

**T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ  
FİNAL RAPORU**

**PROJE ADI:**

**LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN İYİLEŞTİRİLMESİ  
İÇİN ÖN İŞLEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ:** Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY

**PROJE NOSU:** 2016-02.BŞEÜ.03-01

**ARAŞTIRMACILAR:**

**1-** Öğr. Gör. Elif YAMAN

**2-**Dr. Öğr. Üyesi Adife Şeyda Yargıç

**3-** Dr. Öğr. Üyesi R. Zerrin Y. Şahin

**BİLECİK, 2018**

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No.</u>
<b>1. GİRİŞ</b>	4
<b>2. BİYOKÜTLE</b>	5
<b>3. PROJE KAPSAMINDA YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	6
3.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler	6
3.1.1. Boyut küçültme	6
3.1.2. Gerçek yoğunluk tayini	6
3.1.3. Yığın yoğunluk tayini	7
3.1.4. Nem miktar tayini	7
3.1.5. Kül miktar tayini	7
3.1.6. Uçucu madde miktarı tayini	8
3.1.7. Elementel analiz	8
3.1.8. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)	9
3.1.9. Termogravimetrik yöntem (TG)	9
3.1.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	9
3.2. Biyokütleyle Asit ile Muamele Uygulanması	10
3.3. Biyokütleyle Hidrotermal Ön Muamele Uygulanması	10
3.4. Ön Muamele Edilmiş Biyokütlelerin Karakterizasyonu	11
<b>4 DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR</b>	12
4.1. Barbunya Kabuğunun Karakterizasyon Sonuçları	12
4.2. Asit ile Ön Muamele Edilmiş Barbunya Kabuğunun Karakterizasyon Sonuçları	16
4.2.1. Emdirme işlemi	16
4.2.2. Yıkama işlemi	21
4.3. Hidrotermal Ön Muamele Edilmiş Barbunya Kabuğunun Karakterizasyon Sonuçları	26
<b>4. BİLİMSEL ETKİNLİKLER</b>	30
<b>5. SONUÇ</b>	31
<b>6. KAYNAKLAR</b>	34

**ÇİZELGELER LİSTESİ**

	<b><u>Sayfa No.</u></b>
<b>Çizelge 3.1.</b> Hidrotermal ön muamele edilmiş örneklerin adlandırılması	11
<b>Çizelge 4.1.</b> Barbunya kabuğunun hammaddesel özellikleri	13
<b>Çizelge 4.2.</b> Barbunya kabuğunun elementel analizi, molar gösterimi ve ısı değeri	13
<b>Çizelge4.3.</b> Barbunya kabuğuna asit emdirilmesi ile elde edilen numunelerin hammaddesel özellikleri	17
<b>Çizelge 4.4.</b> Barbunya kabuğuna asit emdirilmesi ile elde edilen numunelerin elementel analizi, molar gösterimi ve ısı değeri	18
<b>Çizelge 4.5.</b> Barbunya Kabuğuna asitle yıkanması ile elde edilen numunelerin ham maddesel özellikleri	22
<b>Çizelge 4.6.</b> Barbunya Kabuğunun asitle yıkanması ile elde edilen numunelerin elementel analizi, molar gösterimi ve ısı değeri	22
<b>Çizelge 4.7.</b> Barbunya Kabuğunun hidrotermal ön muamelesiyle elde edilen numunelerin ham maddesel özellikleri	26
<b>Çizelge 4.8.</b> Barbunya kabuğunun hidrotermal ön muamelesiyle elde edilen numunelerin elementel analizi, molar gösterimi ve ısı değeri	27
<b>Çizelge 4.9.</b> Barbunya kabuğunun hidrotermal ön muamelesiyle elde edilen numunelerin FTIR sonuçları	28

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No.</u>
<b>Şekil 4.1.</b> Barbunya kabuğunun FTIR spektrumu	14
<b>Şekil 4.2.</b> Barbunya kabuğunun TG eğrisi	15
<b>Şekil 4.3.</b> Barbunya kabuğunun dTG eğrisi	15
<b>Şekil 4.4.</b> Barbunya kabuğunun SEM Görüntüsü (1000x)	16
<b>Şekil 4.5.</b> Barbunya kabuğunun SEM Görüntüsü (500x)	16
<b>Şekil 4.6.</b> Barbunya kabuğuna asit emdirilmesi ile elde edilen örneklerin FTIR spektrumu	18
<b>Şekil 4.7.</b> Barbunya kabuğu ve asit emdirme ile elde edilen örneklerin TG eğrileri	19
<b>Şekil 4.8.</b> Barbunya kabuğu ve asit emdirme ile elde edilen örneklerin dTG eğrileri	20
<b>Şekil 4.9.</b> 0,5 M asit emdirme ile elde edilen örneklerin SEM görüntüsü (1,00kx)	20
<b>Şekil 4.10.</b> 0,5 M asit emdirme ile elde edilen örneklerin SEM görüntüsü (1,00kx)	21
<b>Şekil 4.11.</b> 0,5 M asit emdirme ile elde edilen örneklerin SEM görüntüsü (1,00kx)	21
<b>Şekil 4.12.</b> Barbunya kabuğunun asitle yıkanması ile elde edilen örneklerin FTIR spektrumu	23
<b>Şekil 4.13.</b> Barbunya kabuğu ve asitle yıkanması ile elde edilen örneklerin TG eğrileri	24
<b>Şekil 4.14.</b> Barbunya kabuğu ve asitle yıkanması ile elde edilen örneklerin dTG eğrileri	24
<b>Şekil 4.15.</b> 0,5 M asitle yıkama ile elde edilen örneklerin SEM görüntüsü (5,00kx)	25
<b>Şekil 4.16.</b> 1 M asitle yıkama ile elde edilen örneklerin SEM görüntüsü (1,00 kx)	25
<b>Şekil 4.17.</b> 1,5 M asitle yıkama ile elde edilen örneklerin SEM görüntüsü (1,00kx)	25
<b>Şekil 4.18.</b> Hidrotermal ön muamele edilmiş bezelye kabuğunun SEM görüntüleri	29

## 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızlı artışına ve gelişen teknolojiye paralel olarak enerjiye olan talep sürekli artmaktadır. Bununla birlikte fosil enerji kaynak rezervlerinin sınırlı ve yakın bir gelecekte tükenecek olması günümüzde alternatif enerji kaynaklarının daha verimli bir şekilde değerlendirilmesi mecburiyetini doğurmaktadır. Dünyada birçok ülke, tükenbilir enerji kaynakları yerine yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından daha fazla yararlanma yoluna gitmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları başlıca; biyokütle, güneş, hidrolik, rüzgar, jeotermal, dalga enerjisi şeklinde sınıflandırılmakta olup bu enerji kaynaklarının büyük bir kısmı dünyada yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır [1].

Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynakları olarak tanımlanmaktadır. Karbon içeren organik maddeler oksijenle reaksiyona girdiklerinde ısı açığa çıkartırlar [2]. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde göz önüne alınması gereken faktörler; ekonomik olması, yenilenebilir olması, doğadaki dengeyi bozmaması, su, hava ve çevre kirliliğine yol açmaması olarak sıralanabilir. Enerji dönüştürülmesinde kullanılan teknolojinin kolay uygulanabilirliği de önemli bir faktördür. Bu nedenlerle katı organik atıklardan özellikle orman ve tarım artıklarından en basit şekilde enerji dönüşümü için değerlendirilmesi oldukça önemlidir. Ayrıca istenilen enerjinin devamlılığı da çok önemlidir. Büyük hacimdeki orman ve tarımsal ürünlerin uzak yerlere taşınması kapsadıkları önemli miktarda su nedeniyle ekonomik değildir. Teknolojide, biyokütlenin en uygun şekilde kullanılabilmesi için onun bazı özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bunlar, nem oranı (% olarak su miktarı), karbon/nitrojen oranı (C/N), kimyasal ve fiziksel özellikleridir. Enerji dönüşümünde kullanılacak biyoküteller için bu değerlerin bilinmesi son derece önemli olmaktadır [3].

Gerçekleştirilen proje kapsamında, biyokütleyle asit ile ve hidrotermal olarak uygulanan ön muameleler sonucunda, biyokütlenin yapısal özelliklerinin geliştirilmesi, enerji içeriğinin ise artırılması amaçlanmaktadır.

## 2. BİYOKÜTLE

Teknolojide, biyokütlenin en uygun şekilde kullanılması için onun bazı özelliklerinin bilinmesi gerekir. Yakıtlar için temel önemli yakıt parametreleri şunlardır; parçacık boyu ve şekli, parçacık boyut dağılımı, sabit karbon miktarı ve kömür dayanıklılığı, kül erime sıcaklığı, kül miktarı, nem miktarı ve ısıtma değeridir. Biyokütle yakıtlarında iki tür analiz yapılarak biyokütlenin fiziksel, kimyasal ve yakıt özellikleri belirlenir. Kısa (proximate) analizde; nem, uçucu madde ve kül tayini yapılır. Farktan da sabit karbon miktarı belirlenir. Bu analiz yakıtın yanma karakteristiklerinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Elementel analizde (ultimate) ise C,H,O,N,S tayini yapılır. Elementel analiz sıcaklık limitleri hakkında bilgi verir. Bu analiz sonucunda yüksek oranda karbon bulunmuşsa bu durum elde edilecek yakıtın daha az katrana sahip olacağını gösterir. Çünkü karbonun yüksek olması yakıttaki katran oluşumunu sağlayan uçucu madde miktarının azlığını gösterir. Biyokütle için yapılan en önemli fiziksel test ise sıkıştırılmış yoğunluk ölçümüdür [5].

Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımındaki olumlu yönler:

- Hemen her yerde yetiştirilebilmesi,
- Üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi,
- Her ölçekte enerji verimi için uygun olması,
- Düşük ışık şiddetlerinin yeterli olması,
- Depolanabilir olması,
- 5-35 °C arasında sıcaklık gerektirmesi,
- Sosyo-ekonomik gelişmelerde önemli olması,
- Çevre kirliliği oluşturmaması,
- Sera etkisi oluşturmaması,
- Asit yağmurlarına yol açmamasıdır.

Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımındaki olumsuz yönler:

- Düşük çevrim verimine sahip olması,
- Tarım alanları için rekabet oluşturmaması,
- Su içeriğinin fazla olmasıdır [3].

### **3. PROJE KAPSAMINDA YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Bu proje çalışmasında biyokütle kaynağı olarak tarım atığı olan barbunya kabuğu kullanılmıştır. Barbunya kabuğu farklı yöntemler kullanılarak farklı konsantrasyonlarda asit ile muamele edilmiştir.

Proje çalışmasının başlangıcı olarak boyut küçültme, gerçek yoğunluk tayini, yığın yoğunluk tayini, nem miktar tayini, kül miktar tayini ve uçucu madde miktarı tayinleri yapılmıştır. Asit ile muamele işlemi ise emdirme ve yıkama işlemleri olarak iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal ön işlem ise katı/su oranı sabit tutularak, sıcaklık ve süre değerleri değiştirilerek uygulanmıştır. Yapılan bu deneyler sonrası elde edilen örnekler elementel analiz, Fourier Transform Infrared (kızılötesi) Spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik analiz (TGA), Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-Ray Fluorescence Spektrofotometre (XRF) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

#### **3.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler**

Hammaddeye uygulanan analizler boyut küçültme işlemi, gerçek ve yığın yoğunluk tayini, nem, kül, uçucu madde tayini, elementel analiz, FTIR, TGA, SEM ve XRF olarak sıralanabilir.

##### **3.1.1. Boyut küçültme**

Kuru biyokütle yapılacak ön muamele öncesi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında bulunan Armfield FT-7A öğütme cihazı kullanılarak öğütülmüştür.

##### **3.1.2. Gerçek yoğunluk tayini**

Hammaddenin gerçek yoğunluğunun belirlenmesi amacıyla, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Micromeritics-AccuPyc II 1340 marka model gaz piknometresi kullanılmıştır.

### 3.1.3. Yiğın yoğunluk tayini

Kuru biyokütle örneği olan öğütölmüş barbunya kabuklarının yiğın yoğunluk tayini ASTM E 873-82 metoduna göre yapılmıştır [4].

$$\text{Yiğın yoğunluk}=(g_2-g_1)/V \quad (3.1)$$

$g_1$  = boş kutunun ağırlığı , (g)

$g_2$  = kutu ve örneğin toplam ağırlığı , (g)

$V$ = kibrit kutusunun hacmi, (cm<sup>3</sup>)

### 3.1.4. Nem miktar tayini

Barbunya kabuğunun içerdığı nem miktar tayini Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında bulunan Sartorius marka MA 150 model nem tayin cihazı ile yapılmıştır.

### 3.1.5. Kül miktar tayini

ASTM 1983 D-1102-84 metoduna göre kül miktar tayininin gerçekleştirilmesi için önce boş bir porselen kroze ve kapağı 600 °C'deki fırına konulmuş ve yaklaşık 48 saat sabit tartıma gelmesi için bekletilmiştir. Fırından çıkarılan kroze desikatörde yarım saat soğutulmuştur. Sabit tartıma getirilen krozeye ~2 gram biyokütle tartılarak konulmuş ve kapağı kapalı halde tartılmıştır. Daha sonra kroze, sıcaklığı 105 °C'ye ayarlanmış etüvde kurutulmuştur. Kurutma işlemine, iki tartım arasındaki fark 0,1 mg olana kadar devam edilmiştir. Sabit tartıma geldikten sonra etüvden çıkarılan kapaklı kroze içindeki örnek ile birlikte tartılmıştır. Bu tartımdan kroze ve kapağın ağırlığı çıkarılarak kuru örnek ağırlığı bulunmuştur. Kroze içindeki örnek, tüm karbon giderilinceye kadar 600 °C'deki fırında yakılmıştır. Yakma işlemi tamamlandıktan sonra fırından çıkarılan krozenin kapağı kapatılarak desikatörde yarım saat bekletilmiştir. İki tartım arasındaki fark

0,2 mg olana kadar bu işleme devam edilmiştir. Kütlece yüzde kül miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [6].

$$\text{Kül (\%)} = (g_1/g_2) \times 100 \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;

$g_1$  = Fırından alınan kül ağırlığı, (g)

$g_2$  = Etüvden alınan kuru örneğin ağırlığı, (g)

### 3.1.6. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kapaklı krozeeye, havada kurutulmuş biyokütle örneğinden 0,1 mg duyarlılıkla ~1 gram tartılmıştır. Krozenin kapağı kapatılarak 950 °C'ye getirilmiş kül fırının içerisine yerleştirilmiş ve 7 dakika kül fırında bekletilmiştir. Kül fırından alınan krozeler 1 saat desikatörde soğutulmuştur. Desikatör sonrası örneklerin tartımı alınarak uçucu madde miktarı ağırlık yüzdesi olarak hesaplanmıştır [7]. Uçucu madde miktarı ağırlık yüzdesi için aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Uçucu madde (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1 - M] \times 100 \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

$g_1$  = Kullanılan örnek ağırlığı, (g)

$g_2$  = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M= Örneğin nem yüzdesi

### 3.1.7. Elementel analiz

Barbunya kabuğunun azot, karbon, hidrojen ve oksijen içeriğini belirlemek amacıyla Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan LECO CHN/S 628 tipi cihazda elementel analiz gerçekleştirilmiştir.

Hammaddelerin ısısal değerleri (3.4)'de verilen Dulong Formülü kullanılarak hesaplanmıştır [8].

$$Q_{GVC} = 338,2C + 1442,8 \left( H - \frac{O}{8} \right) + 94,2S \quad (\text{kJ/kg}) \quad (3.4)$$

Eşitlikte; C, H ve O sırasıyla karbon, hidrojen ve oksijenin kütle kesridir.

### 3.1.8. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Hammaddelerin içerdiği fonksiyonel grupların, yapıdaki bağların durumunun, bağlanma yerlerinin belirlenmesi için barbunya kabuğunun FTIR spektrumu alınmıştır. Bunun için Üniversitemiz Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan, Perkin Elmer Spektrum 100 cihazında, 4000-380 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında ve ATR tekniği ile FTIR spektrumları alınmıştır.

### 3.1.9. Termogravimetrik yöntem (TG)

Barbunya kabuğunun ısısal kararlılığı ve ısısal bozunma davranışının belirlenmesi için termogravimetrik analiz yöntemi kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz deneyleri için Üniversitemiz Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan Seteram-LabsysEvo Termogravimetrik Analiz cihazı kullanılmıştır. Hassas terazi ile tartımı alınan örnek cihaz krozesine yerleştirilmiş ve 20 mL/dk azot akış hızında, ortam sıcaklığından 1000 °C'ye kadar 10 °C/dk, ısıtma hızında ısıtılmıştır. Elde edilen TG ve DTG verilerinden hammaddenin ısısal bozunma davranışları incelenmiştir.

### 3.1.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Bu çalışmada numunelerin SEM görüntüleri için Üniversitemiz Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan Zeiss SUPRA 40VP marka SEM cihazı kullanılmıştır.

### 3.2. Biyokütleyle Asit ile Muamele Uygulanması

Barbunya kabuğunu asit ile muamele etmek için 0,5 M, 1 M ve 1,5 M fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) kullanılmıştır.

Asit ile yıkama işleminde 5 g barbunya kabuğu üzerine 500 mL asit çözeltisi eklenmiş ve oda sıcaklığında 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözeltiden süzülerek ayrılan katının pH'ı saf suyun pH'ına eşit olana kadar yıkanmış ve etüvde 105 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Etüvden alındıktan sonra desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulan örnekler karakterizasyon çalışmaları yapılmak üzere, nem almayacak şekilde saklanmıştır.

Asit ile emdirme işleminde 5 g barbunya kabuğu üzerine 100 mL asit çözeltisi eklenmiştir. Barbunya kabuğu ve çözelti karışımları, çözelti tamamen buharlaşıp biyokütleden uzaklaşmaya kadar çeker ocakta bekletilmiştir. Bu süre sonunda çeker ocaktan alınan örnekler, saat camına alınıp tamamen kuruyana kadar açık havada bekletilmiştir. Emdirme işleminin son aşamasında numuneler 50 °C'deki etüve konulmuştur. Etüvden alındıktan sonra desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulan örnekler karakterizasyon çalışmaları yapılmak üzere, nem almayacak şekilde saklanmıştır.

### 3.3. Biyokütleyle Hidrotermal Ön Muamele Uygulanması

Biyokütleyle hidrotermal ön muamele işlemi uygulamak için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda yer alan yüksek basınç ve yüksek sıcaklık reaktörü (PARR marka, 4545B model) kullanılmıştır. Katı/su oranı 1/10 olarak sabit tutulmuştur. 10 g bezelye kabuğuna 100 mL ultra saf su eklenmiş ve reaktöre yerleştirilmiştir. Reaksiyon parametreleri olarak reaktör sıcaklığı ve ön muamele süresi sırası ile 150 °C, 190 °C, 10 dk ve 20 dk olarak değiştirilmiştir. Değiştirilen parametrelere göre isimlendirilen numunelerin kodları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Hidrotermal ön muamele süresi tamamlandığında, reaktör dıştan geçen su akımı ile oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Reaktörden alınan katı-su karışımı filtre sisteminden süzölmüş ve

katı etüvde 105 °C'de kurutulmuştur. Karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi için nem almayacak şekilde saklanmıştır.

**Çizelge 3.1.** Hidrotermal ön muamele edilmiş örneklerin adlandırılması

İsim	Katı/su oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
HT 150-10	1/10	150	10
HT 150-20	1/10	150	20
HT 190-10	1/10	190	10
HT 190-20	1/10	190	20

### 3.4. Ön Muamele Edilmiş Biyokütlerin Karakterizasyonu

Ön muamele uygulanarak elde edilen örneklerin yoğunluklarındaki değişimleri belirlemek için yığın yoğunluk ve gerçek yoğunluk tayinleri gerçekleştirilmiştir. Ön muamele işlemlerinin bezelye kabuğunun nem, kül ve uçucu madde içeriğine etkisinin belirlenmesi için ön analizler tamamlanmıştır. Ön muamele yöntem ve parametrelerinin biyokütlerin kimyasal yapısına etkisini belirlemek için FTIR, ısıl bozunma davranışına etkisini incelemek için TG ve yüzey morfolojisine etkisini incelemek için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler Bölüm 3.1'de verilen cihazlarda ve bezelye kabuğuna uygulanan karakterizasyon çalışmaları ile aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir.

#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Proje kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları 4. Bölüm altında verilmiştir.

##### 4.1. Barbunya Kabuğunun Karakterizasyon Sonuçları

Barbunya kabuğunun boyut küçültme işleminin ardından belirlenen yığın ve gerçek yoğunluk değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Barbunya kabuğuna paralel olarak iki set halinde yapılan yoğunluk tayini sonucunda, bu iki sonucun ortalamaları alınmış ve yığın yoğunluk değeri 0,415 g/cm<sup>3</sup>, gerçek yoğunluk değeri ise 1,445 g/cm<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Gerçek yoğunluk değerinin, yığın yoğunluk değerinden daha yüksek olması, barbunya kabuğunun gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Barbunya kabuğunun içerdiği nem, kül ve uçucu madde miktarı tayini sonuçları da Çizelge 4.1’de listelenmiştir. Hammaddenin sahip olduğu nem miktarı kütlece %10,52 olarak ölçülmüştür. Nem miktarı ortalama bir biyokütlenin nem miktarından fazla olan barbunya kabuğunun asitle muamele edilmesi ile nem miktarının azaltılması amaçlanmaktadır. Nem miktarı biyokütlenin yakıt özelliklerini doğrudan etkileyen bir faktördür ve biyokütlenin içerdiği nem miktarı azaltılarak, ısıl değerinin artırılması amaçlanmaktadır. Barbunya kabuğunun sahip olduğu kül miktarı kütlece %8,390 ve uçucu madde miktarı ise kütlece %59,622 olarak bulunmuştur.

Barbunya kabuğuna ait elementel analiz, molar gösterim ve ısıl değer sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Karbon içeriği kütlece %39,452; oksijen içeriği ise kütlece %53,890 olan barbunya kabuğunun ısıl değeri 12,872 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.1.** Barbunya kabuğunun hammaddesel özellikleri

Özellik	
Yığın Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	0,415
Gerçek yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1,445
Nem (%)	10,520
Kül (%)	8,390
Uçucu madde (%)	59,622

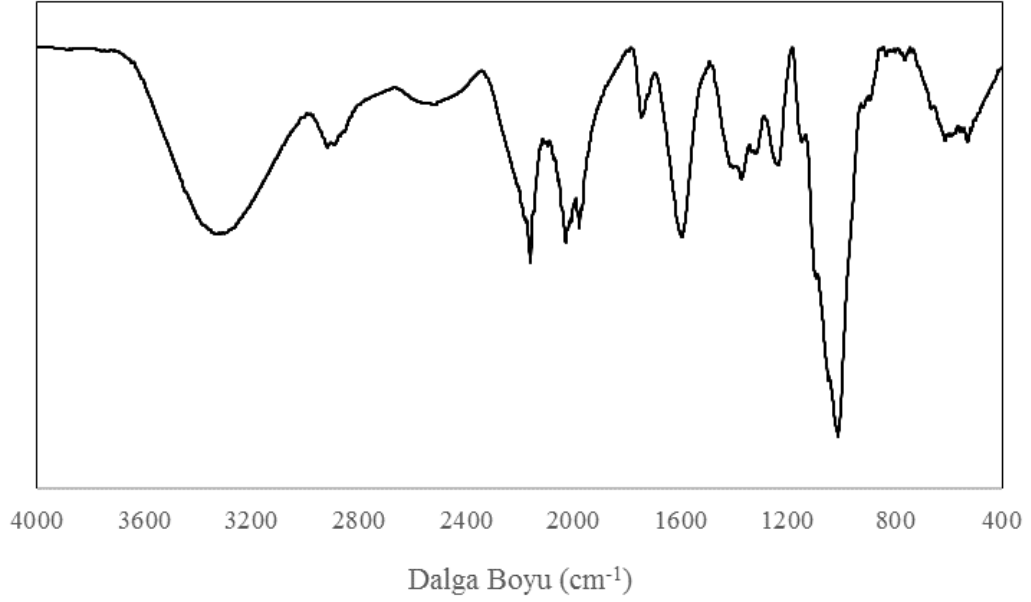
**Çizelge 4.2.** Barbunya kabuğunun elementel analizi, molar gösterimi ve ısıl değeri

Hammadde	Barbunya Kabuğu
Karbon (%)	39,45
Hidrojen (%)	6,41
Azot (%)	0,24
Oksijen (%)*	53,89
H/C	1,95
O/C	1,02
Molar Gösterim	CH <sub>1,95</sub> N <sub>0,005</sub> O <sub>1,02</sub>
Isıl Değer (MJ/kg)	12,87

\*Farktan

Barbunya kabuğunun farklı fonksiyonel gruplara sahip olduğunu gösteren FTIR spektrumu Şekil 4.1’de verilmiştir. 3337 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen geniş pik hidroksil grubunu ya da adsorplanmış suyu ifade etmektedir. 2887 cm<sup>-1</sup>’de yer alan bölge metil ve metilen gruplarında yer alan C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1860 cm<sup>-1</sup> bölgesinde karbonil grupları (C=O) yer almaktadır. 1100 cm<sup>-1</sup> bölgesinde ve 1037 cm<sup>-1</sup> bölgesinde görülen en şiddetli pik alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C-O gerilme titreşimine aittir. 800 cm<sup>-1</sup> bölgesinden sonra gözlenen pik benzen türevlerindeki C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimleridir. Elde edilen FTIR

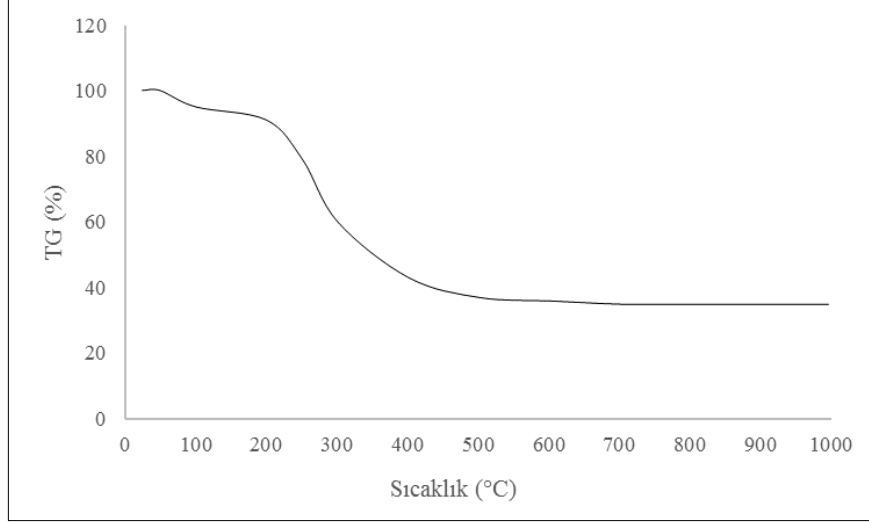
spektrumuna göre, barbunya kabuğunun karbonil grupları, eterler, esterler, alkoller ve fenol grupları içerdiği belirlenmiştir.



**Şekil 4.1.** Barbunya kabuğunun FTIR spektrumu

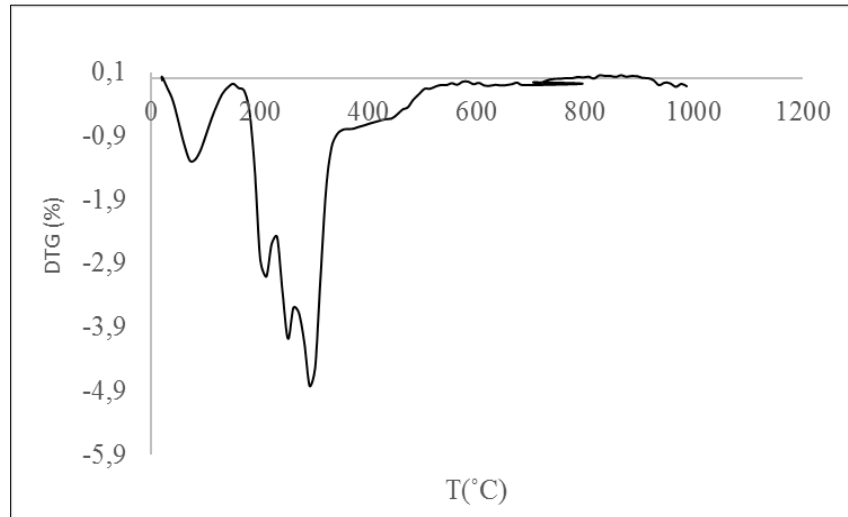
Barbunya kabuğuna ait TG eğrisi Şekil 4.2’de, dTG eğrisi ise Şekil 4.3’de verilmiştir. TG eğrisine göre üç bölgede kütle kaybının olduğu gözlenmiştir. İlk bölge 50 °C’de başlayıp yaklaşık 150 °C’de sona ermektedir. Bu bölgedeki ağırlık kaybı TG eğrisinden %5 olarak belirlenmiştir. DTG eğrisinde 1.bölge en solda küçük bir pik olarak görülmektedir. İkinci bölge ise 201-397 °C sıcaklık aralığında gözlenmiştir. İkinci bölge kütle kaybının en fazla olduğu bölgedir bu bölge aktif piroliz bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Aktif piroliz bölgesinde barbunya kabuğu kütlesinin yaklaşık %57’sini kaybetmiştir. Üçüncü bölge ise yaklaşık 397 °C’den başlayıp 800 °C’ye kadar devam etmektedir. Bu bölgede kütle kaybının hızı yavaşlamıştır. Kütle kaybı hızının yavaş olduğu bu bölge ise pasif piroliz bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Hemiselülozun, selülozun ve ligninin bozunma sıcaklıkları sırası ile 210-325 °C, 310-400 °C ve 160-900 °C aralığındadır. Buna göre aktif piroliz bölgesinde yer alan pikler, hemiselüloz ve selülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır. Lignin ise bozunmaya aktif piroliz bölgesinde

başlamakta, ancak bozunma hızı çok yavaş olduğu için bu bölgede karakteristik pik vermeyerek pasif piroliz bölgesinde de bozunmaya devam etmektedir [9].

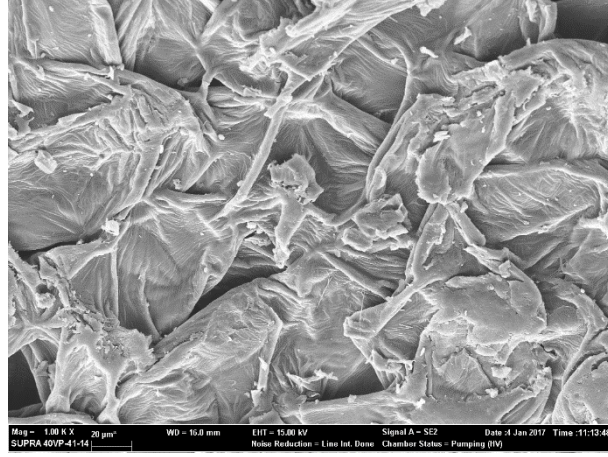


**Şekil 4.2.** Barbunya kabuğunun TG eğrisi

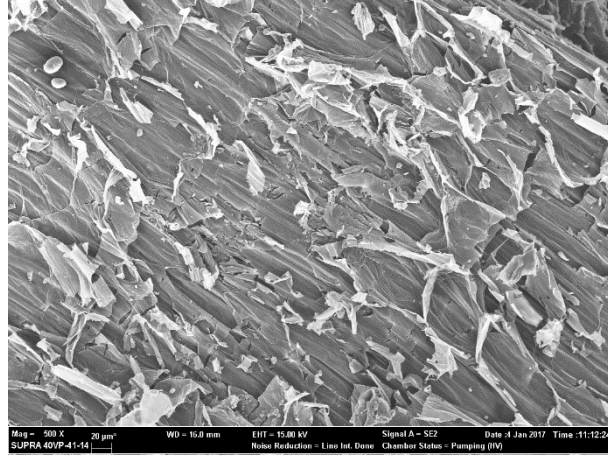
Şekil 4.4 ve 4.5'te barbunya kabuğuna ait 15 kV'da alınan 500x ve 1000x büyütme değerlerinde SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden barbunya kabuğunun tabakalı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.



**Şekil 4.3.** Barbunya kabuğunun dTG eğrisi



**Şekil 4.4.** Barbunya kabuğunun SEM Görüntüsü (1000x)



**Şekil 4.5.** Barbunya kabuğunun SEM Görüntüsü (500x)

## 4.2. Asit ile Ön Muamele Edilmiş Barbunya Kabuğunun Karakterizasyon Sonuçları

### 4.2.1. Emdirme işlemi

Barbunya kabuğuna 0,5 M, 1 M ve 1,5 M  $H_3PO_4$  emdirilmesi ile elde edilen örnekler sırası ile 0,5M-Emdirme, 1M-Emdirme ve 1,5M-Emdirme olarak adlandırılmıştır. Çizelge 4.3’de 0,5M-Emdirme, 1M-Emdirme ve 1,5M-Emdirme örneklerine ait yığın yoğunluk, gerçek yoğunluk değerleri ve örneklerin ihtiva ettiği nem, kül ve uçucu madde miktarları verilmektedir. Asit konsantrasyonu arttıkça, gerçek yoğunluk değerinde önemli bir değişiklik olmamasına rağmen, yığın

yoğunluk değerlerinde artış görülmüştür. SEM analizi ile de desteklenen sonuçlara göre fosforik asidin içerdiği fosforun barbunya kabuğu üzerinde çökmesi ile hammaddenin gözenekliliği azalmıştır. Barbunya kabuğuna asit emdirilmesi ile elde edilen numunelerin elementel analizi, molar gösterimi ve ısı değeri ise Çizelge 4.4'de listelenmiştir. En yüksek karbon içeriği, buna bağlı olarak da en yüksek ısı değeri 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> emdirilen örnekte 13,579 (MJ/kg) olarak hesaplanmıştır.

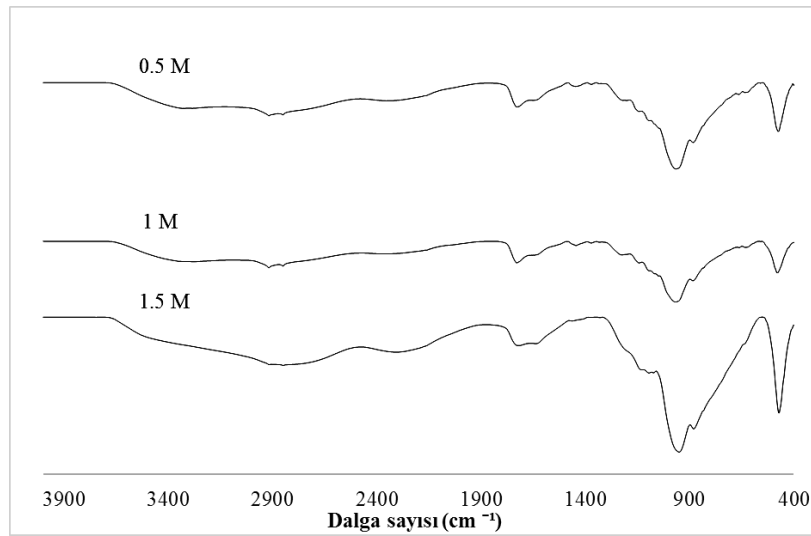
**Çizelge4.3.** Barbunya kabuğuna asit emdirilmesi ile elde edilen numunelerin hammaddesel özellikleri

Özellik	0,5M- Emdirme	1M-Emdirme	1,5M- Emdirme
Yığın Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	0,389	0,518	0,554
Gerçek yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1,487	1,426	1,498
Nem (%)	7,485	6,492	6,789
Kül (%)	7,598	6,781	5,978
Uçucu madde (%)	67,295	66,849	63,154

Barbunya kabuğuna uygulanan farklı konsantrasyonlardaki asit ile emdirme işlemi sonrasında elde edilen örneklerin FTIR spektrumu Şekil 4.6'da verilmiştir. 0,5 M ve 1M konsantrasyonundaki piklere bakıldığında; 2896 cm<sup>-1</sup> civarında yer alan bölgede alkanların C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. 1720-1728 cm<sup>-1</sup> bölgesinde C=O bağına sahip aldehitler, ketonlar, esterler ve karboksilli asitler yer almaktadır. 954-962 cm<sup>-1</sup> aralığında C-H bağının alken türevlerinin orta şiddetli eğilme titreşimleri yer almaktadır. 1,5 M konsantrasyonundaki piklere bakıldığında ise; 2912-2710 cm<sup>-1</sup> civarında yer alan bölgede alkanların C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. 1720-1623 cm<sup>-1</sup> aralığında yer alan bölgede ketonlar, esterler, aldehitler, karboksilli asitler (C=O) görülmektedir. 946 cm<sup>-1</sup>'de orta şiddetli C-H bağları görülmektedir.

**Çizelge 4.4.** Barbunya kabuğuna asit emdirilmesi ile elde edilen numunelerin elementel analizi, molar gösterimi ve ısıl değeri

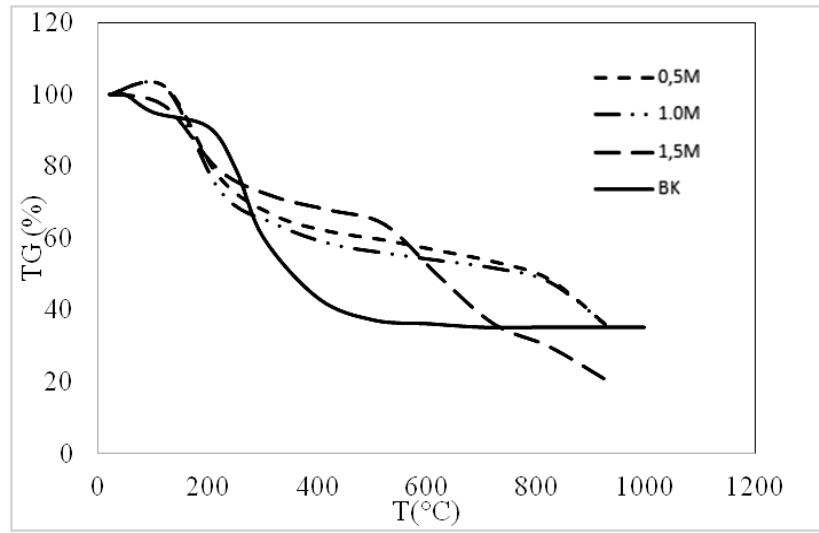
Hammadde	0,5M-Emdirme	1M-Emdirme	1,5M-Emdirme
Karbon (%)	39,481	41,597	40,258
Hidrojen (%)	5,984	6,158	5,998
Azot (%)	0,236	0,268	0,278
Oksijen (%)*	54,299	51,977	53,466
H/C	1,819	1,776	1,788
O/C	1,031	0,937	0,996
Molar Gösterim	$CH_{1,81}N_{0,005}O_{1,03}$	$CH_{1,78}N_{0,006}O_{0,93}$	$CH_{1,79}N_{0,006}O_{1,00}$
Isıl Değer (MJ/kg)	12,193	13,579	12,627



**Şekil 4.6.** Barbunya kabuğuna asit emdirilmesi ile elde edilen örneklerin FTIR spektrumu

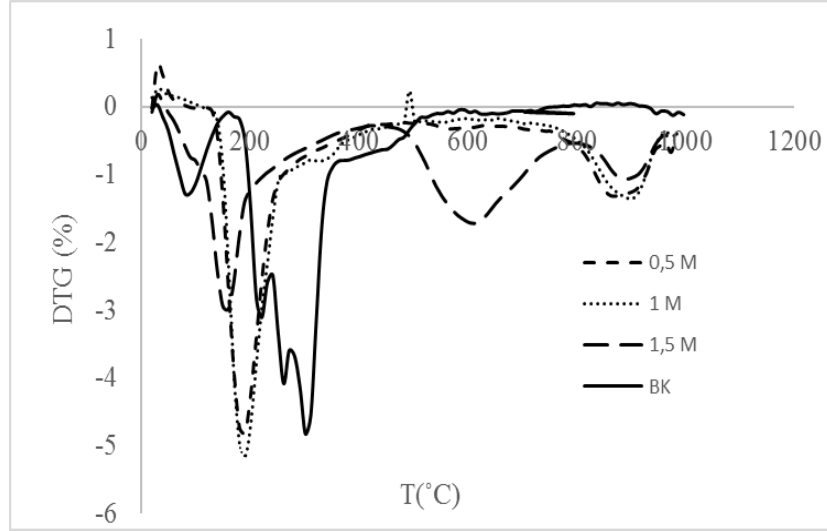
Hammaddenin 0,5 M, 1 M ve 1,5 M konsantrasyonlarındaki asit ile emdirilmesi sonucunda elde edilen TG eğrisi Şekil 4.7’de ve dTG eğrisi Şekil 4.8’de verilmiştir. 0,5 M ve 1 M asit ile muamele edilmesiyle elde edilen örneklerde TG eğrilerindeki ilk bölge 25-120 °C arasındadır yaklaşık olarak %7-10’luk bir

kütle kaybı vardır. Bu değer kısa analizlerde belirlenen nem miktar tayini ile uyumludur ve bu bölgede yapıdaki nem sıcaklık artışı ile yapıdan uzaklaşmaktadır. Asit ile emdirilmiş biyokütlelerde, barbunya kabuğuna göre farklı bir ısıl bozunma davranışı gözlenmiştir. Buna göre ısıl bozunmanın ikinci bölgesi 12-550 °C arasındadır ve bu bölgede de yaklaşık olarak %15 kütle kaybı yaşanmıştır. Üçüncü bölge ise 550-800 °C arasında olup, bu bölgede ise yaklaşık %10 kütle kaybı vardır. Biyokütlenin  $H_3PO_4$  ile emdirilmesi ile biyokütle yüzeyinde biriken fosfor, aktif ve pasif piroliz bölgesinin keskin bir şekilde ayrılmasını sağlamıştır.

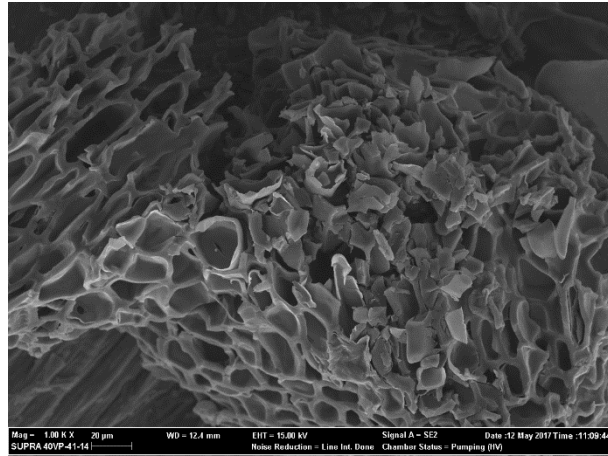


**Şekil 4.7.** Barbunya kabuğu ve asit emdirme ile elde edilen örneklerin TG eğrileri

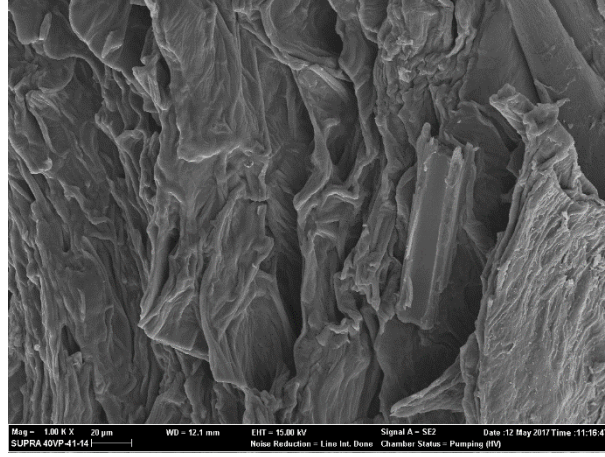
0,5 M, 1 M, 1,5 M fosforik asit ile emdirilmiş barbunya kabuklarının SEM görüntüleri sırası ile Şekil 4.9-11'de verilmiştir. Asit konsantrasyonu arttıkça fosforik asit yapısındaki fosforun gözeneklerde birikerek, gözenekleri kapadığı görülmektedir.



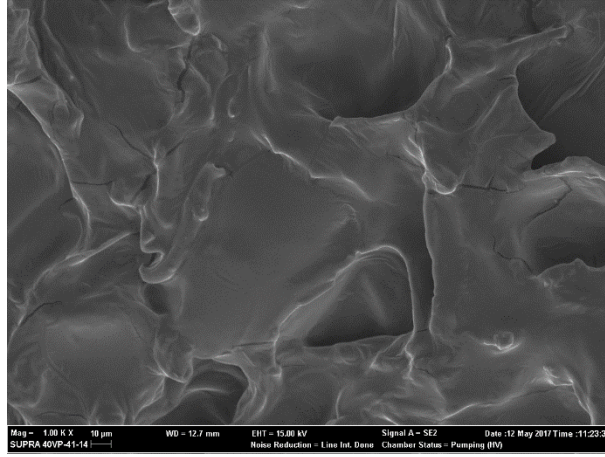
**Şekil 4.8.** Barbunya kabuğu ve asit emdirme ile elde edilen örneklerin dTG eğrileri



**Şekil 4.9.** 0,5 M asit emdirme ile elde edilen örneklerin SEM görüntüsü (1,00kx)



**Şekil 4.10.** 0,5 M asit emdirme ile elde edilen örneklerin SEM görüntüsü (1,00kx)



**Şekil 4.11.** 0,5 M asit emdirme ile elde edilen örneklerin SEM görüntüsü (1,00kx)

#### 4.2.2. Yıkama işlemi

Barbunya kabuğunun 0,5 M, 1 M ve 1,5 M  $H_3PO_4$  ile yıkanmasıyla elde edilen örnekler sırası ile 0,5M-Yıkama, 1M-Yıkama ve 1,5 M-Yıkama olarak adlandırılmıştır. Çizelge 4.5'te 0,5 M-Yıkama, 1M-Yıkama ve 1,5M-Yıkama örneklerine ait yığın yoğunluk, gerçek yoğunluk değerleri ve örneklerin ihtiva ettiği nem, kül ve uçucu madde miktarları verilmektedir.

**Çizelge 4.5.** Barbunya Kabuğuna asitle yıkanması ile elde edilen numunelerin ham maddesel özellikleri

Özellik	0,5M-Yıkama	1M-Yıkama	1,5M-Yıkama
Yığın Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	0,348	0,328	0,311
Gerçek yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1,457	1,487	1,501
Nem (%)	5,159	4,987	4,215
Kül (%)	7,365	5,157	4,961
Uçucu madde (%)	69,147	71,264	73,198

Barbunya kabuğunun asitle yıkanması ile elde edilen numunelerin elementel analizi, molar gösterimi ve ısıl değeri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Asit konsantrasyonu arttıkça, karbon içeriği artmış, oksijen içeriği ise azalmıştır. Bununla birlikte 1,5M-Yıkama örneğinde en yüksek ısıl değer 17,229 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.6.** Barbunya Kabuğunun asitle yıkanması ile elde edilen numunelerin elementel analizi, molar gösterimi ve ısıl değeri

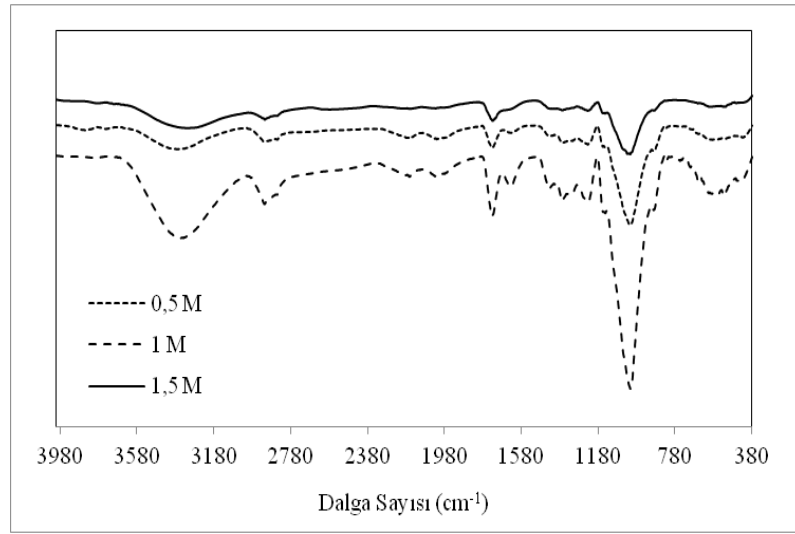
Hammadde	0,5M-Yıkama	1M-Yıkama	1,5M-Yıkama
Karbon (%)	45,089	47,184	45,951
Hidrojen (%)	6,487	6,987	7,018
Azot (%)	0,261	0,271	0,251
Oksijen (%)*	48,163	45,558	46,780
H/C	1,726	1,777	1,833
O/C	0,801	0,724	0,764
Molar Gösterim	CH <sub>1,73</sub> N <sub>0,005</sub> O <sub>0,80</sub>	CH <sub>1,78</sub> N <sub>0,005</sub> O <sub>0,72</sub>	CH <sub>1,83</sub> N <sub>0,005</sub> O <sub>0,76</sub>
Isıl Değer (MJ/kg)	15,922	17,822	17,229

\*Farktan

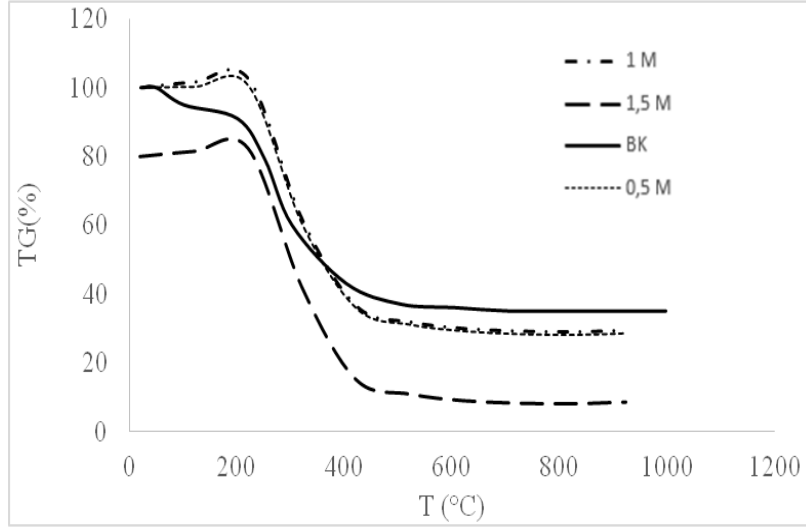
Barbunya kabuğunun asitle yıkanması ile elde edilen numunelerin FTIR spektrumu Şekil 4.12'de verilmiştir. 0,5 M ve 1 M asit ile ön muamele edilen

barbunya kabuğunun FTIR spektrumuna göre;  $1723\text{ cm}^{-1}$  civarında aldehitler, ketonlar, esterler, karboksilli asitler görülmektedir.  $1000\text{ cm}^{-1}$  civarında ise C-O esneme titreşimleri görülmektedir.

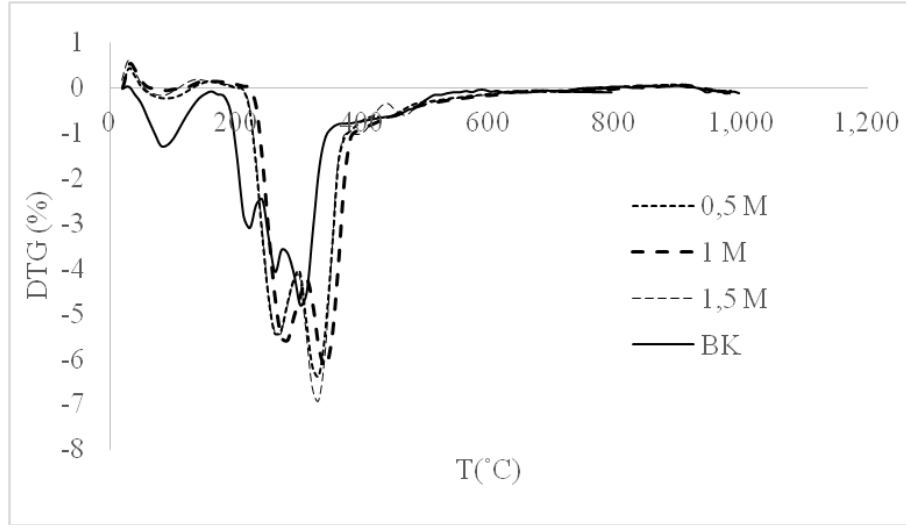
Hammaddenin 0,5 M, 1 M ve 1,5 M konsantrasyonlarındaki asit ile yıkanması sonucunda elde edilen TG eğrisi Şekil 4.13’de, dTG eğrisi ise Şekil 4.14’de verilmiştir. 0,5 M ve 1 M asit ile ön muamele edilen barbunya kabuğunun ısıl bozunma profilindeki ilk bölge  $221\text{-}422\text{ }^{\circ}\text{C}$  aralığında hemiselüloz ve selülozun bozunması ile gerçekleşmektedir. Bu TG eğrisinde, nem kaybını gösteren kütle kayıp bölgesinin belirgin bir pik vermemesi, asit ile yıkama sonucunda hammaddenin neminin azalmasından kaynaklanmaktadır. Kütle kaybı ilk kayıp bölgesinde yaklaşık olarak %65 olup, bu bölge kütle kaybının en fazla olduğu bölgedir. İkinci bölge ise  $422\text{-}922\text{ }^{\circ}\text{C}$  olan bölgedir, kütle kaybı yaklaşık olarak %7 civarındadır.



**Şekil 4.12.** Barbunya kabuğunun asitle yıkanması ile elde edilen örneklerin FTIR spektrumu

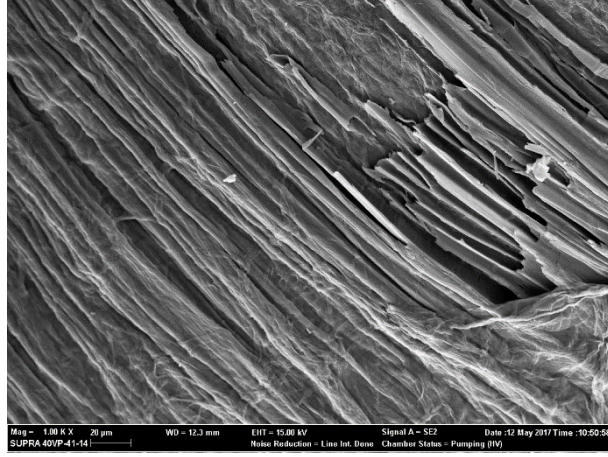


**Şekil 4.13.** Barbunya kabuğu ve asitle yıkanması ile elde edilen örneklerin TG eğrileri

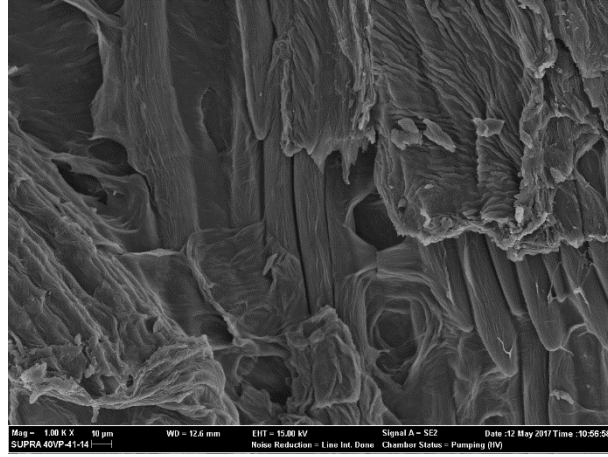


**Şekil 4.14.** Barbunya kabuğu ve asitle yıkanması ile elde edilen örneklerin dTG eğrileri

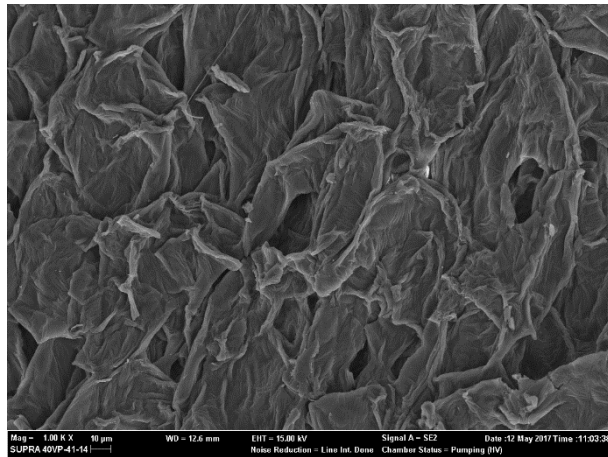
0,5 M, 1 M ve 1,5 M konsantrasyonlarında asit ile yıkama yapılan barbunya kabuğuna ait SEM görüntüleri Şekil 4.15-17'de verilmiştir. Bu görüntüler sonucunda asit konsantrasyonu arttıkça gözenek yapısının geliştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.15. 0,5 M asitle yıkama ile elde edilen örneklerin SEM görüntüsü (5,00kx)



Şekil 4.16. 1 M asitle yıkama ile elde edilen örneklerin SEM görüntüsü (1,00 kx)



Şekil 4.17. 1,5 M asitle yıkama ile elde edilen örneklerin SEM görüntüsü (1,00kx)

### 4.3. Hidrotermal Ön Muamele Edilmiş Barbunya Kabuğunun Karakterizasyon Sonuçları

Sabit katı/su oranında farklı sıcaklık ve sürelerde hidrotermal ön muamele edilen bezelye kabuğunun yığın yoğunluk, gerçek yoğunluk değerleri, nem, kül ve uçucu madde miktar sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Sonuçlar bezelye kabuğunun analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında, hidrotermal ön muamele hammaddenin yığın yoğunluğunu, nem ve kül miktarını azaltmıştır. Uçucu madde miktarı ise hidrotermal ön muamele ile artmıştır. Bir katının yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi için nem ve kül miktarının azaltılması, uçucu madde miktarının ise artırılması gereklidir. Buna göre, bezelye kabuğunun yakıt özellikleri hidrotermal ön muamele ile artırılmıştır.

150 °C sıcaklıkta 10 dk ve 20 dk süreler ile gerçekleştirilen ön muamele sonuçları karşılaştırıldığında, süre arttıkça gerçek yoğunlukta kayda değer bir değişim olmaksızın, yığın yoğunluğun azaldığı görülmektedir. Bu durum hidrotermal ön muamele süresi arttıkça, biyokütlenin gözenekliliğinin de arttığını göstermektedir. Süre 20 dk olarak sabit tutulduğunda ve sıcaklık 150 °C’den 190 °C’ye çıkarıldığında ise gözenekliliğin artması ile yığın yoğunluk azalmış, nem miktarı azalırken kül ve uçucu madde miktarı artmıştır.

**Çizelge 4.7.** Barbunya Kabuğunun hidrotermal ön muamelesiyle elde edilen numunelerin ham maddesel özellikleri

Özellik	HT 150-10	HT 150-20	HT 190-10	HT 190-20
Yığın Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	0,409	0,328	0,315	0,298
Gerçek yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1,359	1,381	1,378	1,405
Nem (%)	7,498	6,948	4,068	3,950
Kül (%)	5,981	4,097	4,657	4,698
Uçucu madde (%)	60,489	61,497	65,369	71,594

Sabit katı/su oranında farklı sıcaklık ve sürelerde hidrotermal ön muamele edilen bezelye kabuğunun karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarları, H/C ve O/C oranı, üst ısıl değer sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Elementel analizi, molar gösterimi ve ısıl değeri sonuçları bezelye kabuğunun analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında, hidrotermal ön muamele hammaddenin karbon içeriğini artırırken, oksijen içeriğini azaltmıştır. Elementel analiz sonuçları kullanılarak hesaplanan üst ısıl değerlerinin ise, 14,160-15,841 MJ/kg aralında değiştiği belirlenmiştir.

**Çizelge 4.8.** Barbunya kabuğunun hidrotermal ön muamelesiyle elde edilen numunelerin elementel analizi, molar gösterimi ve ısıl değeri

Hammadde	HT 150-10	HT 150-20	HT 190-10	HT 190-20
Karbon (%)	39,482	41,679	40,624	42,831
Hidrojen (%)	7,591	6,498	7,530	7,159
Azot (%)	0,207	0,194	0,321	0,254
Oksijen (%)*	52,720	51,629	51,525	49,756
H/C	2,30	1,87	2,22	2,00
O/C	1,00	0,92	0,95	0,87
Molar Gösterim	$\text{CH}_{2,30}\text{N}_{0,004}\text{O}_{1,00}$	$\text{CH}_{1,87}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,92}$	$\text{CH}_{2,22}\text{N}_{0,007}\text{O}_{0,95}$	$\text{CH}_{2,0}\text{N}_{0,005}\text{O}_{0,87}$
Isıl Değer (MJ/kg)	14,797	14,160	15,311	15,841

\*Farktan

Hidrotermal ön muamele edilen bezelye kabuğuna FTIR analizi uygulanarak elde edilen fonksiyonel grup analiz sonuçları Çizelge 4.9’da verilmiştir. Bezelye kabuğunun FTIR spektrumunda bulunan hidroksil, asit ve fenol gruplarının O-H gerilim bandına ait pikler, hammaddeye hidrotermal ön muamele işlemi uygulandığında elde edilmemiştir. Simetrik ve asimetrik alifatik  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  gruplarına ait olan C-H gerilim bandı pikleri ise 150 °C’de 20 dk boyunca

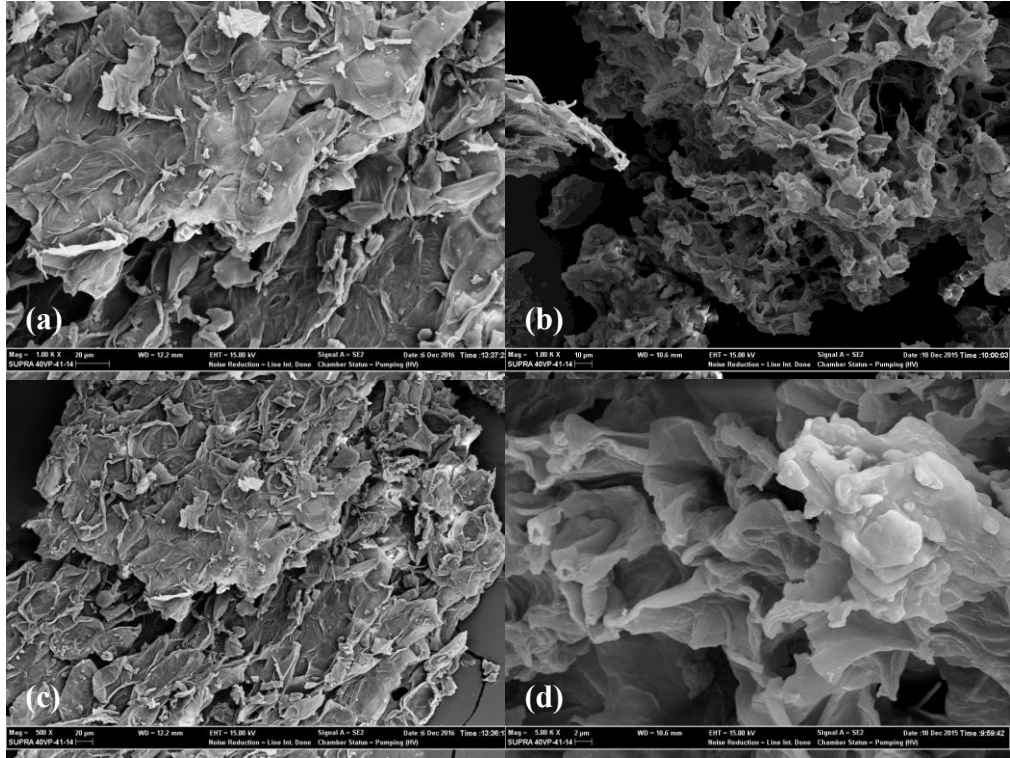
hidrotermal ön muamele işlemi sonucu elde edilen FTIR spektrumunda görülmemiştir.

Bezelye kabuğunun FTIR spektrumuna benzer olarak, 1625-1590  $\text{cm}^{-1}$ , 1600-1580-1450  $\text{cm}^{-1}$  ve 1241-1036  $\text{cm}^{-1}$  dalgaboyundaolefinik yapılar, aromatik yapılar, alkol, fenol, eter ve esterlere ait olan C=C ve C-O gerilim bandı pikleri hidrotermal işlem ile ön muamele edilmiş her bir örnekte gözlenmiştir. Benzen türevlerinin C-H eğilme bandına ait pik ise sıcaklığın 150 °C'den 190 °C'ye çıkarılması ile elde edilen HT 190-10 ve HT 190-20 örneklerinde yer almamaktadır.

**Çizelge 4.9.** Barbunya kabuğunun hidrotermal ön muamelesiyle elde edilen numunelerin FTIR sonuçları

Dalga Sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fonksiyonel Grup	Atomik yapı ve gruplar	HT 150-10	HT 150-20	HT 190-10	HT 190-20
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	-	-	-	-
2950-2800	C-H gerilim bandı	Simetrik ve asimetrik alifatik $\text{CH}_3$ ve $\text{CH}_2$	+	-	+	+
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil grubu	+	-	+	+
1625-1590	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	+	+	+	+
1600-1580 1450	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	+	+	+	+
1241-1036	C-O gerilim bandı	Alkol, fenol, eter ve ester	+	+	+	+
900-840	C-H eğilme bandı	Benzen türevi	+	+	-	-

Bezelye kabuğuna sabit katı/su oranında, farklı sıcaklık ve sürelerde hidrotermal ön muamele sonucu elde edilen HT 150-10, HT 150-20, HT 190-10 ve HT 190-20 örneklerine ait SEM görüntüleri sırası ile Şekil 4.18 (a), (b), (c) ve (d)'de verilmiştir. Hidrotermal ön muamelede sıcaklık ve süre arttığında, bezelye kabuğunun sahip olduğu yüzey pürüzlülüğü ve gözenekliliğin de arttığı SEM görüntülerinden belirlenmiştir.



Şekil 4.18. Hidrotermal ön muamele edilmiş bezelye kabuğunun SEM görüntüleri

#### **4. BİLİMSEL ETKİNLİKLER**

Proje önerisi verilirken, projenin başarıyla sürdürülmesi halinde, projeden elde edilen veriler ve sonuçlar ile ulusal/uluslararası akademik kongre, konferans ve sempozyumlarda en az 1 bildiri sunumunun yapılması öngörülmüştür. Bu amaçla proje çalışmaları 23-25 Ekim 2017 tarihinde gerçekleştirilen “International Congress of Health and Environment”da “Improving The Quality of Biomass for Renewable Solid Fuel” başlığı ile sunulmuştur.

## 5. SONUÇ

Yapılan çalışmalarda, biyokütleye ön muamele yapılması ile hammadde özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla  $H_3PO_4$  ile emdirme,  $H_3PO_4$  ile yıkama ve hidrotermal ön muamele deneyleri gerçekleştirilmiştir.  $H_3PO_4$  ile emdirme deneylerinde katı/asit çözeltisinin hacmi sabit tutulmuş ve oda sıcaklığında 0,5 M, 1 M, 1,5 M asit ile emdirme deneyleri gerçekleştirilmiştir.  $H_3PO_4$  ile yıkama deneylerinde ise yine katı/asit çözeltisinin hacmi sabit tutulmuş ve 0,5 M, 1 M, 1,5 M asit ile yıkama deneyleri gerçekleştirilerek asit konsantrasyonunun biyokütle özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Hidrotermal ön muamele deneylerinde katı/su oranı 1/10 olarak sabit tutulmuş, sıcaklık 150 °C ve 190 °C, süre ise 10 dk ve 20 dk olarak değiştirilerek sıcaklık ve sürenin biyokütle özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Hammadde olarak kullanılan bezelye kabuğu, gıda fabrikasından atık olarak elde edilmiş ve ülkemizde oldukça fazla açığa çıkan gıda fabrikası atıklarının yararlı kaynaklar olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Bezelye kabuğunun karakterizasyonu için yığın yoğunluk ve gerçek yoğunluk değerleri belirlenmiş, nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içeriği ise ön analizler yapılarak sırası ile kütlece %10,52, %8,39 ve %59,62 olarak tespit edilmiştir. Bezelye kabuğunun asitle muamele edilmesi sonucu biyokütlenin içerdiği uçucu madde miktarı artarken, kül ve nem miktarı azalmıştır. Hidrotermal ön muamele hammaddenin yığın yoğunluğunu, nem ve kül miktarını azaltmıştır. Uçucu madde miktarı ise hidrotermal ön muamele sonucu artmıştır. Bir katının yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi için nem ve kül miktarının azaltılması, uçucu madde miktarının ise artırılması gereklidir. Buna göre, bezelye kabuğunun yakıt özellikleri hidrotermal ön muamele ile artırılmıştır.

Barbunya kabuğuna asit emdirilmesi ile elde edilen numunelerde, fosforik asit yapısında bulunan fosfor, barbunya kabuğu yüzeyinde birikmiştir. Biriken fosfor barbunya kabuğunun gözenekliliğinin de azalmasına sebep olmuştur.

Isıl bozunma davranışında farklı bir bölgenin belirgin bir şekilde ortaya çıkması, fosforun biyokütlenin ısıl bozunma sürecini etkilemesi ile açıklanabilir.

Asit emdirilmesi, barbunya kabuğunun içerdiği karbon miktarını artırmış ve bununla birlikte katı yakıtların en önemli özelliği olan ısı değeri de artmıştır.

Bezelye kabuğunun içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla elementel analiz uygulanmış ve bu değerler sırası ile %39,45 %6,41, %0,25 ve %53,89 olarak bulunmuştur. Elementel analiz sonuçları kullanılarak hesaplanan ısı değeri ise 12,87 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda gerçekleştirilen fosforik asitle yıkama deneyleri sonucunda, asitle yıkamanın gözenekliliği artırdığı, karbon içeriğini artırdığı ve oksijen içeriğini de azalttığı görülmüştür. Buna bağlı olarak da asitle muamele edilmiş biyokütlenin ısı değeri artmıştır. Hidrotermal ön muamele ise bezelye kabuğunun karbon içeriğini artırırken, oksijen içeriğini azaltmıştır.

Fonksiyonel grupların belirlenmesi için Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) analizi yapılmış, biyokütleden alınan spektrumlarda adsorplanmış suya ait, karbonil, eter, ester, alkol ve benzen türevlerinin pikleri görülmüştür. Asitle muamele sonucunda hemiselüloz, selüloz ve ligninin sahip olduğu C-O bağlarının hidroliz olması sonucunda bu bağlara ait bölgedeki pik şiddetlerinde azalma görülmüştür. Bezelye kabuğunda bulunan hidroksil, asit ve fenol gruplarına ait olan O-H gerilim bandı, hammaddeye hidrotermal ön muamele işlemi uygulandığında elde edilmemiştir. Simetrik ve asimetrik alifatik gruplarına ait olan C-H gerilim bandı pikleri ise 150 °C'de 20 dk boyunca hidrotermal ön muamele işlemi sonucu elde edilen FTIR spektrumunda görülmemiştir. Benzen türevlerine ait olan C-H eğilme bandı piki ise sıcaklığın 150 °C'den 190 °C'ye çıkarılması ile elde edilen HT 190-10 ve HT 190-20 örneklerinde yer almamaktadır.

Yüzey morfolojisinin belirlenebilmesi için ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmıştır. Biyokütle kompleks ve çok tabakalı lifli yapıya sahiptir. Hidrotermal ön muamelede sıcaklık ve süre arttığında, bezelye kabuğunun sahip olduğu yüzey pürüzlülüğü ve gözenekliliğin de arttığı SEM görüntülerinden belirlenmiştir.

Biyokütlenin hammaddesel olarak değerlendirilebilmesi için düşük nem ve kül içeriğine sahip olması ve yüksek uçucu madde içeriğine sahip olması gerekmektedir. Biyokütleye asitle emdirme, asitle yıkama ve hidrotermal ön muamele uygulandığında, bezelye kabuğunun bu özellikleri iyileştirilmiştir.

Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için ise yüksek karbon, düşük oksijen ve bunlara bağı olarak yüksek ısıl değere sahip olması gerekmektedir. Ön muameleler ile bu özellikler de geliştirilmiştir. Bir biyokütlenin adsorban olarak kullanılabilmesi için ise morfolojik özelliklerinin geliştirilerek gözeneklerinin açılması gerekmektedir. Asit ile emdirme işleminde fosfor yüzeyde ve gözeneklerde birikip, bu özelliğini iyileştirememiştir; fakat asitle yıkama ve hidrotermal ön muamele yöntemlerinde barbunya kabuğunun yüzey pürüzlülüğü ve gözenekliliği artırılmıştır.

## 6. KAYNAKLAR

1. Yorgun, S., Şensöz, S., Şölener, M., Biyokütle enerji potansiyeli ve değerlendirme çalışmaları, *Uzman Enerji*, 44-48, Yıl 3, Sayı 8, 1998.
2. [http://eng.harran.edu.tr/~ccetiner/biyokutle\\_enerjisi\\_6.pdf](http://eng.harran.edu.tr/~ccetiner/biyokutle_enerjisi_6.pdf) (Erişim tarihi: 10.05.2017)
3. <http://habitatderneği.org/tr/dl/yayın/TemizEnerjiYayınları/BiyoKutle.pdf> (Erişim tarihi: 10.05.20017)
4. Burhennea, L., Messmera, J., Aicher, T., Laborie, M.P. (2013), The Effect of The Biomass Components Lignin, Cellulose And Hemicellulose on TGA and Fixed Bed Pyrolysis, *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis* 101, 177-184.
5. ASTM (1983), Standart test method for bulk density of densified particulate biomass fuels, In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts*, Easton, M.D., USA, E 873-82.
6. ASTM (1983), Standart test method for ash in wood, In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts*, Easton, M.D., USA, D-1102-84.
7. ASTM (1983), Standart test method for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel-3, In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts*, Easton, M.D., USA, E-897-82.
8. Harker, J.H., Backhurst, J.R. (1981), *Fuel and Energy* 120, Academic Press Inc., London.
9. Uzun, B.B., Yaman, E., (2014) "Thermogravimetric characteristics and kinetics of scrap tyre and *Juglans regia* shell co-pyrolysis", *Waste Management & Research*, 32 (10), 961-970.