin içeriğindeki majör oksitler ve iz elementler tayin edilmiştir.

3.5.2. X-Işını Toz Difraktometresi (XRD)

Kül numunelerinin kristal yapısı analizi Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (BİLTEKMER) bulunan BRUKER AXS D8 ADVANCE MODEL X-Işını Toz Difraktometresi (XRD) cihazı ile incelenmiştir.

3.5.3. Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımı spektrometresi (SEM-EDX/EDS analizi

Üretilen biyo-yakıt küllerinin yüzey morfolojisi Ankara Üniversitesin’de Taramalı Elektron Mikroskobu (QUANTA 400F Field Emission SEM) ile incelenmiştir. Biyo-yakıt yüzeyindeki elektron dağılımı ve elementel kompozisyonu Enerji Dağılımlı X-ray Spektrometresi (EDX/EDS) kullanılarak analiz edilmiştir.

3.6. Biyo-yakıt karışımının pirolizi, yakılması, oksî-yakıt yanma koşullarında yakılması

3.6.1. Biyo-yakıtın pirolizi

Biyo-yakıt karışımının farklı oranlarda katkı maddesi eklenerek azot ortamında pirolizi Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (BİLTEKMER) bulunan Seiko SII TG/DTA 7200 TGA-DTA sisteminde yürütülmüştür.

3.6.2. Biyo-yakıtın yanması

Biyo-yakıt karışımının farklı oranlarda katkı maddesi eklenerek kuru hava ortamında (hacimce %21 O₂, %79 N₂) yakılması Yıldız Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında (BİTUAM) bulunan termogravimetrik termal analiz bağlantılı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi Sisteminde (TG-FTIR) (TG/DTA: Seiko – Exstar 6000 – FTIR: Perkin Elmer Spectrum 100) (Şekil 3.6) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. TG-FTIR cihazı

3.6.3. Biyo-yakıtın oksî-yakıt yakma koşullarında yakılması

Biyo-yakıt karışımının farklı oranlarda katkı maddesi eklenerek oksî-yakıt yakma koşullarında (hacimce %21 O₂, %79 CO₂) yakılması Yıldız Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında (BİTUAM) bulunan termogravimetrik termal analiz bağlantılı Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi Sisteminde (TG-FTIR) (TG/DTA: Seiko – Exstar 6000 – FTIR: Perkin Elmer Spectrum 100) (Şekil 3.4) gerçekleştirilmiştir. TG-FTIR bağlantısı kullanılarak TGA analizi esnasında oluşan gazların analizi ile ileri düzeyde malzeme karakterizasyonu 4000-400 cm⁻¹ dalga numarası aralığında gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmada tavuk gübresi ve çam odunu talaşından üretilen biyo-yakıtın daha düşük gaz ve partiküler madde emisyonu ile işletme problemlerinin azaltılmasına yönelik uygun katkı maddelerinin belirlenmesi amacı ile hızlı tarama metodu uygulanmış, belirlenen katkı maddelerinin eklenmesi ile üretilen katkı maddeli biyoyakıtın piroliz, yanma ve oksijen-yakıt yanma koşullarında termo-kimyasal bozunma performansları etkisi TGA/FTIR analizi ile incelenmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde hızlı tarama metodu ile yakıt karışımına uygun katkı maddesi belirlenmiştir. Katkı maddesi seçimi için ağırlıkça eşit oranlarda karıştırılan biyo-yakıt ağırlıkça %2 oranında 7 farklı katkı madde eklenmiş (CaHPO_4 , MgCO_3 , MnCO_3 , MgPO_4 , Kaolin, CaO , Zn) 550°C 'de kül fırınında biyo-yakıt külleri oluşturulmuştur. Küllerin oksijen ortamında gerçekleştirilen TGA-DTA analizi sonucu farklı katkı maddelerinin meydana getirdiği kütle kaybı verileri kullanılarak yakıt karışımına uygun katkı maddesi belirlenmiştir.

İkinci bölümde ise eklenen katkı maddelerinden en uygun sonuç alınan iki tanesi seçilerek katkı maddelerinin biyo-yakıtın termal bozunmasına etkisi TGA-FTIR analizi ile incelenmiştir. Ayrıca katkı maddesinin biyo-yakıt külünün yakma sırasında oluşabilecek işletme problemlerine etkisi XRD, XRF ve SEM-EDX analizleri ile belirlenmiştir. Yürütülen deneysel bulgulara ve analizlere dayanarak elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

4.1. Biyo-yakıtın karakterizasyonu

Tavuk gübresi ve çam odunu talaşının kısmi ve elemental analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmektedir. Analiz sonuçlarına göre bu çalışmada kullanılan atıklar, yüksek uçucu madde miktarı ve düşük sabit karbon içeriklerine sahip olması bakımından genel biyokütle özelliklerini taşımaktadır. Tavuk gübresinde çam odunu talaşına kıyasla yüksek oranda kül içeriği bulunmaktadır. Tavuk gübresinin kalori değeri çam odunu talaşına kıyasla oldukça düşük bulunmuştur.

Çizelge 4.1. TG ve ÇT kısmi ve elemental analizleri

	TG	ÇT
Kısmi Analiz (Ağırlıkça %)		
Nem	31,42	8,57
Uçucu Madde	39,10	79,96
Sabit Karbon	14,10	11,13
Kül	15,38	0,34
Elementel Analiz (kuru bazda, ağırlıkça %)		
C	28,82	52,23
H	4,91	6,05
N	2,82	0,15
S	0,45	0,04
O	40,57	41,19
Kalorifik Değer		
LHV, MJ/kg	8,74	19,69

4.2. Hızlı tarama metodu ile uygun katkı maddesinin belirlenmesi

Biyokütle kaynakları karbon nötr yapısı sebebiyle enerji üretimi için yenilenebilir ve sürdürülebilir katı yakıt alternatifleridir. Özellikle odunsu biyokütle, yüksek ısı değeri ve düşük kül miktarı sebebiyle küçük ölçekli pelet yakma ünitelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Gollmer vd., 2019). Zirai veya hayvansal biyokütle, kullanılabilir kaynak tabanını genişletmek için odunsu biyokütle ile birlikte mevcut yakma sistemlerinde kullanılabilir. Biyokütle kül içeriğindeki elementlere ve ayırt edici yakıt özelliklerine bağlı olarak düşük kül erime sıcaklıklarından kaynaklanan işletme sorunlarına ve yüksek oranda gaz ve partiküler madde emisyon seviyelerine neden olmaktadır. Yakma sistemlerinde gerek kül erimesine bağlı işletme problemleri gerekse gaz ve partiküler madde emisyonları çeşitli katkı maddeleri kullanılarak kontrol altına alınabilir.

Bu tez çalışması kapsamında tavuk atıkları ve çam talaşı eşit kütlece oranda karıştırılmış ve olası kül erime problemleri, gaz emisyonları ve partiküler madde emisyonlarının azaltılması için farklı katkı maddeleri kullanılarak Höfer ve Kaltschmitt (2019) tarafından geliştirilen bir hızlı tarama metodu ile yakıt karışımına uygun katkı

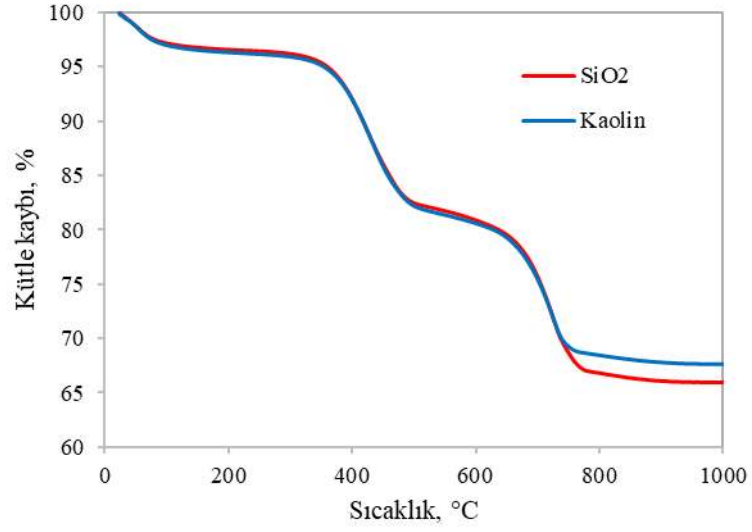
maddesinin belirlenmesi sağlanmıştır. Yakıt karışımına ağırlıkça %2 oranında farklı katkı maddeleri ilave edilerek kül fırınında EN 14775 standardı uyarınca 550°C’de biyo-yakıt külleri üretilmiştir. Kullanılan katkı maddelerine göre elde edilen kül oranları Çizelge 4.2’de verilmektedir. Katkı maddesi ham maddenin kül içeriğinin artmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla, biyo-yakıt numunesi bir katkı maddesiyle karıştırılarak yakıldığında teorik olarak katkısız biyo-yakıta göre daha düşük kütle kaybı göstermektedir. Bu sebeple, oksijen ortamında gerçekleştirilen termogravimetrik analiz yöntemi kullanılırken inert yapıya sahip bir referans bir biyokütle numunesi oluşturmak gereklidir (Höfer ve Kaltschmitt, 2019). Bu amaçla, Silisyum dioksit (SiO₂) (HK-1) referans katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Çizelgeden görüleceği üzere kullanılan katkı maddelerinden en yüksek kül oranı CaHPO₄ (Dikalsiyum fosfat) kullanılan numuneden elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. Katkı maddelerine göre karışım biyo-yakıtın kül oranları

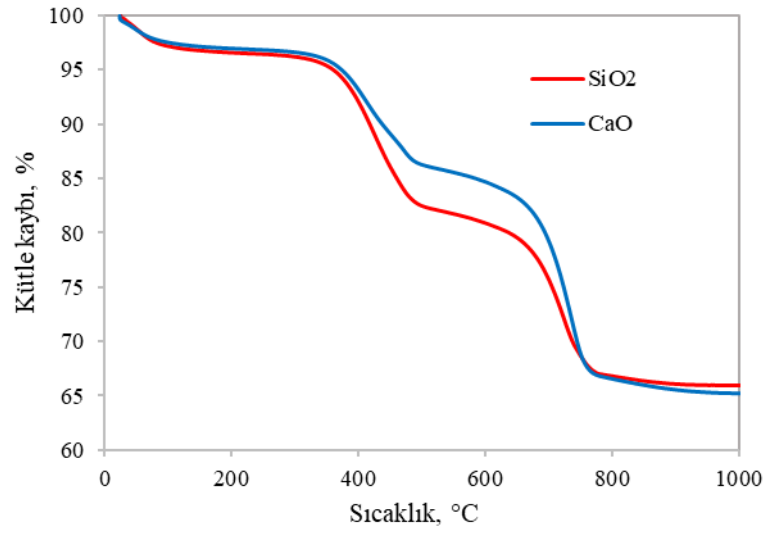
Numune Kodu	Katkı maddesi	Kül oranı, %
HK-1	SiO ₂ (Referans)	26,47
HK-2	Kaolin	26,96
HK-3	CaO	27,45
HK-4	CaHPO ₄	30,39
HK-5	MnCO ₃	25,49
HK-6	MgCO ₃	24,51
HK-7	MgHPO ₄	25,98
HK-8	Zn	25,49

Elde edilen küller hızlı tarama metodu uyarınca oksijen ortamında 25-1000°C sıcaklık aralığında termogravimetrik analize (TGA-DTA) tabi tutulmuştur. Şekil 4.1’de referans malzeme ve farklı katkı maddelerinin 550°C’de elde edilen küllerinin oksijen ortamında 25-1000°C aralığında yakılması sonucu elde edilen grafiklerin karşılaştırılması verilmektedir.

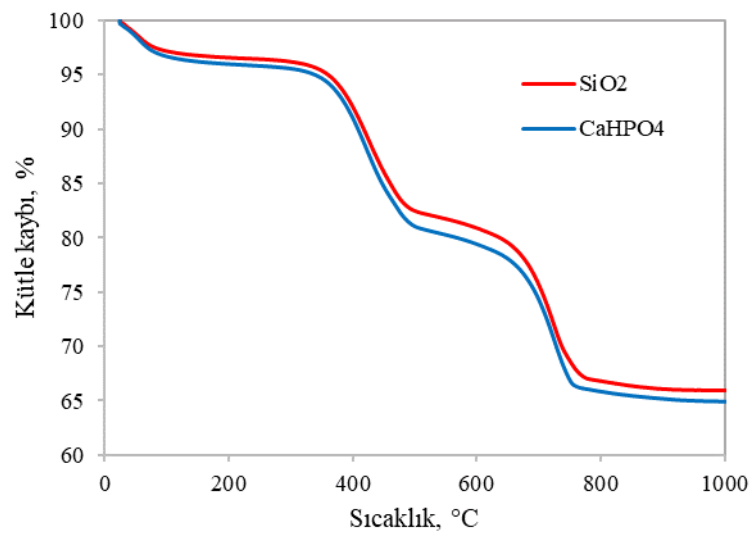
(a)



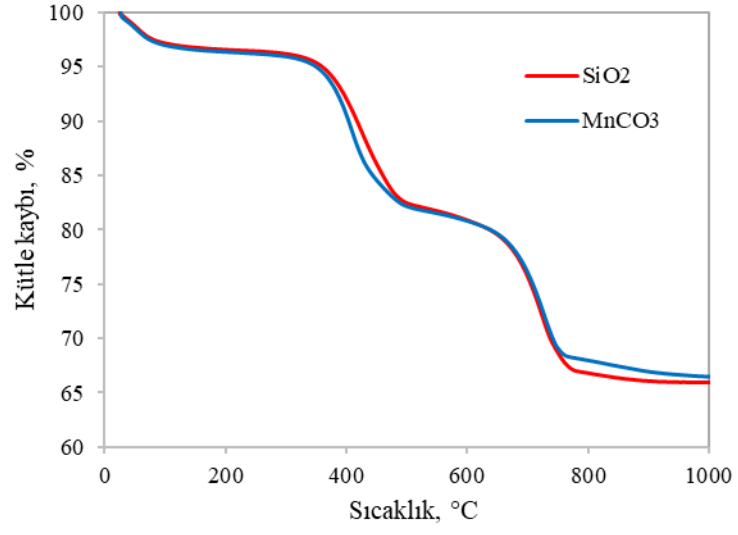
(b)



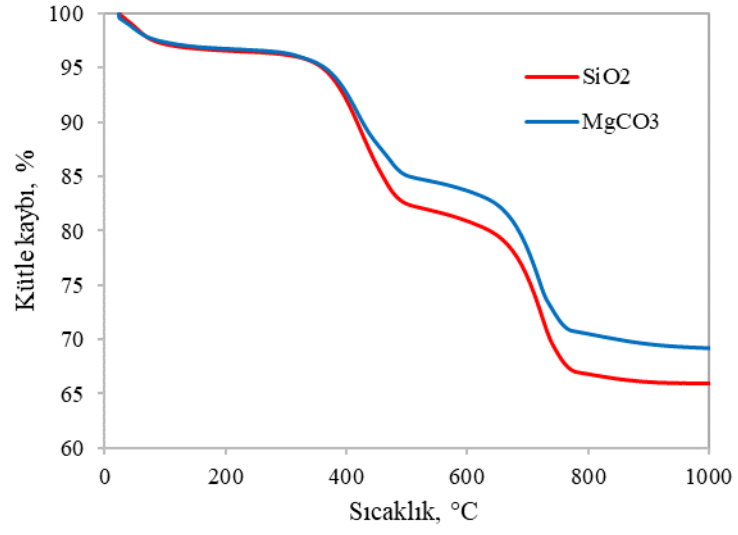
(c)



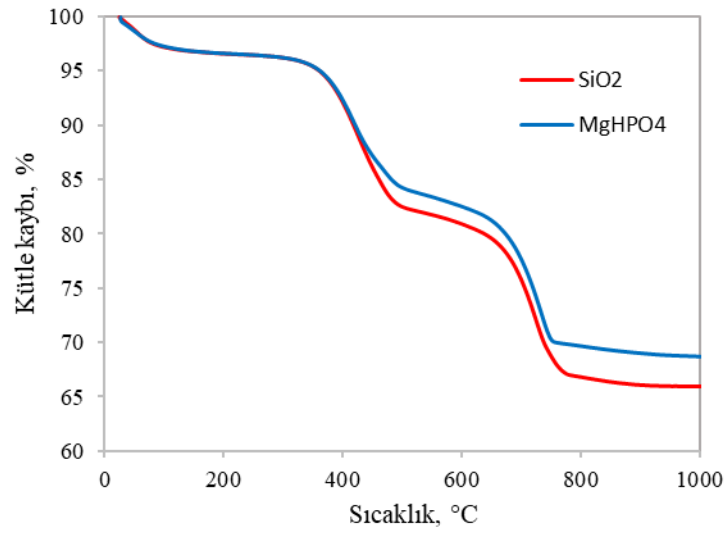
(d)

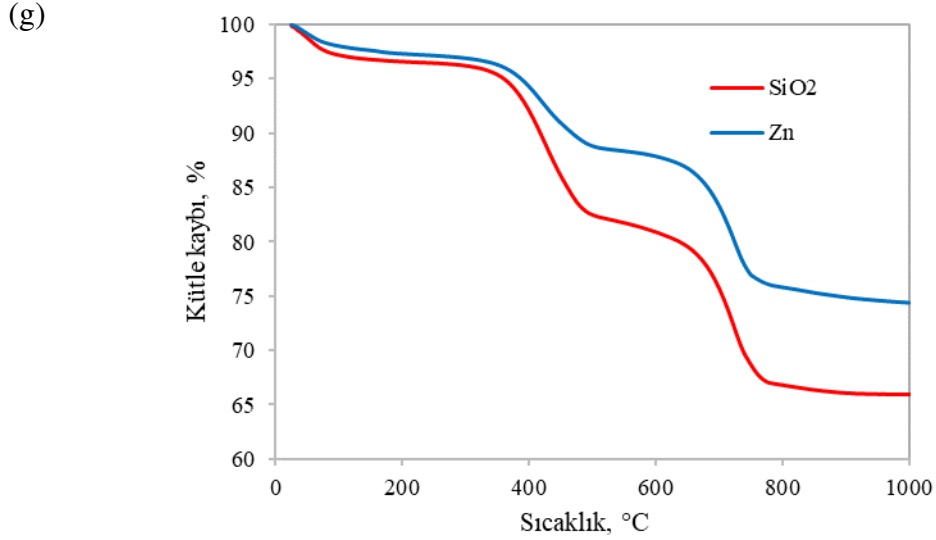


(e)



(f)





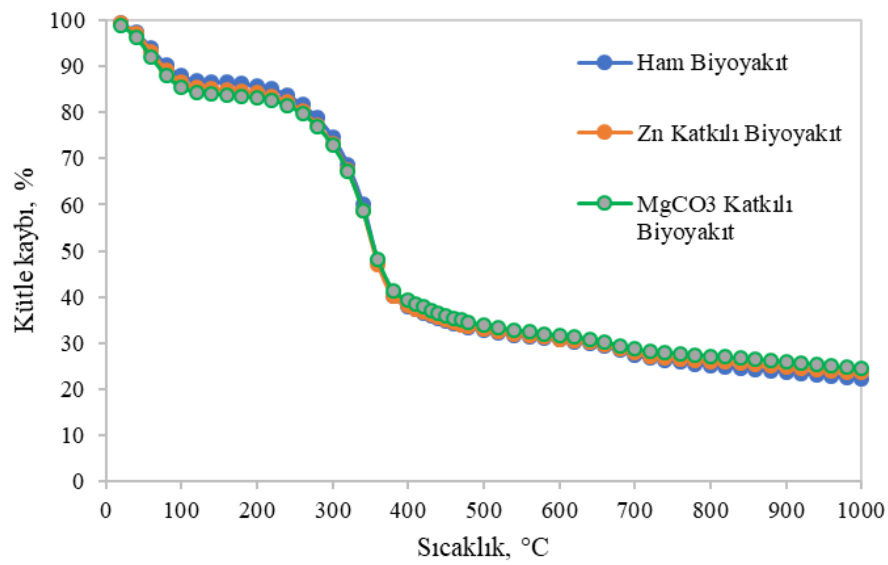
Şekil 4.1. Farklı katkı maddeleri ile hazırlanmış yakıt karışımı küllerinin referans malzeme (SiO_2) ile termogravimetrik analizlerinin karşılaştırması (a) Kaolin, (b) CaHPO_4 , (d) MnCO_3 , (e) MgCO_3 , (f) MgPO_4 , (g) Zn

Şekil 4.1(a)'dan görüleceği üzere referans katkı malzemesi olarak kullanılan SiO_2 belirtilen sıcaklık aralığında %33,9 oranında kütle kaybına uğramıştır. Bu orandan daha düşük kütle kaybına uğrayan numuneler hızlı tarama metodu uyarınca söz konusu yakıt karışımı için uygun katkı maddesi olarak kullanılabilir. TGA-DTA grafiklerden görüleceği üzere kullanılan katkı malzemelerinden CaO (%34,6) ve CaHPO (%35) oranında kütle kaybı göstermiştir. Dolayısıyla, CaO ve CaHPO_4 tavuk atığı ve çam odunu talaşı yakıt karışımının yakılmasında gaz ve partiküler madde emisyonlarının azaltılması için uygun katkı malzemesi olarak değerlendirilmesi uygun bulunmamıştır. Kaolin (%32,4), MnCO_3 (%33,1), MgHPO_4 (%31), MgCO_3 (%30,4) ve Zn (%25,6) ise referans malzemeye göre daha düşük kütle kaybı göstermiştir. Analizler sonucu Kaolin, MnCO_3 , MgCO_3 , MgHPO_4 ve Zn'nun uygun katkı malzemeleri olarak kullanılabileceği değerlendirilmiştir. Bu malzemelerin arasında en düşük kütle kaybı gösteren Zn ve MgCO_3 düşük partiküler madde emisyonu için en uygun katkı malzemeleri olarak değerlendirilmiştir ve tez çalışmasının bundan sonraki bölümlerinde bu kimyasallar katkı malzemesi olarak kullanılarak termo-kimyasal bozunma süreçleri analiz edilmiştir.

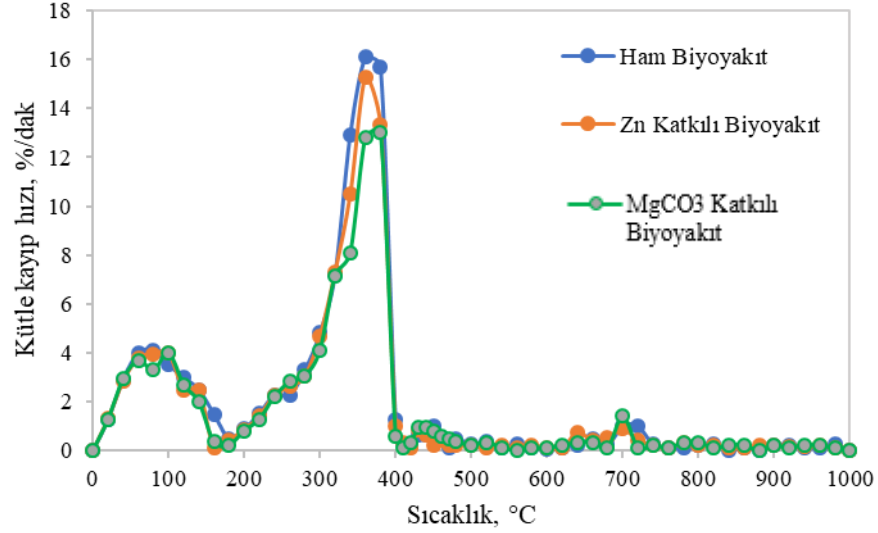
4.3. Biyo-yakıt karışımının pirolizi, yakılması, oksiyakıt yanma koşullarında yakılması

4.3.1. Biyo-yakıtın pirolizinde katkı maddelerinin etkisi

Piroliz işlemi biyo-yakıt karışımına ağırlıkça %2 oranında Zn ve $MgCO_3$ katkı maddesi eklenerek numunelerin 100 ml/dk azot akışı altında oda sıcaklığından 1000°C'ye 10°C/dak ısıtma hızında ısıtılarak 2 saat boyunca bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Ham ve katkıli biyoyakıt karışımının ısıl bozunma davranışını belirlemek amacıyla yapılan TG-DTG analizlerinin grafikleri, Şekil 4.2'de sunulmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.2. Ham ve katkılı yakıt karışımının piroliz grafikleri (a) Kütle kaybı, (b) Kütle kaybı oranı

Şekilden görüldüğü üzere termogravimetrik analiz eğrisindeki eğim değişimlerine ve bu değişimlerine karşılık gelen diferansiyel termogravimetri piklerinin sayısı göz önüne alınarak, tavuk gübresi ve çam talaşından oluşan yakıt karışımının termal bozunması üç ana bölgede meydana gelmektedir. Oda sıcaklığından 180°C sıcaklığa kadar numunelerde nem ve uçucuların kayıpları sırasıyla yaklaşık %13,88 (Ham biyoyakıt), %15,40 (Zn katkılı biyoyakıt) ve %16,42 (MgCO₃ katkılı biyoyakıt) olarak meydana gelmiştir (Şekil 4.2 (a)). Katkılı ve katkısız biyoyakıtların azot ortamında termal bozunma parametreleri, Çizelge 4.3'te verilmektedir.

Çizelge 4.3. Biyoyakıtların azot ortamında termal bozunma parametreleri

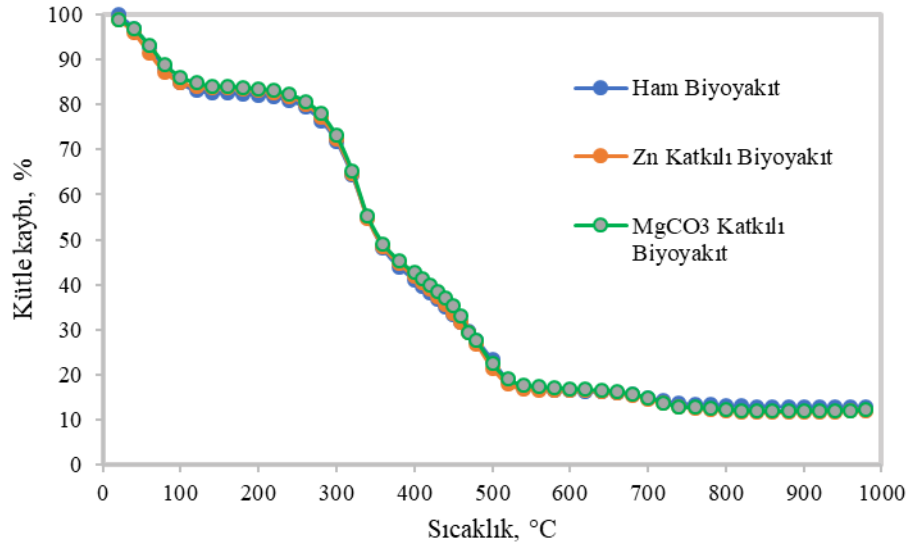
Numune	İlk sıcaklık, T_i °C	Maksimum pik sıcaklığı, T_{max} °C	Son sıcaklık, °C	$R_{Maksimum}$ %/dak.mg	Toplam kütle kaybı %
Ham Biyoyakıt	212,5	368,5	412,2	0,209	84,7
Zn Katkılı Biyoyakıt	214,6	370,1	415,0	0,194	82,0
MgCO ₃ Katkılı Biyoyakıt	213,8	369,6	414,7	0,196	81,9

Katkılı ve katkısız biyoyakıtların bileşenlerinin bozunmaya başladığı sıcaklıklar sırasıyla ham biyoyakıt için 212,5°C, Zn katkılı biyoyakıt için 214,6°C ve MgCO₃ katkılı biyoyakıt karışımı için 213,8°C olarak ölçülmüştür. Bu sıcaklıklarda biyoyakıtların yapısındaki selüloz ve hemiselüloz bozunmaya başlamıştır. Biyokütle yapısındaki ligninin bozunma süreci daha geniş bir sıcaklık aralığında (150-900°C) gerçekleşmektedir (Waters vd., 2017; Lv vd., 2010). En yoğun ağırlık kaybı 200-420°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık değerleri 368-370°C aralığında tespit edilmiştir. Kalan numunenin ise 650-750°C aralığında bozunduğu görülmektedir.

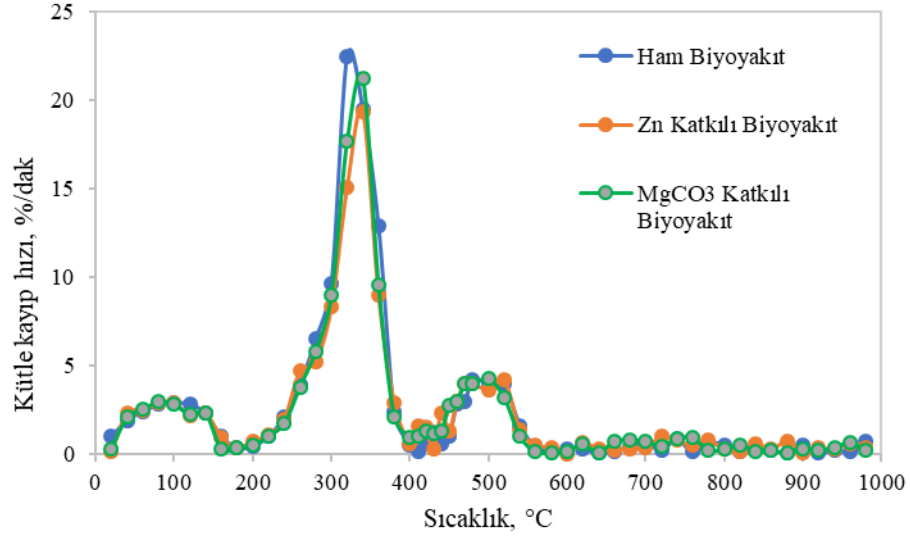
Katkısız biyoyakıtın 1000°C sonrasında kalıntı miktarı %15,3, Zn katkılı biyoyakıtın kalıntı oranı %18 ve MgCO₃ katkılı biyoyakıt karışımının kalıntı oranı ise %18,1 bulunmuştur. DTG eğrilerinde katkı maddelerinin eklenmesi ile ağırlık kaybının azaldığı görülmektedir. Katkılı ve katkısız biyoyakıtların DTG eğrilerinin birbiriyle önemli oranda örtüşüyor olması katkı malzemelerinin belirgin bir katalitik etki göstermediğini ve piroliz sürecine önemli bir değişiklik meydana getirmediğini, ancak reaktiviteyi azaltarak süreci düşük oranda geciktirdiğini göstermektedir. Termogravimetrik analiz sonuçları, literatürde belirtilen benzer ham madde örnekleri ile gerçekleştirilen piroliz çalışmalarında ve farklı katkı maddelerinin kullanıldığı termogravimetrik analiz sonuçları ile uyumlu bulunmuştur (Qiu vd., 2023; Zhou vd., 2019; Liu vd. 2011; Dias vd., 2008; Kim ve Agblevor, 2007).

4.3.2. Biyo-yakıtın hava ortamında yanmasında katkı maddelerinin etkisi

Termogravimetrik analiz, katı yakıtların yanması sırasındaki termal ayrışma ve reaksiyon mekanizmasının anlaşılması için önemli bir metottur. Gerçek bir yanma odasından farklı çalışmasına rağmen, katı-katı ve katı-gaz etkileşimlerine izin vererek termo-kimyasal süreçler ve simülasyon için hızlı ve güvenilir bir niceliksel yöntemdir (Vamvuka ve Sfakiotakis, 2011). Tavuk gübresi ve çam odunu talaşının ağırlıkça %50/50 karışımından oluşan ham yakıtın ve bu karışımın Zn ve $MgCO_3$ katkılı hallerinin yanması kuru hava koşullarında, Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektrometresi ile birleştirilmiş termogravimetrik analiz cihazı (TGA) kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 4.3'te katkılı ve katkısız biyoyakıt karışımının kuru hava ortamında yakılmasına ilişkin termogravimetrik analiz grafikleri verilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.3. Ham ve katkılı yakıt karışımının yanma grafikleri (a) Kütle kaybı, (b) Kütle kaybı oranı

Şekilden görüleceği üzere yanma sırasında meydana gelen kütle kaybı, pirolizde sürecine benzer şekilde üç aşamada gerçekleşmektedir. Kütle kaybı profilleri incelendiğinde biyo-yakıta ağırlıkça %2 oranında eklenen Zn ve $MgCO_3$ katkı maddelerinin yanma profiline önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Oda sıcaklığından $200^\circ C$ 'ye kadar görülen kütle kaybı biyoyakıtın içerisindeki nem miktarını ifade etmektedir. En fazla kütle kaybı $180-420^\circ C$ aralığında görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında biyoyakıtın yapısındaki selüloz ve hemiselilozun bozunması ve uçucu madde ve sabit karbonun yanma sürecini oluşturmakta, $400-600^\circ C$ aralığında ise ligninin bozunması ve çarın yanması süreçleri gerçekleşmektedir (Sukiran vd., 2017; Akyürek 2021). Toplam kütle kaybı ham biyoyakıtın yanmasında %87,10, Zn katkılı biyoyakıtın yanmasında %88,07 ve $MgCO_3$ katkılı biyoyakıtın yanmasında %87,83 olarak bulunmuştur. DTG profillerinde katkı maddelerinin eklenmesi ile ağırlık kaybının azaldığı görülmektedir. Katkılı ve katkısız biyo-yakıtların DTG eğrilerinin birbiriyle benzer olması katkı malzemelerinin belirgin bir etki göstermediğini ancak reaktiviteyi azaltarak süreci düşük oranda geciktirdiğini göstermektedir.

Yanma sürecinin karakteristik parametreleri, Çizelge 4.4'te verilmektedir. Yanma profilinin en önemli karakteristik sıcaklıkları başlangıç sıcaklığı (T_i), tutuşma sıcaklığı (T_{ig}) ve tükenme sıcaklığıdır (T_b). Başlangıç sıcaklığı (T_i) %95'e eşit ağırlık yüzdesine

karşılık gelen sıcaklık olarak kabul edilmiştir (Grønli vd., 2002). Tutuşma sıcaklığı (T_{ig}), biyokütlenin yanmaya başladığı sıcaklık olup, ağırlık kaybı eğrisinin farklılaştığı ve DTG eğrisinde ani bir azalmanın görüldüğü noktadır (Jia vd., 2006). Tutuşma sıcaklığının belirlenmesi için en sık kullanılan yöntem hava ve azot ortamlarında elde edilen TGA eğrilerinin örtüşmesiyle belirlenir. Yanma ve piroliz eğrilerinin farklılaştığı sıcaklık, tutuşma sıcaklığı olarak kabul edilir (Tognotti vd, 1985). Tutuşma sıcaklığı düşük olduğunda yakıtın alev alması daha kolaydır. Tükenme sıcaklığı ise yanma hızı ile ilgilidir ve DTG eğrisinden belirlenir. DTG eğrisinden ağırlık kaybı oranı %1/dak'nın altında olduğunda buna karşılık gelen sıcaklığı ifade eder (Widjaya vd., 2019). Tükenme sıcaklığı yakıtın neredeyse tamamının yandığı sıcaklığı belirtir (Lu ve Chen, 2015). Biyoyakıtın yanma özellikleri kapsamlı yanma indeksi (S) ile değerlendirilebilir. Yanma indeksi yükseldiğinde, biyoyakıtın yanma performansı artar. Yanma indeksi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir (Jia, 2021):

$$S = \frac{(dw/dt)_{max} \times (dw/dt)_{ort.}}{T_{ig}^2 \times T_b} \quad (4.1)$$

Formülde $(dw/dt)_{max}$ (%/dak) maksimum yanma oranını ve $(dw/dt)_{ort.}$ (%/dak) ortalama yanma oranını ifade etmektedir. T_{ig} (K) tutuşma sıcaklığı, T_b (K) ise tükenme sıcaklığıdır.

Yanma indeksleri karşılaştırıldığında katkı maddelerinin tutuşma sıcaklığını ve tükenme sıcaklığında artışa sebep olduğunu göstermektedir. $MgCO_3$ katkı maddesinin yanmayı geciktirici etkisinin, Zn katkı maddesine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Katkı maddelerinin yanma indeksinde de azaltıcı etkisi bulunduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. Biyoyakıtların kuru hava ortamında termal bozunma parametreleri

	Ham Biyoyakıt	Zn Katkılı Biyoyakıt	MgCO₃ Katkılı Biyoyakıt
T _i , °C	51,67	44,73	50,89
T _{ig} , °C	249,3	252,9	261,34
T _{Max1} , °C	321,8	339,1	342,5
T _{Max2} , °C	492,6	501,6	501,5
(dw/dt) _{Max} , %/dak	22,6	19,4	21,2
(dw/dt) _{Ort.} , %/dak	2,4	2,3	2,4
T _b , °C	546,5	556,1	552,4
Toplam Kütle kaybı, %	87,10	88,07	87,83
S, min ⁻² .°K ⁻³	2,4 x 10 ⁻⁷	1,9 x 10 ⁻⁷	2,1 x 10 ⁻⁷

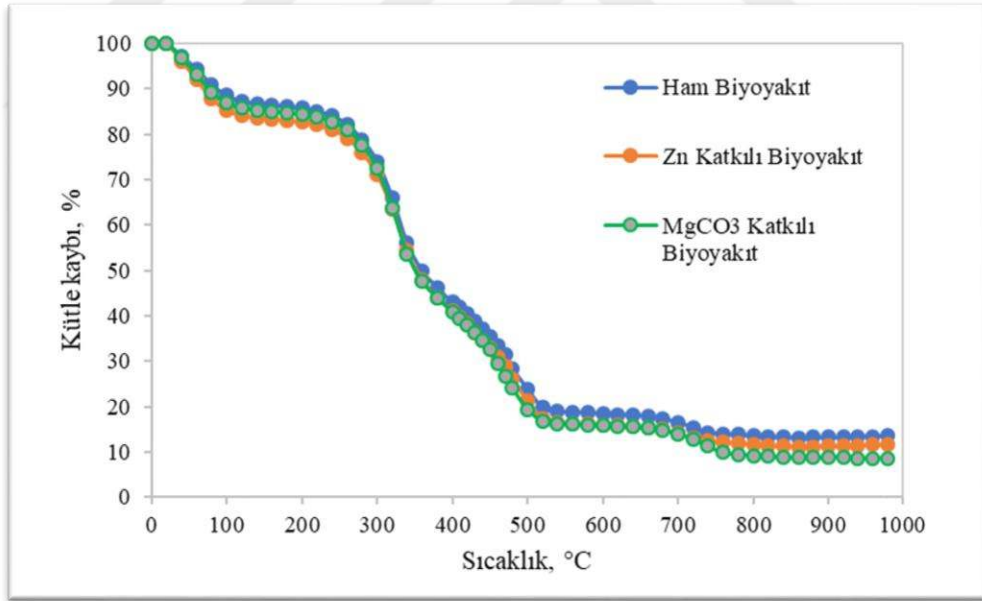
4.3.3. Biyo-yakıtın oksî-yakıt ortamında yanmasında katkı maddelerinin etkisi

Oksî-yakıt yakma teknolojisi bir tür karbon yakalama ve depolama (CCS) teknolojisi olarak CO₂ emisyonlarını azaltmak için umut verici bir yöntemdir (Fan vd., 2018). Oksî-yakıt yakımı, gelecekteki ticari uygulamalarda teknik açıdan uygulanabilir ve ekonomik açıdan rekabetçi bir teknoloji olarak kabul edilmektedir. Oksî-yakıt yakma sürecinde yanma ortamında hava yerine, saf O₂ ve CO₂'ten oluşan bir gaz karışımı kullanılır (Galina vd., 2019). Oksî-yakıt yakma teknolojisi, CO₂, SO₂ ve NO_x emisyonlarını aynı anda kontrol edebilen yenilikçi bir yanma teknolojisidir (Chen vd., 2007). Oksî-yakıt yanma sürecinde CO₂'nin varlığı, ısı transfer süreçlerini ve tutuşma sıcaklığı ve kül özelliklerini değiştirir (Lopez vd., 2014). Hava ortamı (%79 N₂, %21 O₂ atmosferi) yerine oksitleyici ortam olarak oksî-yakıt yanma ortamı (%79 CO₂, %21 O₂ atmosferi) kullanılması, termal NO_x oluşumunu önler, radyant ısı transferini artırır, enerji tüketimini azaltır ve birincil baca gazı olan CO₂ oranını azaltarak tüm sistemin verimliliğini artırabilir (Wu vd., 2021). CO₂ yakalama teknolojileri arasında, oksî-yakıt yakma teknolojisi, baca gazındaki yüksek CO₂ konsantrasyonu nedeniyle CO₂'nin kolayca geri kazanılmasına ve tutulmasına olanak sağlar (Chen vd., 2013; Galina vd., 2019). Oksî-yakıt yakma atmosferindeki biyokütlenin yanma davranışının belirlenmesi, teknoloji optimizasyonu için önem taşımaktadır. Biyokütlenin oksî-yakıt yanma koşullarında enerji

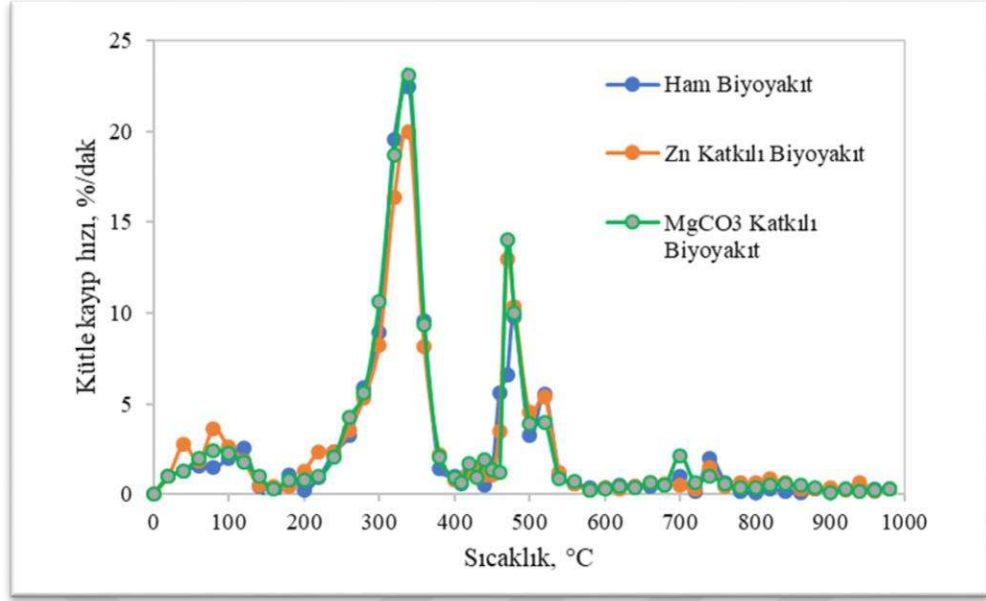
dönüşümü “negatif CO₂ emisyonu” elde edilmesine katkıda bulunmaktadır (Wang vd., 2014; Lopez vd., 2014).

Hayvansal atıkların yakma işlemi genellikle hava atmosferinde gerçekleştirilir. Bu atıkların hava ortamında enerji dönüşümü baca gazından ısı kaybı, yakıtın yüksek azot oranlarından dolayı karbon dioksitin yakalanasındaki zorluklar vb. dezavantajlara yol açmaktadır. Oksi-yakıt yanması, saf O₂ akışında biyokütlenin oksidasyonu yoluyla bu sorunları çözmek için makul bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır (López-González vd., 2017). Azotun besleme akışından çıkarılması, termal NO_x oluşumunu ortadan kaldırır. Ek olarak, geleneksel mevcut yakma sistemleri, yüksek bir sermaye yatırımı gerektirmeden benzer performans seviyeleri elde etmek için oksi-yakıt yanma koşulları altında çalışacak şekilde değiştirilebilir (Scheffknecht vd., 2011).

Bu çalışmada tavuk atığı ve çam odunu talaşından oluşan biyo-yakıtın tek başına ve Zn ve MgCO₃ katkı maddeleri ile birlikte oksi-yakıt yakma süreci TGA-FTIR analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.9’da katkılı ve katkısız biyoyakıt karışımının oksi-yakıt yakma koşullarında yakılmasına ilişkin termogravimetrik analiz grafikleri verilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.4. Ham ve katkıli yakıt karışımının oksiyakıt koşullarında yanma grafikleri

(a) Kütle kaybı, (b) Kütle kaybı oranı

Oksiyakıt yanma sırasında meydana gelen kütle kaybı, piroliz ve hava ortamında yanma süreçlerindeki benzer şekilde üç aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşama nem kaybı, ikinci aşama numunenin uçucu hale getirilmesi ve son aşama çarın oksidasyonu olarak ifade edilebilir. Şekilden görüleceği üzere yanma havasında N_2 'un CO_2 ile değiştirilmesinin TG ve DTG eğrileri üzerinde önemli bir etkisi olmadığı ancak ikinci ve üçüncü aşamalarda maksimum kütle kaybının arttığı belirlenmiştir. Bu durum farklı biyoyakıtlar yanma ve oksiyakıt yanma koşullarında ile yürütülen çalışmalar ile uyumlu bulunmuştur (López-González vd., 2017). Çizelge 4.5'te ham biyoyakıtın ve katkı maddeleri eklenen biyoyakıt numunelerinin oksiyakıt yakma ortamında termal bozunma parametreleri verilmektedir.

Çizelge 4.5. Biyoyakıtların oksî-yakıt yakma ortamında termal bozunma parametreleri

	Ham Biyoyakıt	Zn Katkılı Biyoyakıt	MgCO₃ Katkılı Biyoyakıt
T _i , °C	51,75	44,92	50,67
T _{ig} , °C	264,2	277,7	275,9
T _{Max1} , °C	343,2	344,0	344,8
T _{Max2} , °C	466,1	469,9	471,1
(dw/dt) _{Max} , %/dak	22,7	22,0	23,1
(dw/dt) _{Ort.} , %/dak	2,5	2,6	2,6
T _b , °C	536,2	540,8	540,2
Toplam Kütle kaybı, %	87,36	88,29	90,77
S, min ⁻² .°K ⁻³	2,4 x 10 ⁻⁷	2,2 x 10 ⁻⁷	2,4 x 10 ⁻⁷

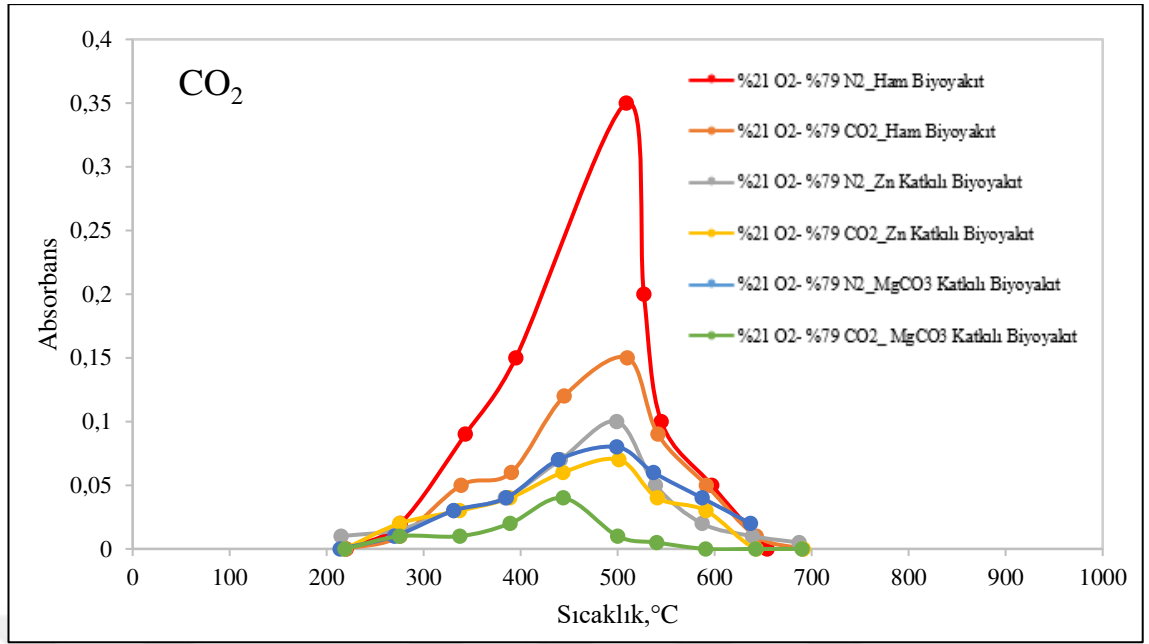
Başlangıç sıcaklığının yanma atmosferinden etkilenmediği ve tüm numuneler için yaklaşık olarak aynı kaldığı görülmektedir. Buna göre hemiselülozun bozunmasının yanma ortamından etkilenmediği söylenebilir. Oksî-yakıt koşullarındaki DTG eğrileri, hava ortamında yanmaya kıyasla daha gecikmeli pikler göstermiştir, bu da CO₂ ortamının selüloz ayrışmasını etkilediğini göstermektedir. Lignin bozunmasının ise hava ortamına göre daha yavaş bir hızda gerçekleştiği görülebilir. Hava atmosferiyle karşılaştırıldığında, oksî-yakıt atmosferi selüloz ve ligninin ayrışmasını geciktirirken, hemiselülozun ayrışması yanma ortamının atmosferinden önemli ölçüde etkilenmemiştir.

Oksî-yakıt yanma durumunda tutuşma sıcaklığının arttığı görülmektedir. Maksimum kütle kaybı oranları da oksî-yakıt yanma ortamında ham biyokütle ve katkı maddeli biyo-yakıtlar için artış göstermiştir. Oksî-yanma prosesleri sırasında CO₂'nin özgül ısısının N₂'a göre daha yüksek olması nedeniyle alev yayılma hızı düşmekte ve tutuşma sıcaklığı yükselmektedir (Toftegaard vd, 2010). Ayrıca CO₂, yanma işlemi sırasında O, H, OH gibi önemli radikallerin konsantrasyonunu azaltmakta ve dolayısıyla tutuşma sıcaklığını artırmaktadır (Heil vd., 2011). Tutuşma ve pik sıcaklıklarındaki artışlar CO₂ varlığında gecikmiş yanmaya işaret etmektedir (Liu, 2009). Diğer yandan, tükenme sıcaklığının oksî-yakıt yanma koşullarında azalması yanmanın hava ortamına

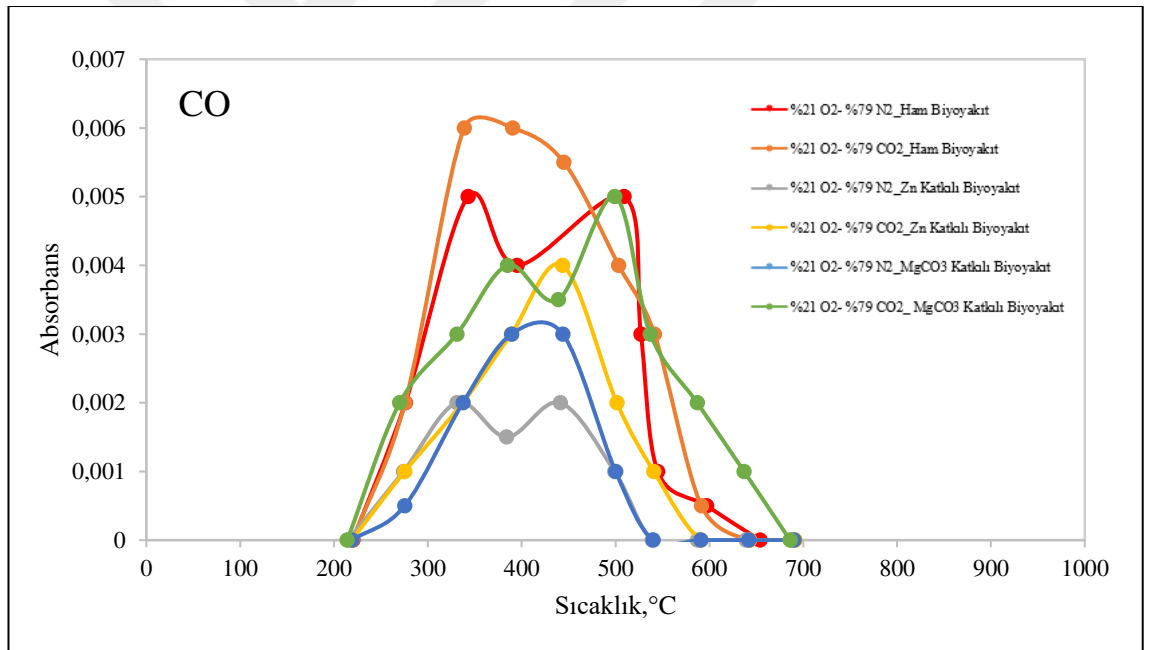
kıyasla daha hızlı şekilde tamamlandığını göstermektedir. Farklı biyo-yakıtlar ile yürütülen çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir (Bargezar et al., 2020). CO₂ atmosferi altında DTG eğrisinde 700 °C'den sonra görülen ek pikin CO₂-çar gazlaştırma reaksiyonundan kaynaklandığı değerlendirilmektedir (Lai vd., 2011). Yanma ortamında N₂'un CO₂ ile değiştirilmesiyle kütle kaybı oranı, reaktivite ve yanma indeksini artığı ve katkı maddeleri eklendiğinde yanma indeksinin daha yüksek oranda artış gösterdiği bulunmuştur.

4.3.4. Biyo-yakıtın hava ve oksî-yakıt yanma koşullarında yakılmasında katkı maddelerinin baca gazı emisyonlarına etkisi

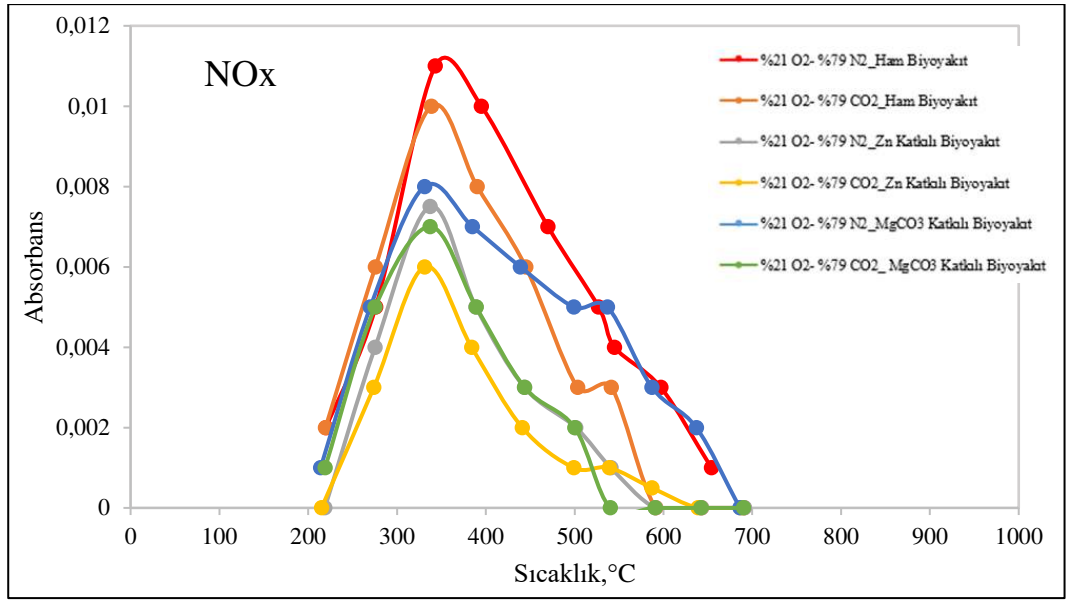
Termogravimetrik analiz geniş bir sıcaklık aralığında katı yakıtların termal bozunma davranışlarını incelemek için önemli bir araçtır. FTIR spektrometresi TGA ile birlikte kullanıldığında, katı yakıtların termal prosesinden salınan gaz halindeki ürünlerin türü ve miktarı hakkında anlaşılır ve gerçek zamanlı bilgi sağlamaktadır (Lin vd., 2015; Parshetti vd., 2014). Tavuk gübresi ve çam talaşından oluşan biyo-yakıt karışımının yakılması için düşük partiküler madde emisyonu sağlayan Zn ve MgCO₃ katkı maddeleri baca gazı salınımları yanma ve oksî-yakıt yanma koşullarında TGA-FTIR ile analiz edilmiş ve analiz sonucu elde edilen baca gazı bileşenleri, CO₂, CO, NO_x, SO₂ ve HCl emisyon profilleri, yanma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak, Şekil 4.6-4.10'da verilmektedir.



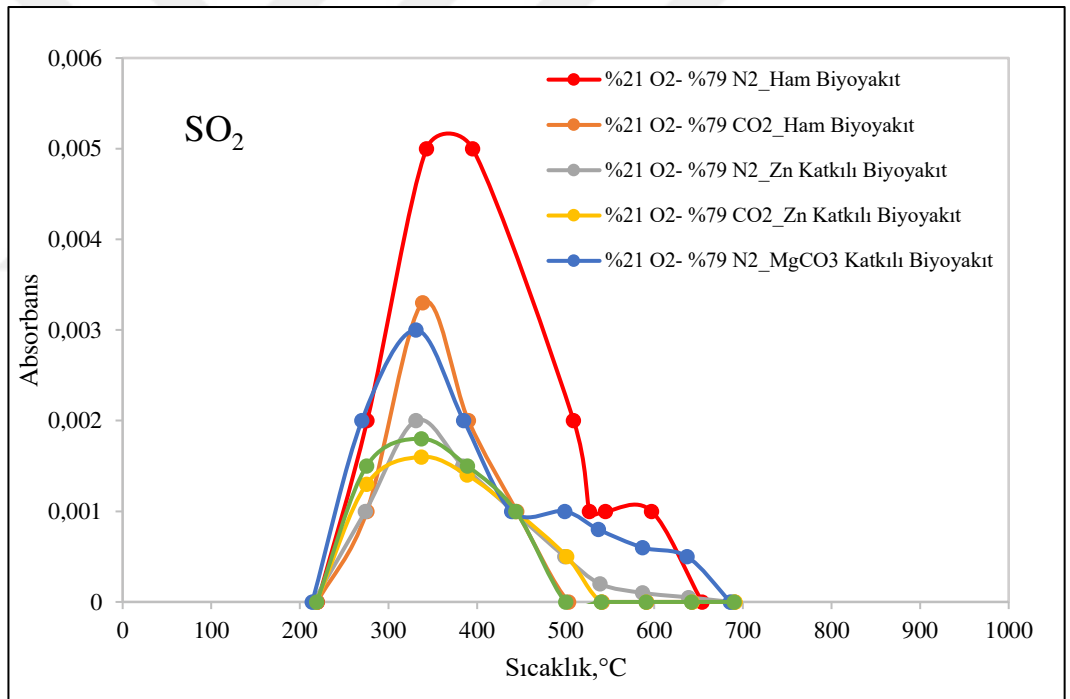
Şekil 4.5. Yanma ve oksî-yakıt yanma sonucu oluşan CO₂ emisyon profilleri



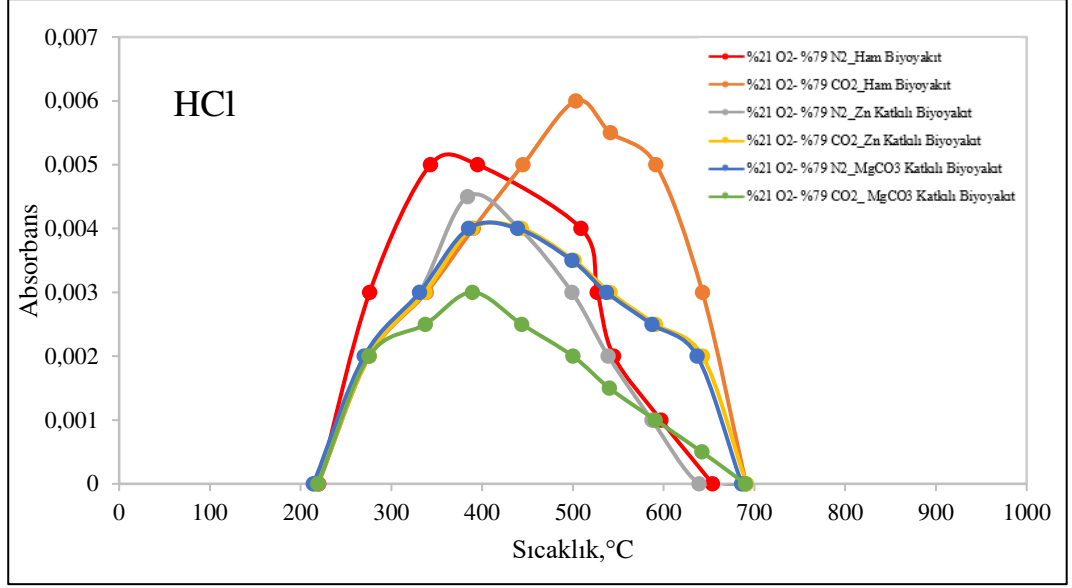
Şekil 4.6. Yanma ve oksî-yakıt yanma sonucu oluşan CO emisyon profilleri



Şekil 4.7. Yanma ve oksiyakıt yanma sonucu oluşan NO_x emisyon profilleri



Şekil 4.8. Yanma ve oksiyakıt yanma sonucu oluşan SO₂ emisyon profilleri



Şekil 4.9. Yanma ve oksiyakıt yanma sonucu oluşan HCl profilleri

CO₂ emisyon profilleri incelendiğinde en yüksek CO₂ emisyonunun ham biyoyakıtın hava ortamında yakılması sonucu yaklaşık 507°C’de meydana geldiği görülmektedir. Oksiyakıt yanma sürecinin ve yakıt karışımına katkı maddelerinin eklenmesinin CO₂ emisyonlarını azaltıcı etki gösterdiği görülmektedir. MgCO₃ biyoyakıtın CO₂ absorbans değerlerinin yanma ve oksiyakıt yanma ortamlarında Zn katkılı biyoyakıtı göre daha düşük olduğu bulunmuştur.

CO emisyon profilleri incelendiğinde ham ve katkılı biyoyakıtların oksiyakıt yanma koşullarında hava ortamına göre daha yüksek CO emisyonuna sahip olduğu görülmektedir. Tüm yakıt karışımlarının CO emisyonu 220°C civarında başlamış ve ana bileşenlerin göreceli içeriklerindeki farklılıklar nedeniyle tepe konumu/yüksekliğinde farklılıklar göstermiştir. Oksiyakıt yakma sürecinde CO profili tek pik olarak görülürken, hava ortamında yanma sürecinde iki pik oluşumu meydana gelmiştir. CO salınımının ilk aşaması muhtemelen biyokütlenin karbonil fonksiyonel gruplarını (-CHO) içeren alkil yan zincirlerinin dekarboksilasyon reaksiyonundan kaynaklanırken, yüksek sıcaklıklarda CO artışı muhtemelen ikincil reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır (Parshetti vd., 2014). Katkı maddelerinin CO emisyonunu azaltıcı etkisi bulunduğu görülmektedir. Konsantrasyon ve absorbans arasındaki doğrusal ilişki göz önüne alındığında, grafikler karşılaştırıldığında (Şekil 4.6 ve 4.7) CO₂ emisyonunun CO emisyonundan 10² kat daha fazla olması bileşiklerin ayrışma ve yanma reaksiyonunun tamamlandığı ortaya koymaktadır (Li vd., 2018).

Katı yakıtların oksijen-yanması sırasında (ortamda azot yokluğunda) meydana gelen NO_x emisyonu yakıtla ilgili bulunan azottan oluşan nitrik oksittir (NO) (Díez vd., 2023). Yakıtın uçucu hale gelmesinden elde edilen iki ara bileşik, HCN ve NH₃, yakıtla ilgili NO emisyonunu oluşturur. Biyokütlenin bozunmasında NH₃ bileşeni, HCN bileşenine göre daha baskındır (Shah vd., 2018). NH₃ kısmen NO'ya oksitlenirken 900 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda NO emisyonunun azalmasına katkıda bulunabilir (Ndibe vd., 2013). N-çar oksidasyonu da bir miktar NO oluşumuna da katkıda bulunur. Biyokütlenin yüksek uçucu madde içeriği NO_x emisyonunu azaltabilecek şekilde, tutuşmanın başında yakıt zengin bir bölgeyi etkili bir şekilde oluşturarak NO_x emisyonunu azaltabilmektedir (Parshetti vd., 2014). NO_x profili incelendiğinde (Şekil 4.8) biyo-yakıt karışımlarının düşük oranda NO_x salınımı meydana getirdiği görülmektedir. Oksijen yakıt yanma ortamının hava ortamına göre daha düşük NO salınımı olduğu ve katkı maddelerinin NO emisyonunu azaltıcı etkisi bulunduğu görülmektedir.

SO₂ profilleri incelendiğinde oksijen-yakıt yanma sırasındaki SO₂ emisyonları hava ortamında yanmaya göre daha düşük bulunmuştur. En yüksek SO₂ emisyonu ham biyo-yakıtın hava ortamında yanması sırasında 350-400°C aralığında meydana gelmiştir. HCl profilleri incelendiğinde ham biyo-yakıtın oksijen-yakıt ortamında yakılması sırasında bir miktar arış gözlenirken katkılı biyo-yakıtlarda ham biyoyakıtla göre hava ortamında daha düşük emisyon olduğu ve CO₂ ortamında HCl salınımında azalma olduğu görülmektedir.

Tavuk gübresi ve çam talaşından oluşan biyo-yakıt karışımının yanma ve oksijen-yakıt yanma koşullarında yakılması için düşük partiküler madde emisyonu sağlayan Zn ve MgCO₃ katkı maddeleri baca gazı salınımları CO₂, CO, SO₂, NO_x, HCl emisyonları açısından karşılaştırıldığında tüm baca gazı emisyonları için katkı maddeleri eklenen biyo-yakıtların referans yakıtla göre daha düşük oranda emisyonla sebep olduğu bulunmuştur ve Zn'nun MgCO₃'a göre partiküler madde ve baca gazı (CO, SO₂, NO_x, HCl) emisyonları açısından daha uygun bir katkı maddesi olduğu sonucuna varılmıştır. MgCO₃ katkılı biyo-yakıtın yakılması Zn katkılı biyo-yakıtla göre baca gazında daha düşük oranda CO₂ emisyonu oluşturmuştur. Bu durum MgCO₃'ün katalitik etkisi sonucu yakıcı içerisinde CO₂ gazının yakalanması olarak değerlendirilmiştir (Liu, 2017).

4.4. Kül Analizleri

Katı yakıtlar yanma sırasında kül oluşumuna sebep olan inorganik bileşenler içerir. Külü oluşturan bileşiklerin bazıları, ince kül (uçucu kül) fraksiyonunu oluşturmak üzere buharlaşırken, uçucu olmayan türler yanma sonucu kazan tabanında kalan daha büyük parçacık boyutunda kaba kül (taban külü) fraksiyonunu oluşturur. Yakma sistemlerinde kül davranışı kullanılan teknoloji ve işletme koşullarına göre farklılıklar gösterir (Akyürek, 2024). Kül yapısı, yakıtın kül bileşimi, bileşenlerin kimyasal formu ve bağları gibi külün karakteristik özelliklerinden önemli ölçüde etkilenir (Sippula, 2010). Katı yakıtlarda külü mineraller, tuzlar ve organik moleküller oluşturur. Kömür külü çoğunlukla mineraller içerirken, biyokütle yakıtlarında kül serbest iyonik formda, çökelmiş tuzlar ve organik moleküllerden meydana gelir (Zevenhoven-Onderwater, 2001; Van Loo ve Koppejan, 2008).

Bu çalışma kapsamında katkı maddelerinin partiküler madde ve gaz emisyonlarına etkisi biyo-yakıt karışımının 1000°C’de kül fırınında oluşturulan küllerinin XRF, XRD ve SEM-EDS analizleri ile incelenmiştir.

Biyokütlenin yanması sırasında aerosol ve parçacık oluşumunu tahmin etmek için külü oluşturan elementlere dayanan bazı endeksler bulunmaktadır (Akyürek,2024). Düşük erime noktasına sahip inorganik kül bileşenleri sebebiyle kazanlarda kül birikmesi, cüruflaşma, kirlenme, topaklanma ve korozyon vb. işletme problemler de meydana gelebilmektedir (Akyürek, 2022). Biyo-yakıt katkı maddeleri eklenmesi biyokütle külü ile ilgili sorunları azaltmak için kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Kül analizlerinden elde edilen veriler literatürde önerilen bazı endeksler kullanılarak katkı maddelerinin biyo-yakıt külünün potansiyel işletme problemlerine ve partiküler madde emisyonlarına etkisinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

4.4.1. XRF Analizi

Katkılı ve katkısız olarak hazırlanan biyo-yakıt küllerinin kimyasal kompozisyonları X-Işınları Floresans Spektrometresi ile belirlenmiş ve kül içeriğindeki majör, minör ve iz elementler sonuçlar, Çizelge 4.6’ da sunulmuştur. Çizelgeden görüleceği üzere biyo-yakıt küllerinde en yüksek oranda CaO ve SiO₂ bileşikleri bulunmakta, P₂O₅, K₂O, Fe₂O₃, MgO bileşikleri de bu bileşikleri takip etmektedir. Zn ve MgCO₃ katkılı biyo-yakıt küllerinde beklendiği üzere ham biyo-yakıt göre sırasıyla Zn ve MgO konsantrasyonlarında artışlar ölçülmüştür.

Çizelge 4.6. Katkılı ve katkısız biyo-yakıt küllerinin X-ışını floresans (XRF) analizleri

	Ham Biyo-yakıt	Zn Katkılı Biyo-yakıt	MgCO ₃ Katkılı Biyo-yakıt
Majör ve minör elementler, %			
Na ₂ O	>0,1	>0,1	>0,1
MgO	2,60	3,09	8,19
Al ₂ O ₃	7,35	2,37	1,92
SiO ₂	19,71	15,49	13,04
P ₂ O ₅	5,42	6,35	6,42
SO ₃	2,90	5,10	4,13
Cl	0,75	0,75	0,78
K ₂ O	4,09	3,66	4,64
CaO	30,99	36,63	30,77
TiO ₂	0,25	0,27	0,17
V ₂ O ₅	0,01	0,02	0,01
Cr ₂ O ₃	0,02	0,03	0,02
MnO	0,11	0,14	0,15
Fe ₂ O ₃	2,49	3,80	2,68
İz elementler, mg/kg (ppm)			
Co	38,5	59,0	19,4
Ni	95,9	111,2	91,2
Cu	111,4	117,4	121,9
Zn	64,5	3740,0	53,4
As	6,2	7,5	8,2
Br	6,6	5,5	7,4
Rb	50,3	47,2	39,2
Sr	313,0	364,0	333,3
Zr	50,0	53,6	47,9
Cd	1,8	2,2	1,2
Sn	1,6	1,8	3,1
Cs	8,4	5,9	7,0
Ba	215,1	223	208,3
Pb	6,0	5,8	4,7

Biyo-yakıtın yanması sırasında çinko katkı maddesi olarak kullanıldığında elementel çinko buharının büyük bir kısmı 640 °C’de oksidasyon ile ZnO’e dönüşür (Jak vd. ,1997) (Denklik 4.2).



Çinko oksit (ZnO) düşük doymuş buhar basıncı nedeniyle, diğer gaz-parçacık dönüşüm reaksiyonlarından önce oluşmaktadır. ZnO oluşumunu takip eden alkali sülfatların gazdan partiküllere dönüşümü yaklaşık sıcaklıklarda gaz fazı reaksiyonları ile oluşur 900°C. ZnO parçacıkları, inorganik buharların ve organik maddelerin yoğunlaşması için tohum görevi görerek kümelenme ve yüzeyde alkali tuz oluşumunu teşvik eder (K₂SO₄, Na₂SO₄) ve dolayısıyla partiküler madde emisyonunda azalmaya sebep olur (Tissari vd., 2015). Alkali karbonatların (K₂CO₃, Na₂CO₃) oluşumu 700 °C'nin altında meydana gelir. 600 °C'nin altında alkali klorür buharları (NaCl, KCl) yoğunlaşır (Torvela vd., 2014). Ayrıca klor açısından zengin yakıtlarla, ZnO'dan daha yüksek doymuş buhar basıncına sahip olan ZnCl₂ de oluşturulabilir (Enestam vd., 2013).

Zn ilavesinin yanma prosesi üzerinde önemli bir etkisi olmasa da ZnO parçacıkları katalitik özelliklerinden dolayı oksidasyon reaksiyonlarını iyileştirerek CO ve NO_x emisyonlarını da azaltabilmektedir (Uski vd., 2015). Bu bulgu TGA-FTIR sonuçları ile uyumlu bulunmuştur.

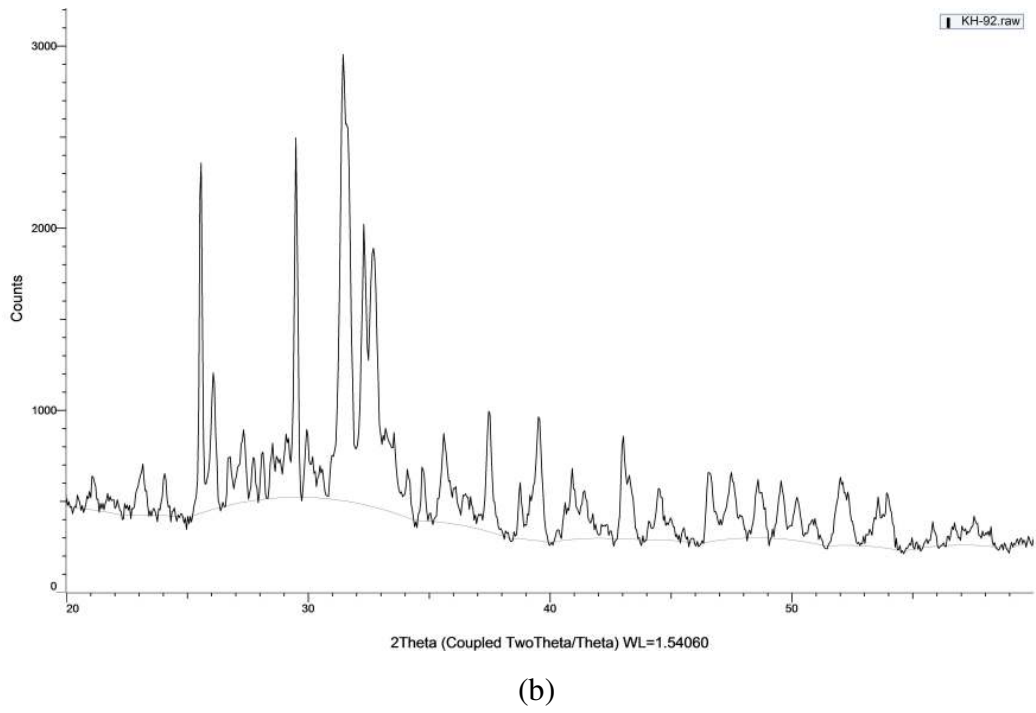
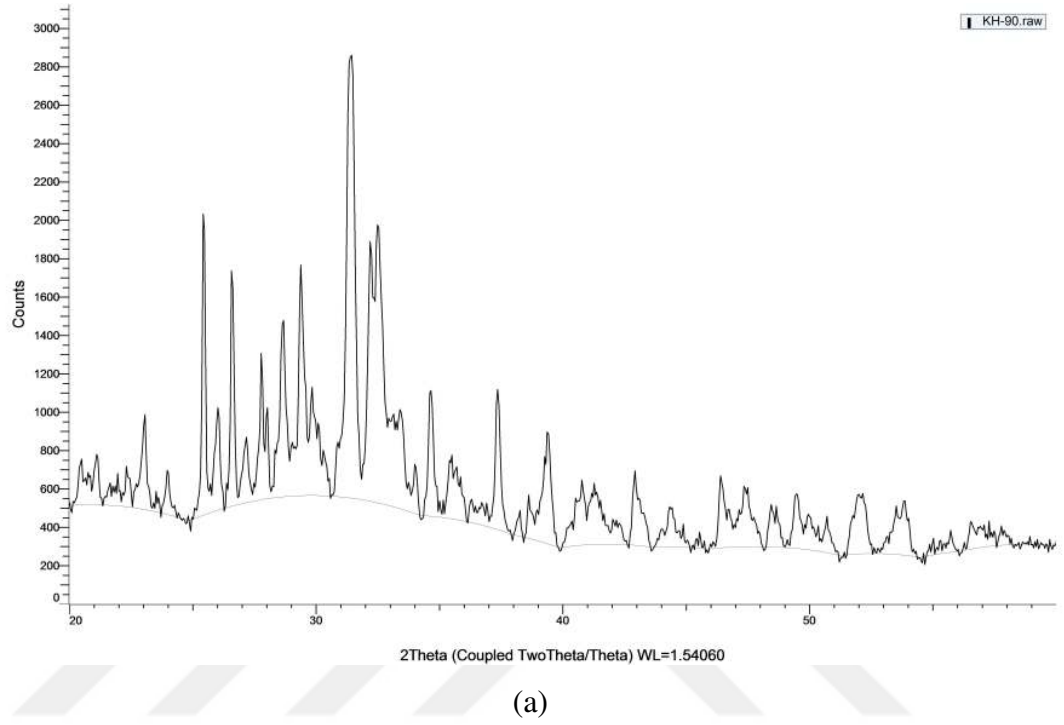
MgCO₃ genellikle yüksek kül erime noktasından ve emisyonlar üzerindeki azaltıcı etkisinden dolayı yakma sistemlerinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. MgCO₃ yaklaşık 350 °C'de oksitlenerek MgO'e dönüşmektedir (Denklik 4.3). MgO'in erime sıcaklığı 2852 °C'dir (Riedel ve Janiak, 2011).

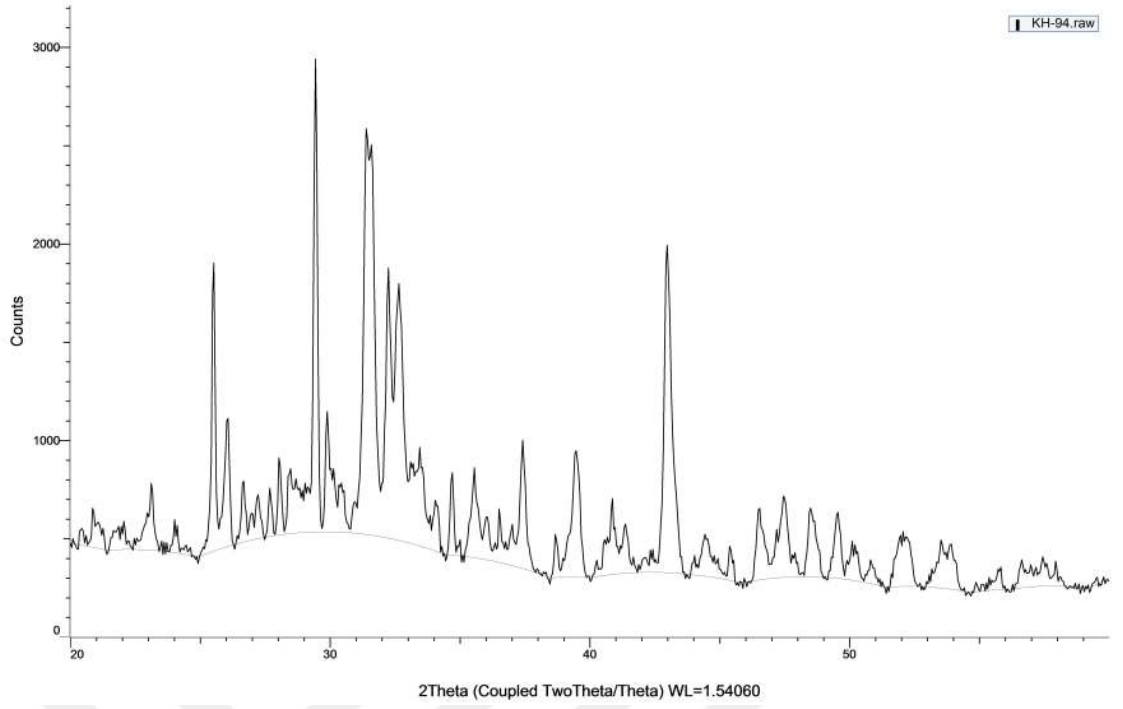


Biyo-yakıtların yanması sırasında MgCO₃ gibi alkali katalizörler egzotermik karbonasyon reaksiyonu ile yüksek yanma sıcaklıklarında reaktan yönüne ilerleyerek CO₂ emisyonunun azalmasına neden olmaktadır (Liu, 2017). Tez çalışması kapsamında MgCO₃ katkı maddesi ile yürütülen TGA-FTIR analizlerinde (Şekil 4.6) CO₂ emisyonundaki azalmanın literatür bulguları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

4.4.2. X-Işını Difraktometresi (XRD)

1000 °’de üretilen katkılı ve katkısız kül numunelerinin kristal yapısı X-Işını Toz Difraktometresi (XRD) cihazı ile incelenmiştir. Katkılı ve katkısız biyokütle külleri için XRD analizi kullanılarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.11’de sunulmaktadır.





(c)

Şekil 4.10. Katkılı ve katkısız biyoyakıt külü numunelerinin XRD desenleri (a) Ham biyoyakıt külü, (b) Zn katkılı biyoyakıt külü, (c) MgCO_3 katkılı biyoyakıt külü

Biyo-yakıt XRD desenleri incelendiğinde kristal fazların yanı sıra amorf bir yapının bulunduğu görülmektedir. Yapıda bulunan olası bileşikler, Çizelge 4.7’de sunulmaktadır. Katkısız ve katkılı küllerin yapısında Ca_2SiO_4 (Merwinite) ve Ca_2SiO_5 (Alite) majör faz olarak bulunurken, Zn katkı maddesinin biyo yakıt külünün kristal yapısında ZnO fazının oluşumuna sebep olduğu görülmektedir. ZnO’nin düşük buhar basıncı sebebiyle daha büyük bir parçacık büyümesinin uyarıldığı ve dolayısıyla engelleyerek baca gazında partiküler madde emisyonunu azaltıcı etkisi olduğu bilinmektedir. Zn Katkılı biyo-yakıt külünün kristal yapısında K_2SO_4 , KCl ve ZnCl_2 oluşumlarının bulunması partiküler madde emisyonunu azaltıcı etkisini desteklemektedir. MgCO_3 katkılı biyo-yakıt külünün kristal yapısında MgO’nin (Periclase) majör bir faz olarak oluştuğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. XRD analizi sonucu katkılı ve katkısız biyo-yakıt küllerinin mineral bileşenleri

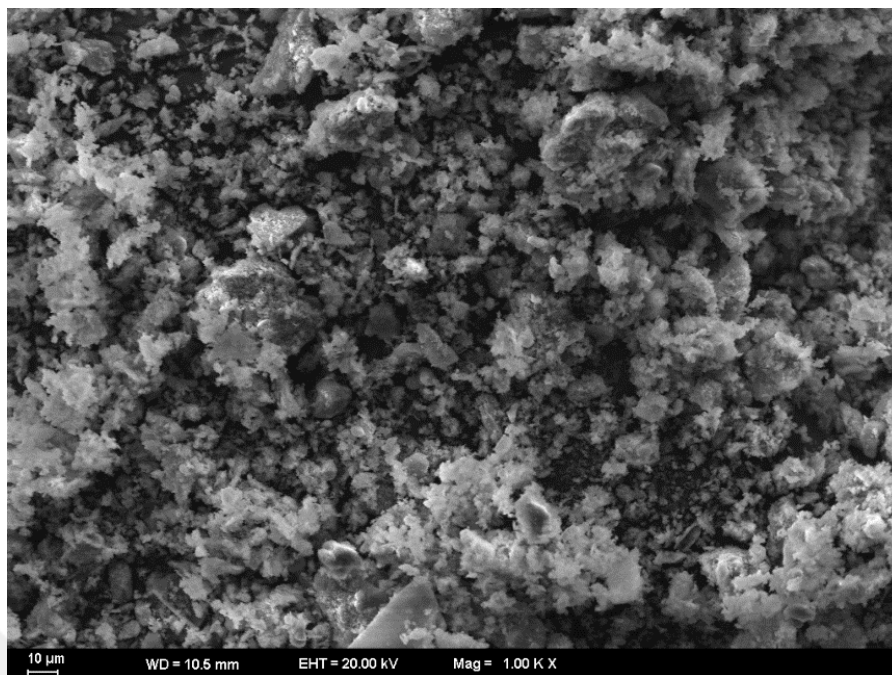
	Ham Biyo-yakıt	Zn Katkılı Biyo-yakıt	MgCO₃ Katkılı Biyo-yakıt
Quartz, SiO ₂	+	+	+
Lime, CaO	+	+	+
Calcite, CaCO ₃	+	+	+
Al ₂ O ₃	+	+	+
K ₂ O	+	+	+
Ca ₃ (PO ₄) ₂	+	+	+
Merwinite, Ca ₂ SiO ₄	+++	+++	+++
Alite, Ca ₃ SiO ₅	+	+++	+
Zincite, ZnO	+	+++	+
Periclase, MgO	+	+	+++
K ₂ SO ₄	+	++	+
ZnCl ₂		+	
KCl	+	++	+

*+++ Yüksek derecede, ++ orta derecede, + düşük derecede

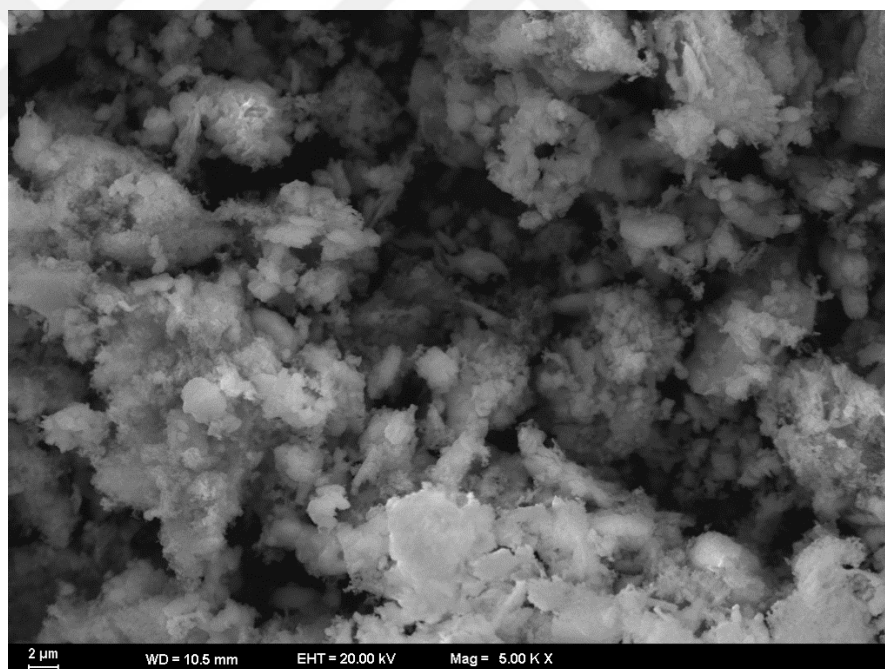
4.4.3. Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımı spektrometresi (SEM-EDX/EDS analizi

Ham biyo-yakıt ve Zn ve MgCO₃ katkılı biyo-yakıtlardan 1000°C’de elde edilen küllerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. (Şekil 4.12). Şekillerden görüldüğü üzere biyo-yakıtlar kristal ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Biyo-yakıtlarda çok fulleren tipi konsantre halkalar ve farklı büyüklüklerde küresel yapılar gözlemlenmiştir. Zn Katkılı biyo-yakıtta kısa grafit yapılar da gözlemlenmiştir. Şekil 4.12’de verilen EDX analizi ile katkı maddeleri eklenmesi ile biyo-yakıtların kristal yapılarındaki elemental değişimler analiz edilmiştir.

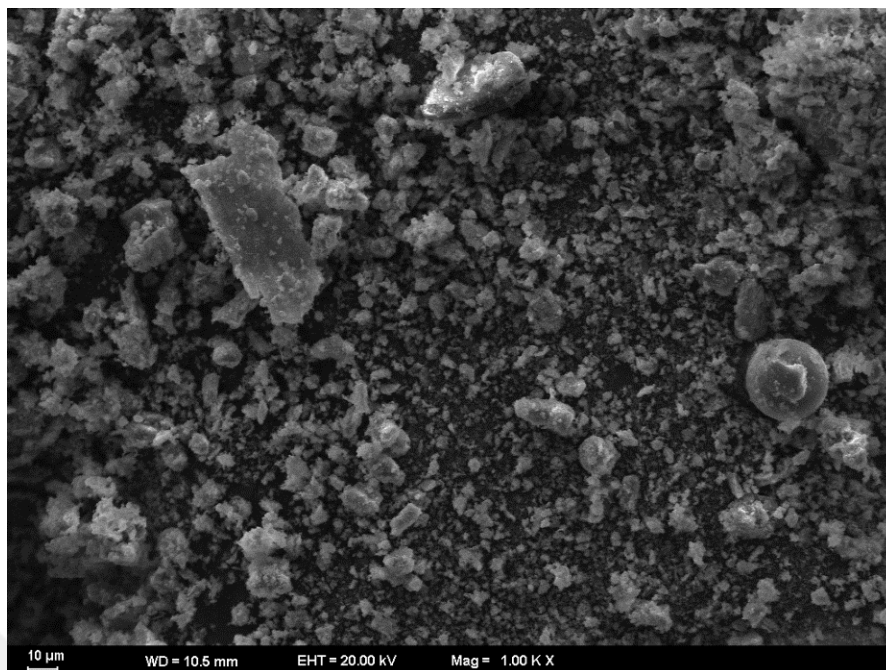
(a1)



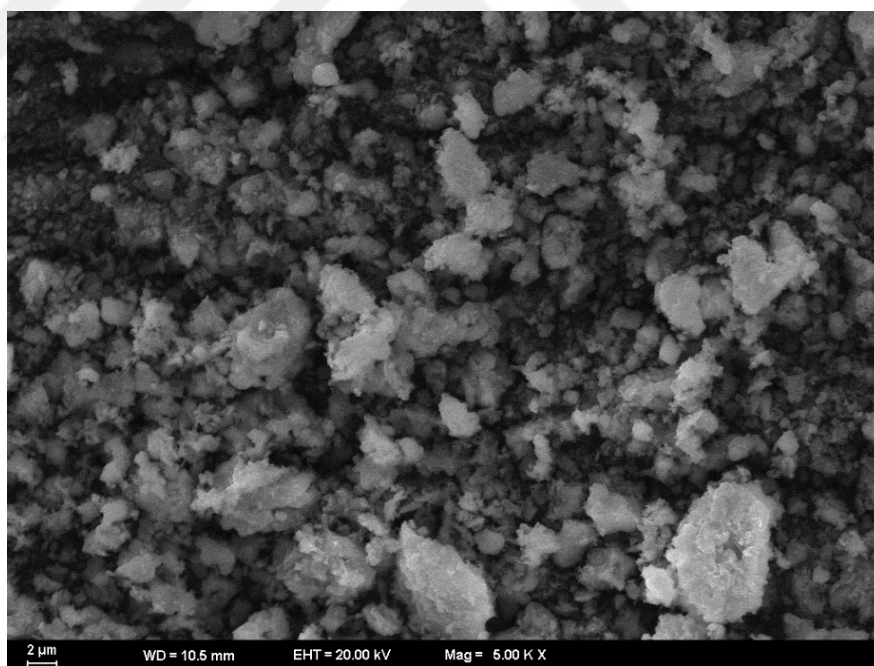
(a2)



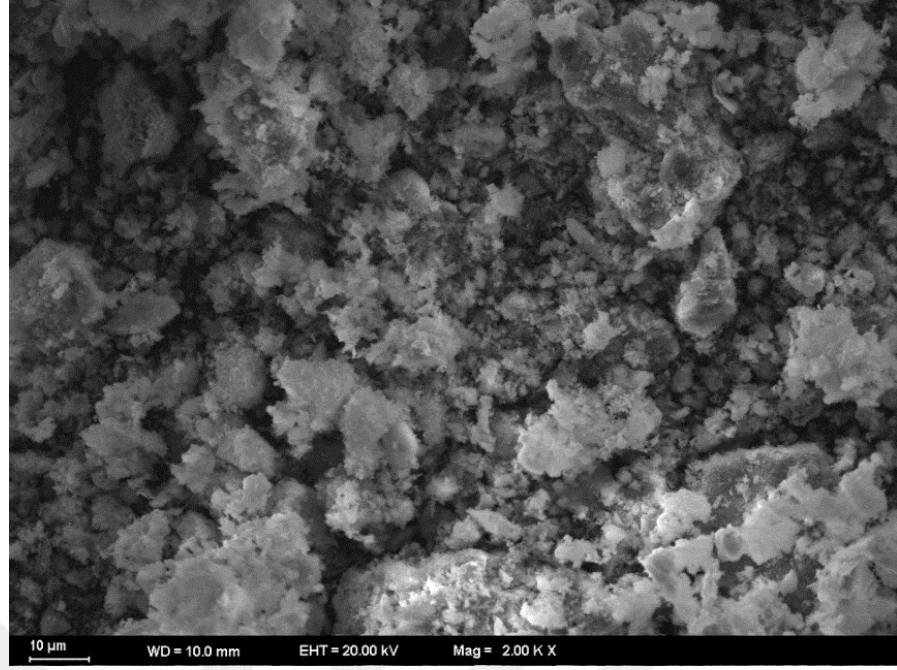
(b1)



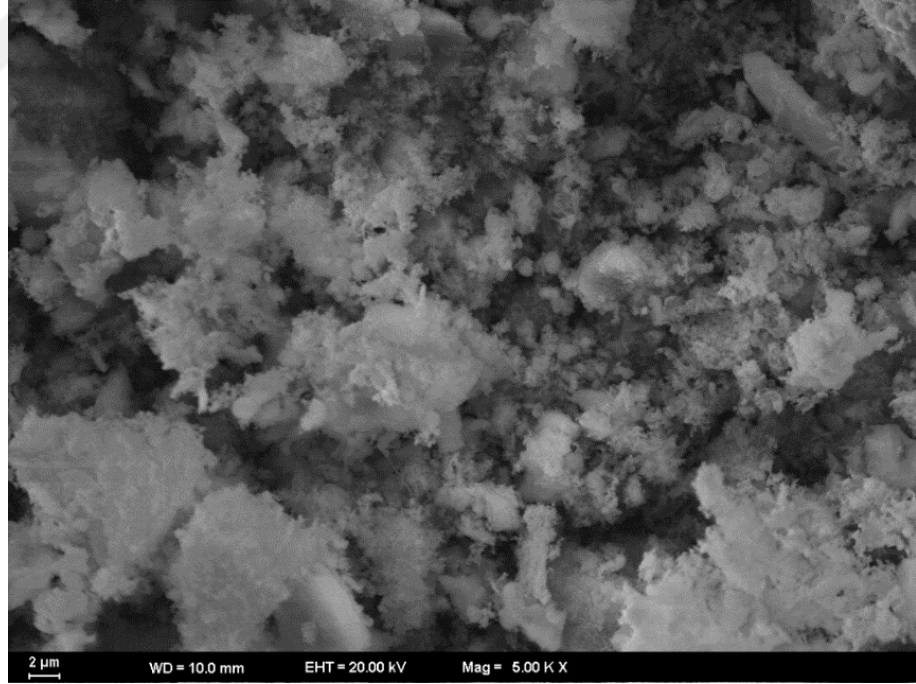
(b2)



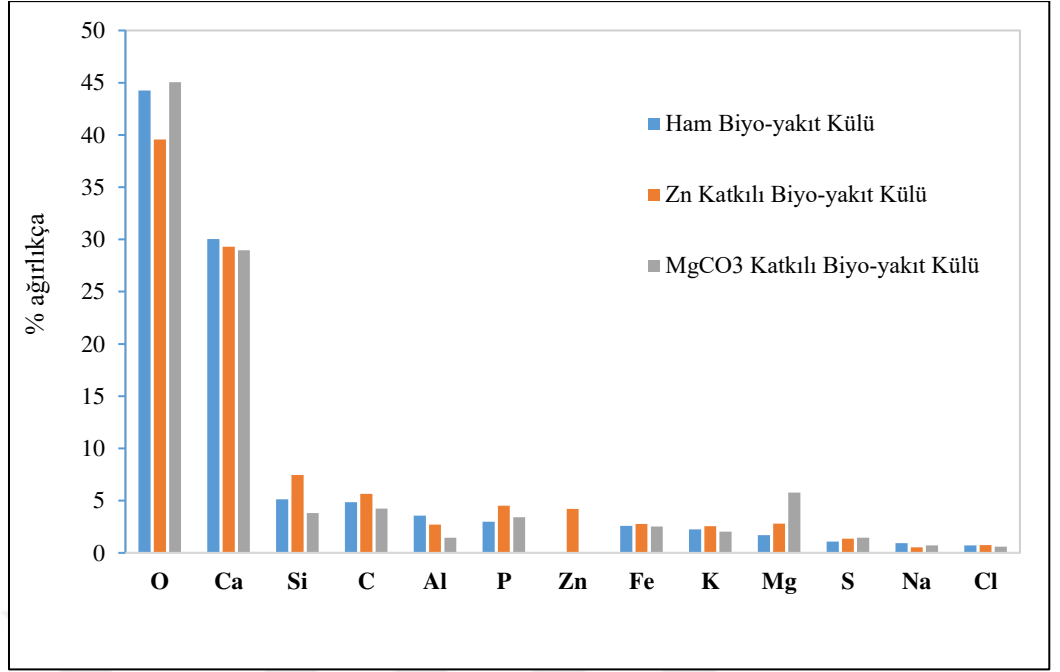
(c1)



(c2)



Şekil 4.11. Ham ve katkılı biy0-yakıt küllerinin SEM görüntüleri (a1, a2) Ham biyo-yakıt külü, (b1, b2) Zn katkılı biyo-yakıt külü, (c1, c2) MgCO₃ katkılı biyo-yakıt külü,



Şekil 4.12. Katkılı ve katkısız biyo-yakıt küllerinin EDX analizleri

EDX analizinden de görüleceği üzere biyoyakıt külünde O ve Ca yüksek oranda bulunmaktadır. Kalsiyumun biyoyakıt külünde aglomerasyonu engelleyici etkisinin olduğu bilinmektedir (Zevenhoven-Onderwater, 2001). Zn ve MgCO₃ katkı maddelerinin biyo-yakıtın kül oranında Zn ve Mg konsantrasyonunu artırdığı EDX analizi ile de belirlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Enerjide sürdürülebilirliğin sağlanması enerji kaynaklarının verimli kullanımına ve yenilenebilir enerji kaynakları ve temiz enerji teknolojileri ile sağlanabilir. Yenilenebilir kaynaklar arasında biyoyakıtlar karbon nötr yapıları ile çevre dostu katı yakıt alternatifi olarak kullanılan ve atık yönetimini de destekleyerek çoklu fayda sağlayan kaynakların başında gelmektedir. Doğada bol miktarda bulunan, değerlendirilmediği takdirde atık problemi oluşturan biyoyakıt kaynakları pelet yakıt sektörü için potansiyel ham maddelerdir. Bu kaynakların çevre dostu enerji kaynakları haline getirilmesi ülke ekonomisine sürdürülebilir katkı sağlarken atık problemlerinin ve sera gazı emisyonlarının azaltılmasına yardımcı olabilir.

Bu tez çalışmasının yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyo-yakıtların kullanılmasına yönelik yakma sistemlerinde işletme problemi olmaksızın düşük sera gazı ve partiküler madde emisyonu ile enerji dönüşümünün gerçekleştirilmesi için katkı maddelerinin kullanılması, yakıta özgü uygun katkı malzemesinin belirlenmesi ve katkı malzemelerinin yakıt performanslarına etkisi incelenmiştir.

Çalışma sonunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- ✓ Çalışmanın ilk aşamasında yakıta uygun katkı maddesinin belirlenmesi için TGA-DTA analizine dayalı bir hızlı tarama yöntemi kullanılmıştır. Ham madde olarak seçilen tavuk atığı ve çam talaşından ağırlıkça eşit oranlarda edilen biyoyakıtlar farklı katkı maddeleri (SiO_2 , CaHPO_4 , MgCO_3 , MnCO_3 , MgPO_4 , Kaolin, CaO , Zn ile ağırlıkça %2 oranında karıştırılmış 550 °C’de kül fırınında biyo-yakıt külleri oluşturulmuştur. Elde edilen küller TGA-DTA analizi ile oksijen ortamında 1000 °C’ye kadar ısıtılmış ve farklı katkı maddelerinin meydana getirdiği kütle kaybı verileri kullanılarak yakıt karışımına uygun katkı maddesi Zn ve MgCO_3 olarak belirlenmiştir.
- ✓ İkinci bölümde, seçilen katkı maddelerinin biyo-yakıtın termal bozunmasına etkisi piroliz, yanma ve oksijen-yakıt yanma koşullarında TGA-FTIR analizi ile incelenmiştir.
- Biyo-yakıt karışımının piroliz ortamında termal bozunması üç ana bölgede meydana gelmiştir. Bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık değerleri 368-370 °C aralığındadır. Ham biyo-yakıtın kalıntı miktarı %15,3, Zn katkılı biyoyakıtın kalıntı oranı %18 ve MgCO_3 katkılı biyoyakıt karışımının kalıntı oranı ise %18,1 bulunmuştur. Ham ve katkılı biyo-yakıtların DTG eğrilerinin birbiriyle önemli oranda örtüşüyor olması katkı

malzemelerinin katalitik etki göstermediğini ancak reaktiviteyi azaltarak süreci düşük oranda geciktirdiğini göstermektedir.

- Yanma sürecinde kütle kaybı üç aşamada gerçekleşmiştir. Katkı maddelerinin yanma profiline önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. En fazla kütle kaybı 180-420 °C aralığında selüloz ve hemiselülozun bozunması ve uçucu madde ve sabit karbonun yanma sürecidir. 400-600 °C aralığında ise ligninin bozunması ve çarın yanması süreçleri gerçekleşmiştir. DTG profillerinde katkı maddelerinin eklenmesi ile ağırlık kaybının azaldığı görülmektedir. Katkı maddelerinin tutuşma sıcaklığı ve tükenme sıcaklığında artışa sebep olmuş, MgCO₃ katkı maddesinin yanmayı geciktirici etkisinin, Zn katkı maddesine göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, katkı maddelerinin yanma indeksinde de azaltıcı etkisi olduğu görülmüştür.

- Oksi-yakıt yanma sürecinde kütle kaybı, piroliz ve hava ortamında yanma süreçlerindeki benzer şekilde üç aşamalı gerçekleşmiştir. Yanma ortamına kıyasla, başlangıç sıcaklığının değişmediği, selüloz ve ligninin ayrışmasını geciktirdiği ve tutuşma sıcaklığının arttığı belirlenmiştir. Ayrıca tükenme sıcaklığında azalma ve yanma indeksinde artış meydana gelmiştir.

- Biyo-yakıt karışımının yakılmasında düşük partiküler madde emisyonu sağlayan Zn ve MgCO₃ katkı maddelerinin baca gazı salınımları yanma ve oksi-yakıt yanma koşullarında TGA-FTIR ile analiz edilmiştir. En yüksek emisyonun CO₂ olduğu, oksi-yakıt yanma sürecinin ve yakıt karışımına katkı maddelerinin eklenmesinin CO₂ emisyonlarını azaltıcı etki gösterdiği görülmüştür. Oksi-yakıt yanma koşullarında hava ortamına göre daha yüksek CO emisyonu meydana gelmiştir. NO_x salınımı düşük oranda meydana gelmiş ve katkı maddeleri de azaltıcı etki göstermiştir. Oksi-yakıt yanma sırasındaki SO₂ emisyonları hava ortamına göre daha düşük bulunmuştur. Katkılı biyo-yakıtlarda ham biyoyakıt göre hava ortamında daha düşük HCl emisyon oluştuğu ve oksiyakıt yanma ortamında emisyonunda azalma olduğu görülmüştür.

- Zn'nun MgCO₃'a göre partiküler madde ve baca gazı (CO, SO₂, NO_x, HCl) emisyonları açısından daha uygun bir katkı maddesi olduğu sonucuna varılmıştır.

✓ Çalışmanın son bölümünde ham ve katkılı biyo-yakıt külleri XRD, XRF ve SEM-EDX analizleri ile incelenmiştir.

- XRF analizinde biyo-yakıt küllerinin yapısında yüksek oranda CaO ve SiO₂ bileşikler bulunduğ, P₂O₅, K₂O, Fe₂O₃, MgO bileşiklerinin oranlarının yüksek olduğu

belirlenmiştir. Katkılı biyo-yakıt küllerinde beklendiği üzere Zn ve MgO konsantrasyonlarında artışlar ölçülmüştür.

- XRD analizi ile kül yapısında kristal fazların yanında amorf bir yapının bulunduğu, Ca_2SiO_4 (Merwinite) ve Ca_2SiO_5 (Alite) majör faz olarak bulunurken, Zn katkılı külün kristal yapısında ZnO fazının, MgCO_3 katkılı biyo-yakıt külünün kristal yapısında ise MgO'nun (Periclase) majör bir faz olarak oluştuğu belirlenmiştir.
- SEM-EDX analizinde küllerin morfolojik yapısında çok fulleren tipi konsantre halkalar ve farklı büyüklüklerde küresel yapılar bulunduğu, Zn katkılı külde kısa grafit yapıların da bulunduğu gözlemlenmiştir. EDX analizi külde yüksek oranda O ve Ca bulunduğunu katkılı küllerde ise Zn ve Mg konsantrasyonunu artırdığı göstermiştir.

Yürütülen çalışma ile tavuk gübresi ve odun talaşının eşit oranlarda karıştırılmasıyla elde biyo-yakıtın ağırlıkça %2 oranında Zn ve MgCO_3 katkı maddeleri eklenerek enerji üretiminde kullanılmasının partiküler madde ve baca gazı emisyonlarının azaltılması için faydalı olacağı ve Zn'nun söz konusu biyo-yakıt karışımı için en uygun katkı maddesi olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmadan elde edilen veriler ile katkılı biyo-yakıt karışımının pelet yakıt haline getirilerek yakma sistemlerinde partiküler madde, baca gazı emisyonları ve olası işletme problemlerinin test edilmesi ileriye dönük bir çalışma olarak önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abas N., Kalair A., ve Khan N. (2015). Review of fossil fuels and future energy Technologies. *Futures*, 69, 31-49. <https://doi.org/10.1016/j.futures.2015.03.003>
- Acharya B., Dutta A., Mahmud S., Tushar M., ve Leon M. (2014). Ash Analysis of Poultry litter, willow and oats for combustion in boilers, *Journal of Biomass to Biofuel*, 1, 16-26, <https://doi.org/10.11159/jbb.2014.003>
- Akyürek Z. (2024). The effect of additives on particulate matter emissions from biomass Combustion. In: Gautam, S., Kumar, R.P., Samuel, C. (Ed.) *Aerosol Optical Depth and Precipitation*. Springer, cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-55836-8_16
- Akyürek Z. (2021). Carbon dioxide sequestration assessment through Pyrogenic Biomass: Case for Turkey, *Polish Journal of Environmental Studies*, 30(3), 1-9. <https://doi.org/10.15244/pjoes/129688>
- Akyürek Z. (2019) Energy Recovery from Animal Manure: Biogas Potential of Burdur Turkey, *Eskişehir Technical University Journal of Science and and Technology a- Applied Sciences and Engineering*, 20, 161–170.
- Akyürek Z., ve Güngör A. (2021). Gasification of forest residues for sustainable development in the Mediterranean Region of Turkey, *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 9(3), 411-414.
- Akyürek Z., ve Coşkun S. (2022). Waste to Energy generation potential of municipal Solid Waste: Case for TR-61 Region of Turkey, *Current Research In Engineering*, Bardak S., Yalçın N., Yurdakul Ö. (Ed.), Gece Publishing, ISBN:978-625-430-136-0.
- Bargezar R., Yozgatlıgil A., Olgun H., Atımtay A. (2020). TGA and kinetic study of different torrefaction conditions of wood biomass under air and oxy-fuel combustion atmospheres. *Journal of Energy Institute*, 93, 889-898.
- Başer E., ve Aceroğlu, M. (2014). Technical problems related to pelletization and utilization of fuel pellets made from agricultural residues, *4th Conference on Energy Agriculture and Biofuels*.
- Chen C., Zhao C., ve Pang K. (2007). Calcination and sintering characteristics of limestone under O₂/CO₂ combustion atmosphere, *Fuel Processing Technology*, 88, 171-178.
- Dias K.C., Garcia-Perez M., Bibens B., ve Melear N. (2008). Slow pyrolysis of poultry litter and pine woody biomass: Impact of chars and bio-oils on microbial growth. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 43, 714–72. <https://doi.org/10.1080/10934520801959864>
- Díez L.I., García-Mariaca A., Canalís P., ve Llera E. (2023). Oxy-combustion characteristics of torrefied biomass and blends under O₂/N₂, O₂/CO₂ and

O2/CO2/H2O atmospheres, *Energy*, 284, 128559.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128559>

DIB, Dış İşleri Bakanlığı (2024). *Türkiye'nin Uluslararası Enerji Stratejisi*. Erişim Adresi: https://www.mfa.gov.tr/turkiye_nin-enerji-stratejisi.tr.mfa (Son Erişim Tarihi: 05/08/2024)

Dragutinovic N., Nakomcic-Smaragdakis B., Djuric S., ve Djordjic D. (2019). Investigation of additives in combustion of wheat straw pellets in a small scale boiler, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 11 (4), 43101, <https://doi.org/10.1063/1.5088640>.

EI, Energy Institute, (2023). *Statistical Review of World Energy*. Erişim Adresi: https://www.energyinst.org/data/assets/pdf_file/0004/1055542/EI_Stat_Review_PDF_single_3.pdf (Son Erişim Tarihi: 05/08/2024)

Enerdata (2023). *World Energy Production*. Erişim Adresi: <https://yearbook.enerdata.net/electricity/world-electricity-production-statistics.html> (Son Erişim Tarihi: 05/08/2024)

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (2022) *Türkiye Ulusal Enerji Planı (UEP)*. Erişim Adresi: https://enerji.gov.tr/Media/Dizin/EIGM/tr/Raporlar/TUEP/T%C3%BCrkiye_Ulusal_Enerji_Plan%C4%B1.pdf (Son Erişim Tarihi: 05/08/2024)

Enestam S., Backman V., Mäkelä K., ve Hupa M. (2013). Evaluation of the condensation behavior of lead and zinc in BFB combustion of recovered waste wood. *Fuel Processing Technology*, 105, 161-169.

Fan J., Xu M., Li F., Yang L., ve Zhang L. (2018). Carbon capture and storage (CCS) retrofit potential of coal-fired power plants in China: the technology lock-in and cost optimization perspective. *Applied Energy*, 229, 326-334. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.07.117>

Fischer G., ve Schrattenholzer L. (2001) Global bioenergy potentials through 2050. *Biomass and Bioenergy*, 20(3), 151-159. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00074-X](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00074-X)

Galina N.R., Romero Luna C.M., Arce G.L.A.F., ve Ávila I. (2019). Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis, *Journal of Energy Institute*, 92, 741-754.

Garcia-Maraver, A., Zamorano, M., Fernandes, U., Rabaçal, M., ve Costa, M. (2014). Relationship between fuel quality and gaseous and particulate matter emissions in a domestic pellet-fired boiler, *Fuel*, 119, 141-152.

Gollmer C., Höfer I., ve Kaltschmitt M. (2019). Additives as a fuel-oriented measure to mitigate inorganic particulate matter (PM) emissions during small-scale combustion of solid biofuels. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9, 3–20.

- Grønli M.G., Várhegyi G., ve Di Blasi C. (2002). Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, 4201-4208, <https://doi.org/10.1021/ie0201157>
- Heil P., Toporov D., Förster M., ve Kneer R. (2011). Experimental investigation on the effect of O₂ and CO₂ on burning rates during oxyfuel combustion of methane. *Proceedings of Combustion Institute*, 33, 3407-3413.
- Höfer I., ve Kaltschmitt M. (2019). Assessment of additives avoiding the release of problematic species into the gas phase during biomass combustion-development of a fast screening method based on TGA. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9, 21-33. <https://doi.org/10.1007/s13399-016-0229-3>
- Höfer I., Huelsmann T., ve Kaltschmitt M. (2021). Influence of Ca- and Al-additives on the pollutant emissions from blends of wood and straw in small-scale combustion. *Biomass and Bioenergy*, 150, 106135. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106135>
- Huelsmann T., Mack R., Kaltschmitt M., ve Hartmann H. (2019). Influence of kaolinite on the PM emissions from small-scale combustion. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9, 55-70. <https://doi.org/10.1007/s13399-018-0316-8>.
- IEA, International Energy Agency (2023). *Renewables 2023-Analysis and forecasts to 2028*. Erişim Adresi: <https://www.iea.org/reports/renewables-2023> (Son Erişim Tarihi: 05/08/2024)
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climatic Change (2016) *The 5th assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, Cambridge University Press, Cambridge. Erişim Adresi: <https://www.ipcc.ch/assessment-report/ar5/> (Son Erişim Tarihi: 05/08/2024)
- Jaiswal K.K, Chowdhury C.R., Yadav D., Verma R., Jaiswal K.S., Sangmesh B., ve Karuppasamy K.S.K. (2022). Renewable and sustainable clean energy development and impact on social, economic, and environmental health. *Energy Nexus*, 7, 100118. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100118>
- Jak E, Hayes P.C., Degterov S., Pelton A.D., ve Wu P (1997). Thermodynamic optimization of the systems PbO-SiO₂, PbOZnO, ZnO-SiO₂ and PbO-ZnO-SiO₂. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28, 1011–1018.
- Jenkins, B., Baxter, L., ve Miles, T. (1998) Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54, 17–46.
- Jia G. (2021). Combustion Characteristics and Kinetic Analysis of Biomass Pellet Fuel Using Thermogravimetric Analysis. *Processes*, 9, 868. <https://doi.org/10.3390/pr9050868>
- Jia L., Anthony E.J., Lau I., ve Wang J. (2006). Study of coal and coke ignition in fluidized beds, *Fuel*, 85, 635-642. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.09.012>

- Kapluhan E. (2014). A Research in the Field of Energy Geography: Usage of Biomass Energy in the World and Turkey. *Marmara Coğrafya Dergisi*, 30, 97-125. <https://doi.org/10.14781/MCD.2014308146>
- Katsaros G., Sommersacher P., Retschitzegger S., Kienzl N., Tassou S.A., ve 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>
- Kim S.S., ve Agblevor F.A., (2007). Pyrolysis characteristics and kinetics of chicken litter. *Waste Management* 27, 135-140. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.01.012>
- Koralkar N.V., Kumar M., Kumar R., ve Ghodke P.K. (2024). Biomass Energy and Its Conversion. *Clean and Renewable Energy Production*. Wiley, <https://doi.org/10.1002/9781394174805.ch19>
- Koziński J A ve Saade R (1998). Effect of biomass burning on the formation of soot particles and heavy hydrocarbons. An experimental study. *Fuel*, 77(4), 225-237
- Kozinski JA ve Zheng G (1998). Patterns of Metals and PACs During Heating of Biologically Treated Deinking Byproducts. *Combustion Science and Technology*, 138(1-6), 363-380
- Kupka T., Mancini M., Irmer M., ve Weber R. (2008). Investigation of ash deposit formation during co-firing of coal with sewage sludge, saw-dust and refuse derived fuel. *Fuel*, 87, 2824-2837
- Lai Z., Ma X., Tang Y., ve Lin H. (2011). A study on municipal solid waste (MSW) combustion in N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmosphere from the perspective of TGA, *Energy*, 36, 819-824.
- Li X., Miao W., Lv Y., Wang Y., Gao C., ve Jiang D. (2018). TGA-FTIR investigation on the co-combustion characteristics of heavy oil fly ash and municipal sewage sludge. *Thermochimica Acta*, 666, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.05.023>
- Lin Y., Ma X., Ning X., ve Yu Z. (2015). TGA-FTIR analysis of co-combustion characteristics of paper sludge and oil-palm solid wastes. *Energy Conversion and Management*, 89, 727-734. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.10.042>
- Liu C., Liu X., Bi X., Liu Y., ve Wang C. (2011). Influence of Inorganic Additives on Pyrolysis of Pine Bark, *Energy and Fuels*, 25, 1996-2003. <https://doi.org/10.1021/ef200152s>
- Liu Z. (2017). China's plans and policies for reducing CO₂ emission from biomass-fired power plants: Modeling and economic study, *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 12(11), 1001-1006. <https://doi.org/10.1080/15567249.2017.1347727>

- López-González D., Parascanu M.M., Fernandez-Lopez M., Puig-Gamero M., Soreanu G., Avalos-Ramírez A., Valverde J.L., ve Sanchez-Silva L. (2017). Effect of different concentrations of O₂ under inert and CO₂ atmospheres on the swine manure combustion process, *Fuel*, 195, 23-32.
- López R., Fernández C., Fierro J., Cara J., Martínez O., ve Sánchez M.E. (2014). Oxy-combustion of corn, sunflower, rape and microalgae bioresidues and their blends from the perspective of thermogravimetric analysis, *Energy*, 74, 845-854, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.07.058>.
- Lu J.J., ve 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>
- Lv D., Xu M., Liu X., Zhan Z., Li Z., ve Yao H. (2010). Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification, *Fuel Processing Technology*, 91 (8), 903-909, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.014>
- Matúš M., Križan P., Šooš L', ve Beniak J. (2018). The effect of papermaking sludge as an additive to biomass pellets on the final quality of the fuel, *Fuel*, 219, 196–204.
- Moore P.A. (2016). Development of a new manure amendment for reducing ammonia volatilization and phosphorus runoff from poultry litter. *Journal of Environmental Quality*, 45, 1421-1429.
- Mörtenkötter H., Kerscher F., Schönsteiner M., DeYoung S., Fendt S., ve Spliethoff H. (2024). Potassium release and mitigation by additives in different biomass combustion systems, *Fuel*, 369, 131800. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131800>
- Ndibe C., Spörl R., Maier J., ve Scheffknecht G. (2013). Experimental study of NO and NO₂ formation in a PF oxy-fuel firing system, *Fuel*, 107, 749-756, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.055>
- Nguea S.M. (2023). Improving human development through urbanization, demographic dividend and biomass energy consumption, *Sustainable Development*, 31(4), 2517-2535. <https://doi.org/10.1002/sd.2528>
- Normann F., Andersson K., Leckner B., ve Johnsson F. (2008). High-temperature reduction of nitrogen oxides in oxy-fuel combustion, *Fuel*, 87, 3579-3585. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.06.013>
- Nosek R., Werle S., Borsukiewicz A., Zelazna A., ve Lagod G. (2020). Investigation of Pellet Properties Produced from a Mix of Straw and Paper Sludge, *Applied Sciences*, 10, 5450; <https://doi.org/10.3390/app10165450>
- Obernberger, I., Ingwald F., Windmann W., ve Riedl R. (1997). Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass and Bioenergy*, 12, 211-224.

- Obernberger, I., Brunner, T., ve Bärnthaler, G. (2007). Fine particulate emissions from modern Austrian small-scale biomass combustion plants, *15th European Biomass Conference and Exhibition: for Research to Market Deployment*, Berlin.
- Osborn E. F., ve Muan E.F. (1960). Phase Diagrams of Oxide Systems, American Ceramic Society and the Edward Orton Jr., *Ceramic Foundation*.
- Qiu W., Liu Y., Fan G., Song G., ve Cheng Q. (2023). Effects of Metal Additives (Fe, Zn, and Sn) on the Co-Pyrolysis of Rice Husk and Cow Manure, *Environmental Engineering Science*, 40, 402-410. <https://doi.org/10.1089/ees.2023.0030>
- Parshetti G.K., Quek A., Betha R., ve Balasubramanian R. (2014). TGA–FTIR investigation of co-combustion characteristics of blends of hydrothermally carbonized oil palm biomass (EFB) and coal, *Fuel Processing Technology*, 118, 228-234. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.09.010>
- Ren 21, *Renewables 2019 Global Status Report* (2019). Erişim Adresi: <https://www.ren21.net/gsr-2019> (Son Erişim Tarihi: 05/08/2024)
- Riedel E., ve Janiak C. (2011). *Anorganische Chemie*, 8th ed., Walter de Gruyter, Berlin. ISBN 978-3-11-022566-2.
- Risnes H., Fjellerup J., Henriksen U., Moilanen A., Norby P., Papadakis K., Posselt D., ve Sorensen L. H. (2003). Calcium addition in straw gasification. *Fuel*, 82, 641–651. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00337-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00337-X)
- Sarkodie S.A., Strezov V., Weldekidan H., Asamoah E.F., Owusu P.A., ve Doyi I.N.Y. (2019). Environmental sustainability assessment using dynamic Autoregressive-Distributed Lag simulations—Nexus between greenhouse gas emissions, biomass energy food and economic growth, *Science of the Total Environment*, 668, 318-332. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.432>
- Scheffknecht G., Al-Makhadmeh L., Schnell U., ve Maier J. (2011). Oxy-fuel coal combustion—a review of the current state-of-the-art. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5 (Suppl. 1), 16–35.
- Shah I.A., Gou., X., Zhang Q., Wu J., Wang E., ve Liu Y. (2018). Experimental study on NO_x emission characteristics of oxy-biomass combustion, *Journal of Cleaner Production*, 199, 400-410, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.022>.
- Sippula, O. (2010). Fine Particle Formation and Emissions from Biomass Combustion. *Report Series in Aerosol Science*, No:108. ISBN 978-952-5822-14-4.
- Smith A.M., ve Ross A.B. (2019). The Influence of Residence Time during Hydrothermal Carbonisation of Miscanthus on Bio-Coal Combustion Chemistry. *Energies*, 12, 523. <https://doi.org/10.3390/en12030523>
- Solarin S.A., ve Bello M.O. (2019). Interfuel substitution, biomass consumption, economic growth, and sustainable development: evidence from Brazil, *Journal of Cleaner Production*, 211, 1357-1366, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.268>

- Sözen E., Gündüz G., Aydemir D., ve Güngör E. (2017). Biyokütle Kullanımının Enerji, Çevre, Sağlık ve Ekonomi Açısından Değerlendirilmesi, *Journal of Bartın Faculty of Forestry*, 19, 148-160.
- Statistica (2022). *Primary energy consumption worldwide from 2019 to 2022, by fuel type*. Erişim Adresi: <https://www.statista.com/statistics/265619/primary-energy-consumption-worldwide-by-fuel/> (Son Erişim Tarihi: 05/08/2024)
- Stanmore B.R. (2004). The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame*, 136(3), 398-427.
- Sukiran M.A., Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Abu Bakar N., ve Loh S.K. (2017). A review of torrefaction of oil palm solid wastes for biofuel production, *Energy Conversion and Management*, 149, 101-120, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.011>.
- Tissari J., Sippula O., Torvela T., Lamberg H., Leskinen J., Karhunen T., Paukkunen S., Hirvonen M.R., ve Jokiniemi J. (2015). Zinc nanoparticle formation and physicochemical properties in wood combustion— experiments with Zn-doped pellets in a small-scale boiler, *Fuel*, 143, 404-413.
- Toftegaard M.B., Brix J., Jensen P.A., Glarborg P., ve Jensen A.D. (2010). Oxy-fuel combustion of solid fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 581-625.
- Tognotti L., Malotti A., Paterca L., ve Zanelli S. (1985). Measurement of Ignition Temperature of Coal Particles Using a Thermogravimetric Technique. *Combustion Science and Technology*, 44(1-2), 15-28. <https://doi.org/10.1080/00102208508960290>
- Torvela T., Tissari J., Sippula O., Kaivosoja T., Leskinen J., ve Virén A. (2014). Effect of wood combustion conditions on the morphology of freshly emitted fine particles, *Atmospheric Environment*, 87, 65-76.
- Uski O., Jalava P.I., Happonen M.S., Torvela T., Leskinen J., Mäki-Paakkanen J., Tissari J., Sippula O., Lamberg H., Jokiniemi J., ve Hirvonen V. (2015). Effect of fuel zinc content on toxicological responses of particulate matter from pellet combustion in vitro. *Science of The Total Environment*, 511, 331-340. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.061>
- Vamvuka D., Zografos D., ve Alevizos G., (2008). Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds, *Bioresource Technology*, 99, 3334-3344. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.049>
- Vamvuka D., ve Sfakiotakis S. (2011) Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite. *Thermochimica Acta*, 526, 192-199. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.09.021>

- Van Loo, S., ve Koppejan, J. (2008) *The handbook of biomass combustion and co-firing*. London, Sterling, VA: Earthscan.
- Vassilev S.V., Baxter D., ve Vassileva C.G. (2014). An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. *Fuel*, 117, Part A, 152-183.
- Wang Q., Han K., Wang P., Li S., ve Zhang M. (2020). Influence of additive on ash and combustion characteristics during biomass combustion under O₂/CO₂ atmosphere, *Energy*, 195, 116987. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.116987>
- Wang X., Hu Z., ve Deng S. (2014). Investigation on the synergetic effect of biomass co-firing in the atmosphere of O₂/CO₂, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 8(5): 481-488.
- Waters C.L., Janupala R.R., Mallinson R.G., ve Lobban L.L. (2017). Staged thermal fractionation for segregation of lignin and cellulose pyrolysis products: An experimental study of residence time and temperature effects. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 126, 380-389. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.05.008>
- Widjaya E.R., Triwahyudi S., ve Harsono R.R. (2019). Rice Husk Fuel Pellet: Characterization on Physical and Thermogravimetric (TGA) Combustion Properties, *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 355(1), 012057. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/355/1/012057>
- Wu X., Wei Z., Liu J., Chen Z., Evrendilek F., ve Huang W. (2021). Oxy-fuel and air combustion performances and gas-to-ash products of aboveground and below ground biomass of *Sedum alfredii* Hance, *Chemical Engineering Journal*, 422, 130312.
- Yılmaz E. (2012) *Biyokütle Yarıkoku-Kömür Karışımının Yanma Davranışlarının İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi)*. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zeng T., Weller, N., Pollex, A., ve Lenz, V. (2016). Blended biomass pellets as fuel for small scale combustion appliances: influence on gaseous and total particulate matter emissions and applicability of fuel indices, *Fuel*, 184, 689–700.
- Zevenhoven-Onderwater, M. (2001). *Ash Forming Matter in Biomass Fuels, (Doctor of Philosophy Thesis)*. Åbo Akademi, Åbo, Finland.
- Zhou S., Liang H., Han L., Huang G., ve Yang Z. (2019). The influence of manure feedstock, slow pyrolysis, and hydrothermal temperature on manure thermochemical and combustion properties, *Waste Management*, 88, 85-95.