

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIKLARIN HİDROTERMAL
KARBONİZASYONUNUN ARAŞTIRILMASI VE
ÇEVRESEL ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Sebile AÇIKALIN

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Aliye Suna ERSES YAY

Mart 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIKLARIN HİDROTERMAL
KARBONİZASYONUNUN ARAŞTIRILMASI VE
ÇEVRESEL ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Sebile AÇIKALIN

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 18/03/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Sebile AÇIKALIN

18.03.2022

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca yolumu aydınlatan ve bana inanan, gece gündüz demeden çalışmalarına destek olan, prensipleri ve ileri görüşlülüğü ile öncülük eden tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Aliye Suna ERSES YAY’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, laboratuvarında karşılaştığım teknik aksaklıklara anında müdahale eden Öğr. Gör. Dr. Kubilay YAY’a ve laboratuvarında birlikte çalıştığım arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2016-50-02-018) ve 116Y141 numaralı proje çerçevesinde desteklerinden dolayı TÜBİTAK’a teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında desteklerini yanımda hissettiğim anneme, babama ve kardeşlerime saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
1.1. Enerji Kaynağı Olarak Atık.....	1
1.2. Tezin Amacı	3
1.3. Teze Genel Bakış	4
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ÖZETİ.....	5
2.1. Biyokütle Enerjisi.....	5
2.1.1. Enerji üretimi için biyokütle kaynakları.....	7
2.1.1.1. Gıda ürünleri	8
2.1.1.2. Hidrokarbonca zengin bitkiler	9
2.1.1.3. Atıklar	9
2.1.1.4. Yabani otlar	9
2.1.1.5. Lignoselülozik biyokütle	10
2.2. Biyokütle Dönüşüm Teknikleri	10
2.2.1. Biyokimyasal dönüşüm teknikleri.....	12
2.2.1.1. Anaerobik çürütme	12

2.2.1.2. Fermantasyon.....	14
2.2.2. Termokimyasal dönüşüm teknikleri.....	17
2.2.2.1. Piroliz.....	20
2.2.2.2. Gazlaştırma	21
2.2.2.3. Sıvılaştırma	22
2.2.3. Hidrotermal karbonizasyon	24
2.3. Hidrotermal Karbonizasyon Proses Parametreleri	30
2.3.1. Suyun hidrotermal karbonizasyona etkisi	30
2.3.2. Sıcaklığın hidrotermal karbonizasyona etkisi	31
2.3.3. pH ın hidrotermal karbonizasyona etkisi	33
2.3.4. Basıncın hidrotermal karbonizasyona etkisi	34
2.3.5. Bekletme süresinin hidrotermal karbonizasyona etkisi.....	34
2.3.6. Katı/Su oranının hidrotermal karbonizasyona etkisi.....	36
2.4. Hidrotermal Karbonizasyon Reaksiyon Mekanizmaları	36
2.4.1. Hidroliz.....	38
2.4.2. Dehidrasyon ve dekarboksilasyon.....	39
2.4.3. Yoğunlaşma ve polimerizasyon	40
2.4.4. Aromatizasyon	41
2.5. Atıkların Hidrotermal Karbonizasyonu.....	42

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOT	61
3.1. Kullanılan Hammaddeler ve Karakterizasyonları	61
3.1.1. Mutfak atıkları.....	61
3.1.2. Belediye katı atıkları	63
3.1.3. Arıtma çamurları	64
3.2. Hidrotermal Karbonizasyon Reaktörü.....	66
3.3. Reaktörlerin İşletilmesi	68
3.4. Analiz süreci.....	71
3.5. Hammadde ve Hidrokömür Yaklaşık (Proximate) Analizi	74
3.6. Hidrokömür Karakterizasyonu	74
3.6.1. Elementel analiz	74

3.6.2. FTIR analizi.....	74
3.6.3. XRD analizi.....	74
3.6.4. SEM analizi	75
3.6.5. BET analizi.....	75
3.6.6. Kalorifik değeri analizi.....	75
3.6.7. Enerji verimi hesabı	76
3.7. Gaz Miktarı ve Gaz İçeriği Analizi	77
3.8. Sıvı Ürüne Uygulanan Analizler	78
3.9. Anaerobik Arıtım Reaktörü.....	80
3.10. Bitki Yetiştirilmesi	83
3.11. Yaşam Döngüsü Analizi.....	84
 BÖLÜM 4.	
BULGULAR VE TARTIŞMA	87
4.1. Mutfak Atıklarının Hidrotermal Karbonizasyonu.....	87
4.1.1.1. HTK sürecinde oluşan gaz içeriği.....	87
4.1.2. HTK sonrası sıvı ürün özellikleri.....	89
4.1.3. Hidrokömür özellikleri.....	92
4.1.4. Anaerobik arıtma çalışması.....	105
4.1.5. Anaerobik arıtma suyuyla bitki yetiştirilmesi	108
4.1.6. Yaşam döngü analizi	109
4.2. Belediye Katı Atıklarının Hidrotermal Karbonizasyonu	112
4.2.1. HTK sürecinde oluşan gaz içeriği	112
4.2.2. HTK sonrası sıvı ürün özellikleri.....	115
4.2.3. Hidrokömür özellikleri.....	117
4.3. Arıtma Çamurlarının Hidrotermal Karbonizasyonu	127
4.3.1. HTK sürecinde oluşan gaz içeriği	127
4.3.2. HTK sonrası sıvı ürün özellikleri	128
4.3.3. Hidrokömür özellikleri.....	131
4.4. HTK Sonrası Oluşan Atıksuyun Yeniden Kullanımı	143

BÖLÜM 5.

SONUÇ VE DEĞERLENDİRME..... 144

KAYNAKÇA..... 150

ÖZGEÇMİŞ 169



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AKM	: Askıda Katı Madde
BEP	: Biyokütle Enerjisi Potansiyel Atlası
BET	: Yüzay Alanı Ölçümü
EV	: Enerji Verimi
EYO	: Enerji Yoğunlaştırma Oranı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HHV	: Yüksek Isıtma Değeri
HMF	: Hidroksimetil Furfural
HTK	: Hidrotermal Karbonizasyon
HV	: Hidrokömür Verimi
İSTAÇ	: İstanbul Çevre Yönetimi Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LHV	: Düşük Isıtma Değeri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SMA	: Spesifik Metan Aktivitesi
TCD	: Termal İletkenlik Dedektörü
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
TOK	: Toplam Organik Karbon
XRD	: X-Işını Kırınımı
YDA	: Yaşam Döngüsü Analizi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Biyokütle dönüşüm teknikleri.....	11
Şekil 2.2. Anaerobik çürütme işlem basamakları.....	13
Şekil 2.3. Fermantasyon işlemiyle biyoetanol üretimi.....	16
Şekil 2.4. Termokimyasal dönüşüm teknikleri ve ürünleri.....	18
Şekil 2.5. Gazlaştırma prosesi.....	22
Şekil 2.6. Hidrotermal sıvılaştırma reaksiyon şeması.....	23
Şekil 2.7. Hidrotermal karbonizasyon mekanizması.....	37
Şekil 3.1. Mutfak atıklarının hazırlanması.....	62
Şekil 3.2. Mutfak atıklarının parçalanması.....	62
Şekil 3.3. Mutfak atıklarının muhafazası.....	62
Şekil 3.4. Belediye katı atık içeriği ve oranların ayarlanması.....	64
Şekil 3.5. Katı atığın hazırlanması.....	64
Şekil 3.6. Akyazı Arıtma Tesisi Akım şeması.....	65
Şekil 3.7. Hidrotermal karbonizasyon reaktörü şematik gösterimi.....	66
Şekil 3.8. Hidrotermal Karbonizasyon Reaktörü.....	67
Şekil 3.9. 1000 ml PID sıcaklık Kontrollü HTK reaktör ve parçaları.....	68
Şekil 3.10. Hidrotermal karbonizasyon ürünleri ve yapılan ölçümler.....	73
Şekil 3.11. İKA C-200 bomba kalorimetre.....	76
Şekil 3.12. Gaz ürünün alınması.....	77
Şekil 3.13. Shimadzu GC-2014.....	78
Şekil 3.14. Ritter gazmetre.....	78
Şekil 3.15. HTK sonrası katı-sıvı ayrımı.....	79
Şekil 3.16. Islak katı ürün.....	79
Şekil 3.17. Etüv sonrası kuru katı ürün.....	79
Şekil 3.18. Sıvı ürün.....	79
Şekil 3.19. Isıtıcılı Çalkalayıcı.....	81

Şekil 3.20. Metan reaktörü	82
Şekil 3.21. Manyetik karıştırıcılı su banyosu ve anaerobik reaktörler.....	83
Şekil 3.22. Marul fideleri birinci gün.....	84
Şekil 3.23. Yaşam döngü analizi sistem sınırı	86
Şekil 4.1. Mutfak atığı HTK sonrası oluşan gaz hacmi değişimi.....	88
Şekil 4.2. Mutfak atığı HTK sonrası oluşan gaz içeriği.....	89
Şekil 4.3. HTK sonrası oluşan sıvı ürün KOİ değeri	90
Şekil 4.4. HTK öncesi ve sonrası pH değerleri.....	91
Şekil 4.5. HTK öncesi ve sonrası iletkenlik değerleri.....	92
Şekil 4.6. Mutfak atığı farklı oranlarda hidrokömür verimleri ve enerji değerleri	93
Şekil 4.7. Hidrokömür enerji değerleri	94
Şekil 4.8. Hidrokömür verimleri	97
Şekil 4.9. Hidrokömür enerji verimleri	98
Şekil 4.10. Hidrokömür enerji yoğunlaştırma oranları	99
Şekil 4.11. Hidrokömür elementel analiz sonuçları	100
Şekil 4.12. Mutfak atığı ve hidrokömürlerinin Van Krevelen Diyagramı	101
Şekil 4.13. Mutfak atığı ve hidrokömürlerinin FTIR Spektrumu	102
Şekil 4.14. Mutfak atığı ve hidrokömürlerinin XRD grafiği	103
Şekil 4.15. Mutfak atığı SEM görüntüleri.....	104
Şekil 4.16. Anaerobik arıtım sürecinde NO ₂ , NO ₃ , NO ₂ -N ve NO ₃ -N değerleri	106
Şekil 4.17. Anaerobik arıtım sürecinde NH ₄ -N, NH ₃ ve NH ₄ değerleri	106
Şekil 4.18. Anaerobik arıtım sürecinde PO ₄ , P ₂ O ₅ ve toplam P değerleri	107
Şekil 4.19. Anaerobik arıtım sürecinde TOK, KOİ ve çKOİ değerleri.....	107
Şekil 4.20. Marulların yetiştirilmesi	108
Şekil 4.21. Ölçümler öncesi marul örnekleri	109
Şekil 4.22. Duyarlılık analizi 1 için YDA karakterizasyon sonuçları.....	111
Şekil 4.23. Duyarlılık analizi 2 için YDA karakterizasyon sonuçları.....	111
Şekil 4.24. HTK sonrası oluşan gaz hacmi değişimi	113
Şekil 4.25. HTK sonrası oluşan gaz içeriği.....	114
Şekil 4.26. HTK sonrası oluşan sıvı ürün KOİ değeri	115
Şekil 4.27. HTK öncesi ve sonrası pH değerleri.....	116
Şekil 4.28. HTK öncesi ve sonrası iletkenlik değerleri.....	117

Şekil 4.29. Farklı katı/su oranlarında hidrokömür verimleri ve enerji değerleri ...	117
Şekil 4.30. Hidrokömür enerji değerleri	119
Şekil 4.31. Hidrokömür verimleri	121
Şekil 4.32. Hidrokömür enerji verimleri	121
Şekil 4.33. Hidrokömür enerji yoğunlaştırma oranları	122
Şekil 4.34. Belediye katı atığı ve hidrokömürlerinin FTIR Spektrumu	123
Şekil 4.35. Belediye katı atığı ve hidrokömürlerinin XRD grafiği	123
Şekil 4.36. Belediye katı atığının hidrokömür elementel analiz sonuçları	124
Şekil 4.37. Belediye katı atığı SEM görüntüleri	126
Şekil 4.38. Belediye katı atığı ve hidrokömürlerinin Van Krevelen Diyagramı....	127
Şekil 4.39. Reaksiyon şartlarıyla gaz içeriğinin değişimi	128
Şekil 4.40. HTK sonrası oluşan sıvı ürün KOİ değeri	129
Şekil 4.41. HTK öncesi ve sonrası pH değerleri.....	130
Şekil 4.42. HTK öncesi ve sonrası iletkenlik değerleri.....	131
Şekil 4.43. Arıtma çamuru/su oranı ve asit varlığında hidrokömür verimi	132
Şekil 4.44. Hidrokömür enerji değerleri	133
Şekil 4.45. Hidrokömür verimleri	135
Şekil 4.46. Hidrokömür enerji verimleri	135
Şekil 4.47. Hidrokömür enerji yoğunlaştırma oranları	136
Şekil 4.48. Hidrokömür elementel analiz sonuçları	137
Şekil 4.49. Arıtma Çamuru ve hidrokömürlerinin Van Krevelen Diyagramı.....	138
Şekil 4.50. Arıtma çamuru ve hidrokömürlerinin FTIR Spektrumu	140
Şekil 4.51. Arıtma çamuru ve hidrokömürlerinin XRD Grafiği	140
Şekil 4.52. Arıtma çamuru SEM görüntüleri	142

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Biyokütle kullanım tekniklerinin avantajları, dezavantajları ve ürünleri.....	10
Tablo 2.2. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü için işlemler	19
Tablo 2.3. Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonunun avantajları.....	25
Tablo 2.4. Hidrotermal Karbonizasyon Şirketleri.....	29
Tablo 2.5. Belediye katı atıkları bileşenlerinin nem oranı ve enerji içeriği.....	46
Tablo 2.6. Arıtma çamurunun kimyasal bileşimi.....	49
Tablo 2.7. Seçilen atıkların HTK optimum şartları ve enerji değerleri	59
Tablo 3.1. Mutfak atıklarının ağırlıkça oranı	61
Tablo 3.2. Ham mutfak atıklarının yaklaşık analizleri ve elementel analiz sonuçları	63
Tablo 3.3. İstanbul İli Katı Atık Karakteristiği (İSTAÇ 2017).....	63
Tablo 3.4. Ham belediye katı atıklarının yaklaşık ve elementel analiz sonuçları	64
Tablo 3.5. Ham arıtma çamuru yaklaşık analizleri ve elementel analiz sonuçları	64
Tablo 3.6. Mutfak atıkları HTK deney serisi	69
Tablo 3.7. Mutfak atıklarının HTK sürecinde maksimum basınç değeri.....	69
Tablo 3.8. Belediye katı atıklarının HTK deney serisi	69
Tablo 3.9. Katı atıkların HTK sürecinde maksimum basınç değeri.....	70
Tablo 3.10. Arıtma çamurları deney serisi.....	70
Tablo 3.11. Arıtma çamurunun HTK sürecinde maksimum basınç değeri.....	70
Tablo 3.12. Analiz metodu ve kullanılan araçlar	72
Tablo 3.13. Seyrelme suyu.....	80
Tablo 4.1. Mutfak atıklarının HTK deney şartları	93
Tablo 4.2. Mutfak atığı hidrokömürlerinin yaklaşık analiz ve enerji değerleri	96

Tablo 4.3. Mutfak Atığının farklı sıcaklıklarda bulunan yüzey alanı sonuçları	105
Tablo 4.4. Yetiştirilen marulların ölçüm sonuçları	109
Tablo 4.5. YDA karakterizasyon analizinin sonuçları	110
Tablo 4.6. Belediye katı atıklarının HTK deney şartları.....	118
Tablo 4.7. Belediye katı atığı hidrokömürleri yaklaşık analiz ve enerji değerleri	120
Tablo 4.8. Arıtma çamurlarının HTK deney şartları.....	131
Tablo 4.9. Arıtma çamuru hidrokömürlerinin yaklaşık analiz ve enerji değerleri	133
Tablo 4.10. HTK suyunun resirkülasyonu sonucu elde edilen enerji değerleri	143
Tablo 5.1. Atık ve hidrokömür karşılaştırma tablosu	144

ÖZET

Anahtar kelimeler: Hidrotermal karbonizasyon, hidrokömür, katı atık, mutfak atığı, arıtma çamuru

Bu çalışmanın ana amacı arıtılması ve bertarafı zor olan atık biyokütleden hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile yüksek enerji içerikli yakıtlar üretilmesi ile proses esnasında oluşacak atıkların çevresel etkilerinin belirlenmesidir. Her yaşam alanında oluşan mutfak atığı, düzenli depolama alanlarının artmasına neden olan belediye katı atıkları ve arıtma tesislerinin en önemli problemlerinden olan arıtma çamurları HTK prosesi için hammadde olarak seçilmiştir.

Hidrotermal karbonizasyon çalışmalarında değişen sıcaklık (180 °C, 200 °C, 220 °C, 230 °C, 240 °C, 260 °C, 280 °C, 290 °C, 300 °C), bekletme süresi (30 dk, 1, 4, 6, 8, 12, 16, 24 saat) ve atık/su (%10, %25, %30, %50, %75) oranı gibi proses parametrelerinin hidrokömür kalitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen hidrokömürlerin karakteristiği incelenerek hidrotermal karbonizasyon şartlarının susuzlaştırılabilirlik, karbon içeriği ve enerji değerine katkısı araştırılmıştır. Hidrotermal karbonizasyon işlemi sırasında %70-%80 oranında CO₂ içeren gaz ürünleri oluşmuştur. Sıvı üründe pH değerlerinin azaldığı, iletkenlik değerlerinin ise arttığı görülmüştür. Hidrotermal karbonizasyon proses suyu ortalama 30.000-36.000 mg/lt aralığında kimyasal oksijen ihtiyacı içermektedir.

En yüksek enerji içeriği mutfak atığı ile yapılan çalışmada %75 katı oranında 24 saat ve 290 °C sıcaklıkta $31,63 \pm 0,19$ MJ/kg olarak bulunmuştur. Belediye katı atığında en yüksek enerji değeri %30 katı oranında 12 saat 260 °C sıcaklıkta elde edilen hidrokömürde $23,49 \pm 2,01$ MJ/kg olarak ölçülürken kentsel arıtma çamuru için en yüksek enerji değeri olan $20,93 \pm 0,23$ MJ/kg, %50 katı oranında 12 saat 220 °C sıcaklıkta oluşan hidrokömürde elde edilmiştir. Enerji değerlerindeki artışlar elementel analiz sonuçları ile desteklenmiş ve linyit kömürüne göre daha yüksek karbon içeriğine sahip hidrokarbon elde edilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon işleminde, tüm numunelerin karbon içerikleri giriş maddesine göre artarken, aynı zamanda oksijen miktarında da azalma gözlenmiştir. Hidrotermal karbonizasyon reaksiyonu ile atıkta değişimlerin gerçekleşmesi FTIR, SEM, XRD analiz sonuçları ile örtüşmüştür.

Hidrotermal karbonizasyonun çevresel etkilerinin gözden geçirilmesi ihtiyacı vurgulanarak yaşam döngüsü analizi yapılmıştır. YDA sonuçları HTK ve anaerobik çürütme proseslerinin kombinasyonunun, enerji geri kazanım potansiyelleri nedeniyle yakmaya göre daha az çevresel etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

INVESTIGATION OF HYDROTHERMAL CARBONIZATION OF WASTES AND DETERMINATION OF ENVIRONMENTAL EFFECTS

SUMMARY

Keywords: Hydrothermal carbonization, hydrochar, solid waste, kitchen waste, sewage sludge

This study mainly aims to understand the potential of producing fuels with high energy content from waste biomass, which is difficult to treat and dispose, through a hydrothermal carbonization method and to determine the environmental impacts of its post-process products. Kitchen waste generated in every living area, municipal solid wastes that cause an increase in sanitary landfills, and sewage sludge, which is one of the most important problems of treatment plants, were chosen as feedstocks for the HTC process.

The effects of process parameters such as different temperature (180 °C, 200 °C, 220 °C, 230 °C, 240 °C, 260 °C, 280 °C, 290 °C, 300 °C), holding time (30 min, 1, 4, 6, 8, 12, 16, 24 hours) and waste/water ratio (10%, 25%, 30%, 50%, 75%) on hydrochar quality were investigated. By examining the characteristics of the obtained hydrochars, the contribution of hydrothermal carbonization conditions to dewaterability, carbon content and energy value was investigated. Gas products containing 70%-80% CO₂ were formed during the hydrothermal carbonization process. It was observed that the pH values of the liquid product decreased, while the conductivity values increased. Hydrothermal carbonization process water contains an average of 30,000-36,000 mg/lit of chemical oxygen demand. The highest energy content was found to be 31.63 ± 0.19 MJ/kg at 290 °C for 24 hours at a rate of 75% solid in the study conducted with kitchen waste. While the highest energy value in municipal solid waste is 23.49 ± 2.01 MJ/kg in hydrochar obtained at 260 °C for 12 hours at a rate of 30% solids, the highest energy value for urban sewage sludge is 20.93 ± 0.23 MJ/ kg, 50% solid ratio was obtained in hydrochar formed at 220 °C for 12 hours. The increases in energy values were supported by the results of elemental analysis and hydrocarbons with higher carbon content were obtained compared to lignite coal. In the hydrothermal carbonization process, while the carbon contents of all samples increased compared to the input material, it was also observed that the oxygen content decreased. The changes in the waste with the hydrothermal carbonization reaction coincide with the results of FTIR, SEM, XRD analysis. A life cycle analysis has been carried out, emphasizing the need to review the environmental impacts of hydrothermal carbonization. LCA results showed that the combination of HTC and anaerobic digestion processes have a less environmental impact than incineration due to their energy recovery potential.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Enerji Kaynağı Olarak Atık

Türkiye'nin son yıllarda gösterdiği ekonomik ve sosyal kalkınma performansı, istihdamın artmasına ve ülkenin üst orta gelirli bir ülke seviyesine çıkmasına olanak sağlamıştır. Bu süreçte Türkiye maliye ve dış ticaret politikasını güçlendirmiş ve birçok kanun ve yönetmeliği Avrupa Birliği standartlarına uyumlu hale getirmiştir. Eşit istihdam ve fırsat arayışıyla büyük şehirlere göç, kalkınma hızını aşarak yüksek düzeyde merkezi kirliliğe neden olmaktadır. Sanayileşme, ekonomik gelişmenin yanı sıra su kaynaklarının kirlenmesi, küresel iklim değişikliği, kullanılamayan atıkların artması ve çevre felaketleri gibi çevresel yan etkilere de yol açmaktadır. Büyüyen şehirlerde su, gıda ve enerji kaynaklarına olan talep artmakta ve çevresel kaynakları tüketen ve atık üretmeye devam eden nüfus artmaktadır.

Nüfusun artması ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte enerji ihtiyacı güncel bir konu haline gelmiştir. Dünyayı etkileyen teknolojik gelişmeler ve Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerin ekonomik var oluş yarışı ülkemizde insanların hayat standartlarını her geçen gün iyileştirmektedir. Yaşam kalitesi arttıkça tüketim artmakta ve buna bağlı olarak atık miktarı da artmaktadır. Sanayileşmeyi hızlandıran ve ekonomisinin seviyesini yükselten bir toplum, çevre üzerindeki olumsuz etkileri en aza indirirken, sosyal ve ekonomik kalkınmayı içeren sürdürülebilir bir kalkınma anlayışına geçerek yeni ve güvenilir teknolojik çözümler geliştirmelidir.

Çevresel etkiler açısından bakıldığında atık yönetimi çözüm bulunması gereken ciddi bir problemdir. Ülke genelinde “Sıfır Atık” projeleri ile konunun önemi tüm yazılı ve görsel basında vurgulanmaktadır. Tüketim çağı olarak adlandırılan günümüzde, oluşan atığın değerlendirilmesi, atıktan enerji elde edilmesi ve düzenli depolamaya bertaraf

edilecek atık miktarının azaltılması birincil hedefler içerisinde olmalıdır. Çevre sorunları ve gelecekteki depolama alanlarının verimli kullanımı açısından atıklardan enerji elde edilmesi araştırılması gereken konulardan biridir. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından biyokütle enerji potansiyelin belirlenmesi amacıyla hazırlanan Biyokütle Enerjisi Potansiyel Atlası (BEPA) verilerine göre atıkların toplam ekonomik enerji eşdeğeri yılda 3,9 MTEP civarındadır. Elektrik üretiminde kullanılan biyokütle enerjisine dayalı kurulu güç 2020 yılı sonu itibarıyla 1485 MW ve toplam elektrik üretimi içerisindeki payı %1,80 olarak ölçülmüştür.

Türkiye’de ve Dünyada enerji ihtiyacının artmasıyla beraber temiz, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji arayışı hızla artmaktadır. Konvansiyonel enerji kaynaklarının yerini dolduracak alternatif enerji kaynakları araştırılmaktadır. Kirliliği en aza indirmek, ekonomiyi güçlendirmek ve enerji güvenliğini sağlamak için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı en uygun tercih olacaktır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2019-2023 stratejik planında sürdürülebilir enerji arz güvenliğini sağlama amacıyla ilk hedef yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı elektrik kurulu gücünün toplam kurulu güce oranının %59’dan %65 seviyesine yükseltilmesini sağlamaktır.

Yenilenebilir enerji çalışmalarında birçok alan olmakla beraber atıklardan enerji elde edilmesi son yıllarda önem kazanmıştır. Hammadde olarak atıl duruma gelmiş ürünlerin değerlendirilmesi hem depolama ve bertaraf sorunlarının azaltılması hem de enerji elde edilmesi açısından araştırılmaya değer bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. İstatistiklerle Çevre, TÜİK Haber Bülteninde belediyelerde 2018 yılında 32,2 milyon ton atık toplandığı bildirilmiştir. 2018 yılında toplanan atığın %67,2’si düzenli depolama tesislerine, %20,2’si belediye çöplüklerine ve %0,4’ü kompost tesislerine gönderilirken, %0,2’si diğer bertaraf yöntemleri ile bertaraf edilmiştir. Toplanan atığın %11,9’u diğer geri kazanım tesislerine gönderilmiştir (TÜİK, 2020). TÜİK 2018 verilerinde belediyelerde toplanan kişi başı günlük ortalama atık miktarı 1,16 kg olarak açıklanmıştır. Üç büyük şehirde toplanan kişi başı günlük ortalama atık miktarı ise İstanbul için 1,28 kg, Ankara için 1,18 kg, İzmir için 1,36 kg olarak tespit edilmiştir (TÜİK, 2019a). 2023 Ulusal atık yönetimi ve eylem planında atık

karakterizasyon çalışması bölgesel bazda analiz edilmiş ve her bölge için belediye atığı karakterizasyon sonuçları oluşturulmuştur. Marmara Bölgesi atık kompozisyonu 2014 atık karakterizasyon verilerine göre %53,63 biyoatık, %23,29 yanabilir atık, %9,13 kağıt-karton, %5,45 plastik, %3,54 cam, %1,18 metal, %0,65 evsel tehlikeli atık ve %3,13 diğer atıklardan oluşmaktadır. 2018 yılında atıksu arıtma işlemleri sonucunda kuru madde bazında 319 bin ton atıksu arıtma çamuru oluştuğu tespit edilmiştir (TÜİK, 2019b).

Biyokütlenin enerjiye dönüşümü biyokimyasal, termokimyasal ve fizyokimyasal dönüşüm teknikleri olmak üzere üç ana işlem teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Yüksek nem içeriği bulunan atıklar beraberinde kurutma masraflarını getirmektedir. Hidrotermal karbonizasyon, reaksiyonun su ortamında gerçekleşmesi ve hızlı bir süreç olması nedeniyle atıklardan enerji elde edilmesinde tercih edilebilir avantajlı bir yöntem olarak öne çıkmaktadır.

Hammadde seçiminde erişilebilirlik potansiyeli yüksek, arıtılması/bertarafı zor ve ekonomik değeri olmayan atıklar göz önüne alınmıştır. Türkiye genelinde evsel katı atıkların büyük bir kısmını mutfak atıkları oluşturmaktadır. Yüksek miktarda oluşan mutfak atığı, belediye katı atıkları ve arıtma çamurlarının ıslak proses içeren hidrotermal karbonizasyon (HTK) yöntemiyle değerlendirilmesi hem atık miktarının azaltılması hem de atıktan enerji elde edilmesi açısından araştırılması gereken bir seçenektir. Mutfak atıkları organik içerikleri nedeniyle hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle enerji elde etmek üzere hammadde olarak kullanılmaya uygundur. Yiyecek atıklarının ve arıtma çamurlarının hidrotermal karbonizasyon çalışmaları son yıllarda hız kazanmıştır. Belediye katı atıklarının hidrotermal karbonizasyonu ile ilgili ise sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

1.2. Tezin Amacı

Bu çalışmanın temel amacı atıklardan hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle elde edilen hidrokömür özellikleri üzerinde sıcaklık, bekletme süresi ve katı/sıvı oranı gibi proses parametrelerinin etkisinin araştırılmasıdır. Evlerde yoğun bir şekilde oluşan

mutfak atığı, depolama sorunları yaşanan belediye katı atıkları ve arıtma tesislerinin en büyük sorunu haline gelen arıtma çamurları HTK çalışmalarında hammadde olarak seçilmiştir. Atıkların hammadde olarak kullanılmasıyla depolama alanından tasarruf, kullanım amacını tamamlamış bir ürünün geri kazanımı ve enerji içeriği yüksek kömür benzeri katı ürün elde edilmesi gibi birden fazla faydaya tek bir işlem ile ulaşılması hedeflenmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen hidrokömürlerin karakteristiği incelenerek hidrotermal karbonizasyon şartlarının susuzlaştırılabilirlik, karbon içeriği ve enerji değerine katkısı araştırılmıştır. En yüksek enerji içeriğine sahip mutfak atıklarının hidrotermal karbonizasyonu sonrası oluşan sıvı ürünün anaerobik şartlarda arıtılabilirlik çalışması, arıtılan sıvının bitki yetiştirilmesinde kullanılabilirliği ve sürecin yaşam döngü analizinin gerçekleştirilmesi tezin planlanan işlem basamaklarını oluşturmaktadır.

1.3. Teze Genel Bakış

Yapılan çalışmanın 1. bölümünde tez hakkında genel bilgiler yer almaktadır. Literatür özetinin bulunduğu 2. bölümde biyokütle enerjisi, biyokütle dönüşüm teknikleri ve hidrotermal karbonizasyon proses şartlarından bahsedilmiştir. Seçilen atıkların hidrotermal karbonizasyonu ile ilgili yapılan literatür derlemesi bölüm sonunda bulunmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda uygulanan materyal ve metotlar 3. bölümde anlatılmıştır. 4. bölümde mutfak atıkları, belediye katı atıkları ve kentsel arıtma çamurlarının hidrotermal karbonizasyonu ile oluşan hidrokömürler, sıvı ürün ve gaz ürün özellikleri anlatılmıştır. Ayrıca mutfak atıklarının HTK sonrası oluşan sıvı ürüne uygulanan anaerobik arıtım çalışması sonrası bitki yetiştirilmesi ve sürecin yaşam döngü analizi sonuçları verilmiştir. 5. bölüm ise tezin genel değerlendirmesi ve sonuçtan oluşmaktadır.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, odun ve odun artıkları, tarımsal gıda ve yem artıkları, belediye atıkları, özel enerji bitkileri, ağaçlar ve su bitkileri dahil olmak üzere yenilenebilir enerji kaynağı olmaya uygun organik maddeler olarak tanımlanmaktadır (Popa, 2018). Biyokütle, güneş ışığını fotosentez yoluyla bitki materyaline dönüştüren yeşil bitkiler tarafından üretilir. Toprak ve su bazlı bitki örtüsünün yanı sıra organik atıkları içerir. Biyokütle kaynağı, güneş ışığının enerjisinin kimyasal bağlarda depolandığı organik madde olarak kabul edilebilir. Karbon, hidrojen ve oksijen molekülleri arasındaki bağlar sindirim, yanma veya ayrışma sonucu kırıldığında, bu maddeler depolanmış enerjilerini serbest bırakırlar (McKendry, 2002a).

Güneş, bitkiler tarafından yakalandığında ve fotosentez işlemi ile kimyasal enerjiye dönüştürüldüğünde güneş enerjisi karasal ve sucul bitki örtüsü formlarında depolanır. Biyokütle, inorganik maddelerin yanı sıra farklı miktarlarda selüloz, hemiselüloz, lignin ve az miktarda başka organikler içerir. Biyokütlerde ana organik bileşenlerin nispi oranı, diğer yakıt ve kimyasalların üretilmesi için işlemlerin geliştirilmesinde özellikle önemlidir. Selüloz, hemiselülozlar ve ligninin (tüm polimerler) birleşimi 'lignoselüloz' olarak adlandırılır. Fotosentezle üretilen bitki maddesinin yaklaşık yarısını oluşturur ve dünyadaki en bol bulunan yenilenebilir organik kaynağı temsil eder. Selüloz, hemiselüloz ve lignin, lignoselülozlarda kuvvetli bir şekilde birbirine bağlanır ve kovalent olmayan kuvvetler veya kovalent çapraz bağlarla kimyasal olarak bağlanır. Selüloz, lignoselülozik malzemelerin en büyük bileşenidir, bunu hemiselüloz ve lignin izlemektedir. Selüloz ve hemiselüloz, farklı şekerlerden yapılmış makromoleküllerdir; lignin, fenilpropanoid öncüllerinden sentezlenen bir aromatik

polimerdir. Bu bileşiklerin bileşimi ve oranları bitkiden bitkiye farklılık gösterir (Abbasi ve Abbasi, 2010).

Belirli bir biyokütle tipinin değeri, içerdiği büyük moleküllerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Binlerce yıl boyunca insanoğlu, bu kimyasal bağlarda depolanan enerjiden biyokütleyi yakıt olarak yakarak ve besin içeriği (şeker ve nişasta) için bitkileri yiyerek faydalanmıştır. Yakın zamanlarda fosilleşmiş biyokütle, kömür ve petrol olarak kullanılmıştır. Ancak, biyokütlenin fosil yakıtlara dönüştürülmesi milyonlarca yıl aldığından, bunlar insanlığın kullanabileceği bir zaman diliminde yenilenemez. Fosil yakıtları yakmak “eski” biyokütle kullanır ve onu “yeni” CO₂’ye dönüştürür; sera etkisine katkıda bulunur ve yenilenemeyen bir kaynağı tüketir. Yeni biyokütlenin yakılması atmosfere yeni bir karbondioksit vermez çünkü hasat edilen biyokütlenin tekrar dikilmesi, CO₂’nin emilmesini ve yeni bir büyüme döngüsü için geri döndürülmesini sağlar (McKendry, 2002).

Biyokütleyi yaktığımızda ya da diğer katı, sıvı ve gaz halindeki yakıtlara (örneğin, kömür, etanol, metan gibi) dönüştürdükten sonra kullandığımızda, biyokütlenin fotosentetik büyüme sırasında atmosferden aldığı karbonlar CO₂ olarak atmosfere salınır, sisteme net CO₂ ilavesi yoktur. Fosil yakıtları yaktığımızda ise atmosferde net bir CO₂ ilavesi yaparız, çünkü fosil yakıtlar milyonlarca yıl önce yaşayan bitkilerden ve hayvanlardan elde edilir. Bu dönemde bitkiler ve hayvanlar, birkaç bin yıl boyunca milyarlarca ton karbonu bünyesinde tutmuştur. Her yıl karbonun büyük kısımlarını yakarak, yaklaşık 200 yıl gibi kısa bir sürede muazzam miktarda CO₂ salındı ve salınmaya devam ediliyor. Sonuç, atmosferde CO₂ konsantrasyonunun net olarak artması dolayısıyla küresel ısınmaya neden olmuştur (Abbasi ve Abbasi, 2010).

Küresel ısınmayı hafifletmek için biyokütle kullanımı göz önüne alındığında sıklıkla gözardı edilen önemli bir faktör, yanan fosil yakıtlardan CO₂’nin anlık salınması ve biyokütlerde uzun yıllar sürebilen tutulması arasındaki süredir. Çok sayıda bitki, enerji tarımı için test edilmektedir. Potansiyel enerji bitkileri, odunsu bitkileri ve otlar/otsu bitkileri (çok yıllık ürünler), nişasta ve şeker bitkilerini ve yağlı tohumları içerir.

Genel olarak, ideal enerji ürününün özellikleri şunlardır:

- Yüksek verim (hektar başına maksimum kuru madde üretimi),
- Düşük enerji girişi sağlamak,
- Düşük maliyetli,
- En az kirletici olan kompozisyon,
- Düşük besin gereksinimi.

İstenilen özellikler ayrıca yerel iklim ve toprak koşullarına bağlı olarak değişir. Su tüketimi, dünyanın pek çok bölgesinde önemli bir kısıtlama olabilir ve mahsulün kuraklık direncini önemli bir faktör haline getirir. Diğer önemli özellikleri haşere direnci ve gübre gereksinimleridir (McKendry, 2002).

2.1.1. Enerji üretimi için biyokütle kaynakları

Biyokütle hammaddeleri başlangıçtaki nem içeriğine göre ıslak biyokütle ve kuru biyokütle olarak sınıflandırılır. Bitkisel atıklar, kanalizasyon çamuru, hayvan atıkları, algler vb. taze hasat edilmiş bir biyokütle genellikle yüksek nem içeriğine (>%30) sahiptir ve bu nedenle, 'ıslak biyokütle' olarak adlandırılır. Tarımsal kalıntılar gibi biyoküteller ve az sayıda ağaç türü hasat sırasında düşük nem içeriğine (<%30) sahiptir ve bu nedenle 'kuru biyokütle' olarak sınıflandırılır. Bir ıslak biyokütle ek kurutma teknikleri ile düşük nem içerikli hammaddeye dönebilir; bununla birlikte, bu tür teknikler oldukça yoğun enerji gerektirir ve sistemin genel ekonomik verimliliğini azaltabilir (Kambo ve Dutta, 2015).

Biyokütle atıklarının çoğu hidrofiliktir ve ağırlıkça %60 ila %90'a kadar büyük miktarlarda doğal nem içerir (Hitzl ve ark., 2015). Bu nedenle genellikle ıslak biyokütle atığı olarak adlandırılır. Yüksek viskoziteli macun benzeri bir kıvamına sahiptirler ve heterojen yapıları nedeniyle suyu uzaklaştırarak daha sonraki işlemlere hazırlanmak zordur (Lee ve ark., 2016).

Islak ve kuru biyokütle ayrıca iki kategoriye ayrılabilir: (i) amaca yönelik yetiştirilen biyokütle ve (ii) atık biyokütle (Lehmann ve ark., 2006). *Miscanthus*, şalgam vb. gibi amaca yönelik olarak yetiştirilen enerji bitkileri, nispeten yüksek bir verime ve enerji içeriğine sahiptir ve diğer ürünlerle karşılaştırıldığında genellikle çok az bakım gerektirir. Hem *miscanthus* hem de şalgam, hasat sırasında genellikle düşük nem içeriğine (%10'un altında) sahiptir ve bu nedenle ek kurutma gereksinimini ortadan kaldırır. İkinci kategori olan atık biyokütle, tarımsal ormancılık atıkları, hayvan gübresi atıkları, organik gıda atıkları, kanalizasyon çamuru ve belediye katı atıklarını içeren daha karmaşık yapılardır (Basu, 2010).

Biyokömür üretimi için atık biyokütlenin kullanılması makul bir seçenektir çünkü bu tür hammaddelerin ekonomik değeri yoktur ve ayrıca arazi ihtiyacı için gıda ürünleri ile rekabet edemez. Bununla birlikte, atık biyokütlenin tanımında hangi bileşenlerin olduğu konusunda fikir birliği yoktur, çünkü bazen gıda mahsulü artıkları, belirli toprak özelliklerini yeniden kazanmak ve geliştirmek için tarlada bırakılır (Perlack, 2003). Biyokütle enerjisi gelişimi adına bu tür atık yan ürünlerinin aşırı kullanımı, genel çevresel yaşam döngüsünü bozabilir. Aksine, hidrokömür üretimi için hammadde olarak atık biyokütle kullanmak, çevre dostu çevrenin korunması ve atık akışlarının kullanılması açısından faydalıdır (Lehmann ve Joseph, 2015).

2.1.1.1. Gıda ürünleri

Gıda mahsüllerinden biyoyakıt (etanol, biyodizel, benzin/dizel katkı maddeleri) üretmek için farklı besin ürünleri kullanılmaktadır;

- Şeker kamışı
- Mısır veya mısır
- Soya fasulyesi
- Buğday
- Şeker pancarı
- Kolza tohumu, palm yağı ve ayçiçeği yağı gibi bitkisel yağlar (Abbasi ve Abbasi, 2010; Popp ve ark., 2016).

2.1.1.2. Hidrokarbonca zengin bitkiler

Bitkilerin çoğu, potansiyel olarak dizel benzeri bir yakıt kaynağı olacak kadar önemli konsantrasyonlarda hidrokarbon içerir. *Jatropha* (yedi tür) ve sütlegün (beş tür) hidrokarbonca zengin bitkiler arasında en iyi bilinenlerdir. Bu bitkilerde organikler genel olarak gövde ve kabukta yoğunlaşır; yapraklar bunların çok daha düşük fraksiyonlarını taşır (Kalita 2008; Abbasi ve Abbasi, 2010).

2.1.1.3. Atıklar

Atık biyokütle, saman, sebze / meyve kabukları ve hasat artıkları gibi tarımsal atıkları, yaprak çöpü ve kereste fabrikası atıkları gibi orman atıkları, yemek atıkları, ve katı atıkların organik bileşenlerini içerir. Dünya genelinde birkaç milyar ton atık biyokütle bulunmakta olup önemli miktarda enerji üretilebilir ancak enerjiyi temiz ve uygun maliyetli bir şekilde çıkarmak, henüz çözölememiş büyük bir zorluktur (Abbasi ve Abbasi, 2010). Atık biyokütlenin yüksek nem içeriği, lifli yapı, düşük yoğunluk ve yetersiz enerji değeri gibi özelliklerinin, enerji üretimi için kullanılmadan önce dikkatle ele alınması gerekir. Atık biyokütleden enerji üretimi için karşılanması gereken kurutma ücreti, atık biyokütleyi ekonomik olarak daha az uygulanabilir bir seçenek haline getirir. Ham biyokütlenin yüksek nem içeriği, dönüşüm verimliliğini azalttığı için termal dönüşüm süreci zorlaşır (Sharma ve ark., 2020).

2.1.1.4. Yabani otlar

İstilacı bitkilere yabani otlar denir. Karada yetişen mimoza, lantana, amfibi gündüz sefası, sudaki su sümbülü, *salvinia* ve *pistia* yabani otların örnekleridir. Yabani bitkiler diğer türlerin çoğunu baskılar ve yayıldıkları alanlar üzerinde dengesizleştirici bir etkiye sahiptir. Eğer bu tür bitkiler enerji kaynağı olarak kullanılabilirse, periyodik olarak hasat etmek ve kullanmak ekonomik olarak mümkün olacak böylece yayılmalarını kontrol edilerek sebep oldukları zararlar azaltılacaktır (Sharma ve Suthar, 2021).

2.1.1.5. Lignoselülozik biyokütle

Hızlı büyüyen çimler ve odunsu türler, tarımsal atıklardan ve orman artıklarından elde edilen lignoselülozik biyokütle, karbon içeren tek yenilenebilir enerji kaynağıdır ve biyo-yakıtlara ve kimyasallara dönüşüm için uygun bir kaynak olduğu tespit edilmiştir (Low ve ark., 2021; Culaba ve ark., 2022).

2.2. Biyokütle Dönüşüm Teknikleri

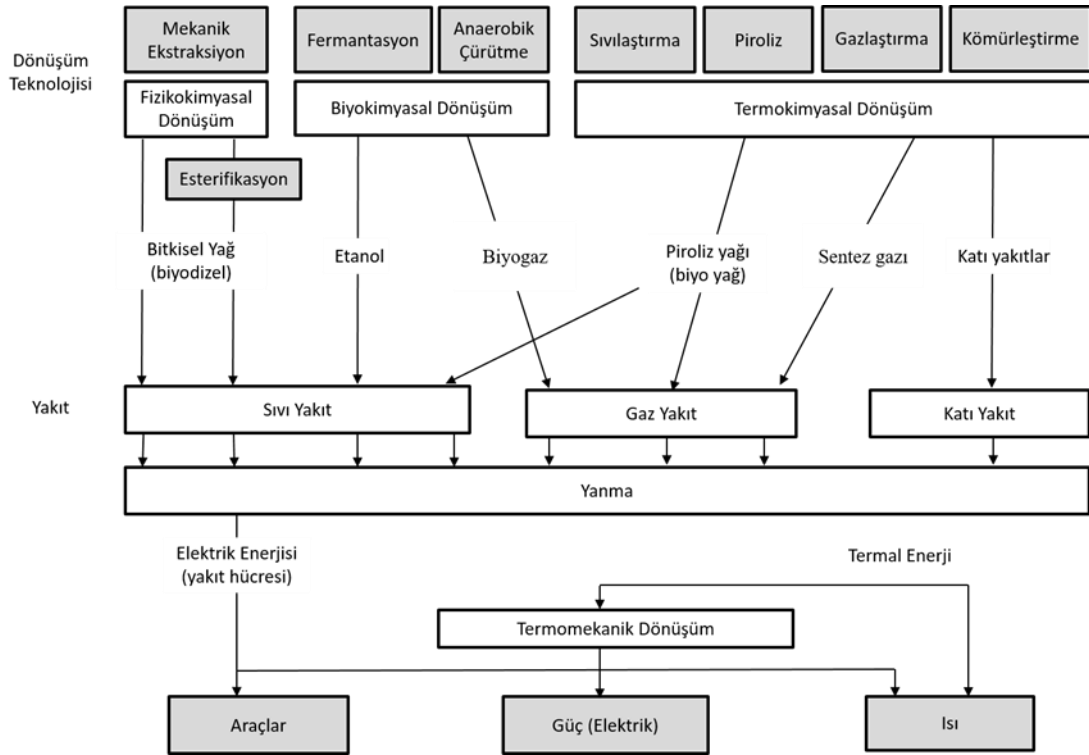
Biyoenjerji, biyokütle hammaddesinden elde edilen enerjiyi tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Biyokütlenin faydalı bir enerji kaynağına dönüştürülmesi için birkaç aşama (hasat, kurutma, depolama, taşıma, işleme vb.) gerekir. Biyokütlenin enerjiye dönüşümü üç ana işlem teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilir: Biyokimyasal, termokimyasal ve fizyokimyasal dönüşüm teknikleri (Adams ve ark., 2018). Bazı biyokütle dönüşüm tekniklerinin avantaj ve dezavantajları Tablo 2.1.'de özetlenmiştir (Wang ve ark., 2018b).

Tablo 2.1. Biyokütle kullanım tekniklerinin avantajları, dezavantajları ve ürünleri

Biyokütle Dönüşüm Tekniği	Avantajlar	Dezavantajlar	Hedef Ürün
Piroliz	Yüksek verimlilik ve esneklik	Yüksek nemli biyokütle atığı için uygun değildir	Biyokömür, biyo-yag ve CO, CO ₂ , CH ₄ ve H ₂ gibi gazlar
Hidrotermal süreç	Yüksek nemli biyokütleyle doğrudan uygulanabilir.	Ekipman için yüksek gereksinimler	Hidrokömür, biyo-yag ve gaz
Biyolojik dönüşüm	Daha düşük proses enerjisi gereksinimleri	Uzun süreç	Biyometanol ve biyogaz
Katı yakıt olarak yoğunlaştırılmış	Daha düşük nakliye maliyetleri	Enerji içeriği düşük	Yakıt pelet veya briket üretimi

Biyokütlenin biyokimyasal dönüşüm yöntemlerinde fotosentetik organizmalar (fotosentez), karanlık fermantasyon, esterifikasyon, fermantasyon ve anaerobik çürütme işlemleri mevcuttur. Bu yöntemlerden ilk üçü daha az kullanılmaktadır. Biyodizel eldesi için esterifikasyonda karşılaşılan zorluk, yağ verimini en düşük çevresel maliyetlerle en üst seviyeye çıkarmak için her bir dönüm arazi başına yeterince büyük miktarlarda yağ bakımından zengin bitkilerin yetiştirilmesidir.

Anaerobik çürütme, hayvan gübresi ve atık suların işlenmesinde artan bir başarıyla kullanılırken biyokütlenin işlenmesinde operasyonel problemler ve düşük verimlilik ortaya çıkmaktadır (Abbasi ve Abbasi, 2010).



Şekil 2.1. Biyokütle dönüşüm teknikleri

Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi biyokütle dönüşüm teknikleri fizikokimyasal, biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm teknikleri olarak 3'e ayrılır (Adams ve ark., 2018). Biyokimyasal dönüşüm fermentasyon ve anaerobik çürütme olmak üzere iki dönüşüm tekniğini kapsar. Fermentasyon sonucu etanol elde edilirken anaerobik çürütme ile esas olarak metan ve karbondioksitten oluşan biyogaz üretilir (Cesaro ve Belgiorno, 2015).

Termokimyasal dönüşüm teknikleri yanma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma'dır. Fizyokimyasal dönüşüm, temel olarak yağlı tohumların yağını çıkarmak için ezildiği ekstraksiyondan oluşur. Mekanik ekstraksiyon olarak da adlandırılan fizyokimyasal dönüşüm, kolza tohumu ve keten tohumu gibi çeşitli biyokütle bitkilerinin tohumlarından yağ üretmek için kullanılan mekanik (fiziksel) bir dönüşüm prosesidir. Bu işlem, daha yaygın olarak biyodizel olarak bilinen bir sıvı yakıt sağlar. Süreç sadece

yağ üretmekle kalmayıp, aynı zamanda hayvan yemi için uygun olan artık bir ürün de üretmektedir. Biyodizel yaygın olarak petrolden elde edilen dizel ile harmanlanarak sıvı taşıt yakıtı olarak kullanılır.

2.2.1. Biyokimyasal dönüşüm teknikleri

Biyokimyasal (veya biyolojik) dönüşüm süreçleri anaerobik sindirim ve fermentasyonu içerir. Anaerobik sindirim, organik maddeyi gaz halindeki ürünlere dönüştürmek için bakterileri kullanarak dünya çapında ekonomik ve çeşitli uygulamalar sunar. Fermentasyonda ise mayalar, hammaddenin içerdiği şekeri etanole dönüştürmek için kullanılır. Bu proses daha düşük bir işlem performansı ve yüksek bitki maliyetine sahiptir ve damıtılması gereken seyreltilmiş bir alkol üretir. Her iki teknolojinin bilimi iyi anlaşılmıştır ve çeşitli hammaddelere uygulanmıştır.

2.2.1.1. Anaerobik çürütme

Anaerobik sindirim, organik maddenin metan, karbondioksit ve az miktarlarda hidrojen sülfid gibi diğer gazlarla bir karışımı olan, biyogaz olarak bilinen gaza dönüştürülmesidir. Lignoselülozik olmayan (odunsu olmayan) organik materyal, besleme stoğu (substrat olarak da bilinir) oksijen yokluğunda mikroorganizmalar tarafından dönüştürülür. Bu dönüşüm işlemi stabil ve ticari olarak faydalı bileşikler üretir ve kompostlamanın organik madde parçalanmasında aerobik (oksijen içeren) şartlarda olması dışında kompostlamaya benzer (Adams ve ark., 2018). Biyokütle, anaerobik bir ortamda bakteri tarafından dönüştürülür, bu da hammaddeden düşük ısıtma değeri (LHV) %20-40 arasında enerji içeriğine sahip bir gaz üretir (Hossain, 2019).

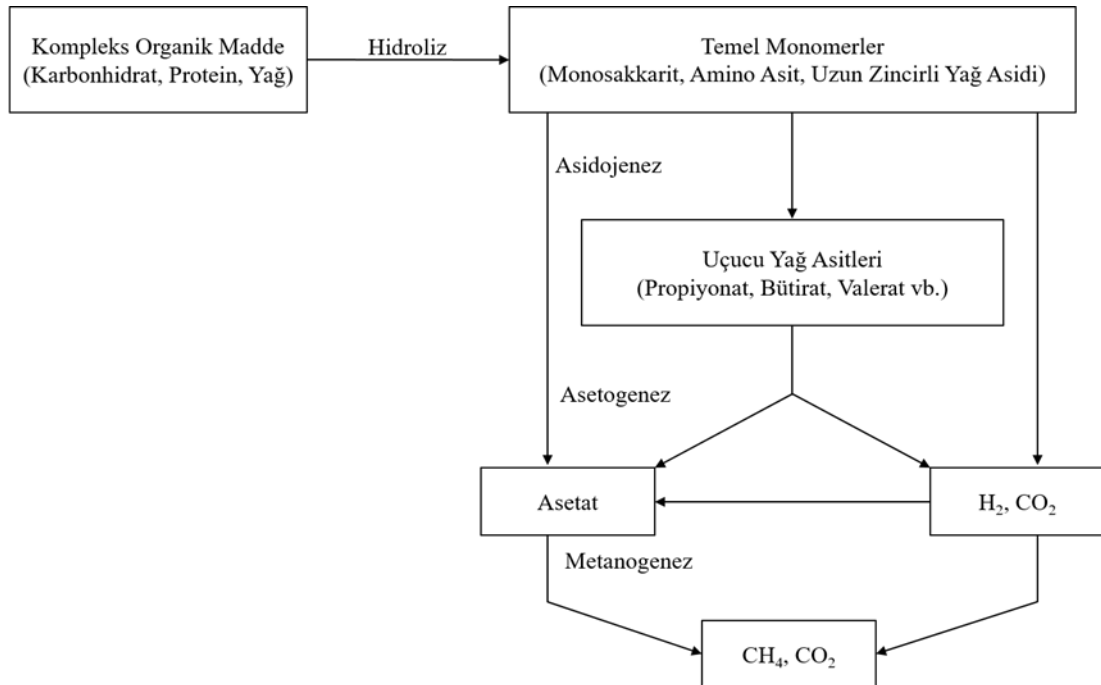
Anaerobik sindirim, ticari olarak kanıtlanmış bir teknolojidir ve yüksek nem içerikli organik atıkların (%80-%90) arıtılması için yaygın olarak kullanılır (Demirbaş ve Öztürk, 2005). Anaerobik çürüme için hammaddeler organik atıkları ve artıkları (örneğin hayvan gübreleri veya çamur gibi) veya özellikle anaerobik çürütme tesisini beslemek için yetiştirilen enerji bitkilerini (mısır silajı gibi) içerir. Anaerobik

çürütücüler, havasız ortamda organik maddelerin bakteri tarafından doğal olarak parçalanmasını teşvik eden koşullar üretir (Gerin ve ark., 2008).

Bir anaerobik çürütme tesisinden kazanılan iki ana ürün:

- Biyogaz; ~% 50 -% 60 metan, ~% 40 -% 50 karbon dioksit ve diğer kontamine gazların bir karışımıdır.
- Biyo-gübre (digestat); Değerli bitki besinleri ve organik humus içeren inert ve steril bir ıslak üründür. Arazi veya ikincil işlemlere uygulanması için sıvı ve katı fraksiyonlara ayrılabilir (Deublein ve Steinhauser, 2011).

Anaerobik çürütme, elektrik üretmek ve/veya ısı üretmek için yakılabilecek, biyometana yükseltip gaz fırınına enjekte edilebilecek, araç yakıtı olarak kullanılabilecek biyogaz üretir. Aynı zamanda yan ürün olarak çeşitli uygulamalarda son derece umut verici bir teknoloji olmasını sağlayan faydalı bir organik gübre oluşturur. Biyokütle tarımı, çalışma koşulları ve biyogazın son kullanımına kadar birçok faktör biyogaz üretim sürecini etkilemektedir.



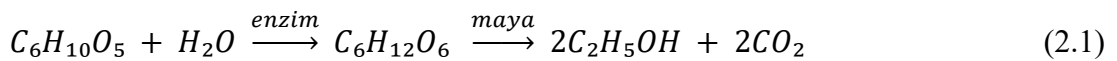
Şekil 2.2. Anaerobik çürütme işlem basamakları

Anaerobik çürütme prosesinin basamakları Şekil 2.2.'de verilmiştir (Rittman ve McCarty, 2001). Anaerobik bozunmanın ilk adımı, kompleks organik materyalin hidrolitik enzimler tarafından temel monomerlerine hidrolizidir. Daha basit organikler fermente eden bakteriler (asidojenler) tarafından organik asitlere ve hidrojene fermente edilir. Uçucu organik asitler, asetojenik bakteriler tarafından asetat ve hidrojene dönüştürülür. Metanojenler, zorunlu hidrojen üreten asetojenleri metana dönüştürmek için hidrojen ve asetik asidi kullanır. Asetik asitten, hidrojen ve karbondioksitten metan üretimi sırasıyla asetoklastik metanojenler ve hidrojenotrofik metanojenler tarafından gerçekleştirilir. Termodinamik koşullar metan oluşumunda önemli bir rol oynar. Bu nedenle asetojenez ve metanogenezin aynı anda gerçekleşmesi için uygun çevre koşulları sağlanmalıdır (Evren ve ark., 2011).

2.2.1.2. Fermantasyon

Fermantasyon, biyokütle hammaddesinden gelen basit şekerlerin bir mikroorganizma grubunun, genellikle mayaların etkisiyle alkole ve karbondioksit'e dönüştürüldüğü anaerobik biyolojik işlemdir (Kennes ve ark., 2015).

Nişastanın etanole fermantasyonu, aşağıdaki basitleştirilmiş işlem (Denklem 2.1) ile ifade edilebilir:

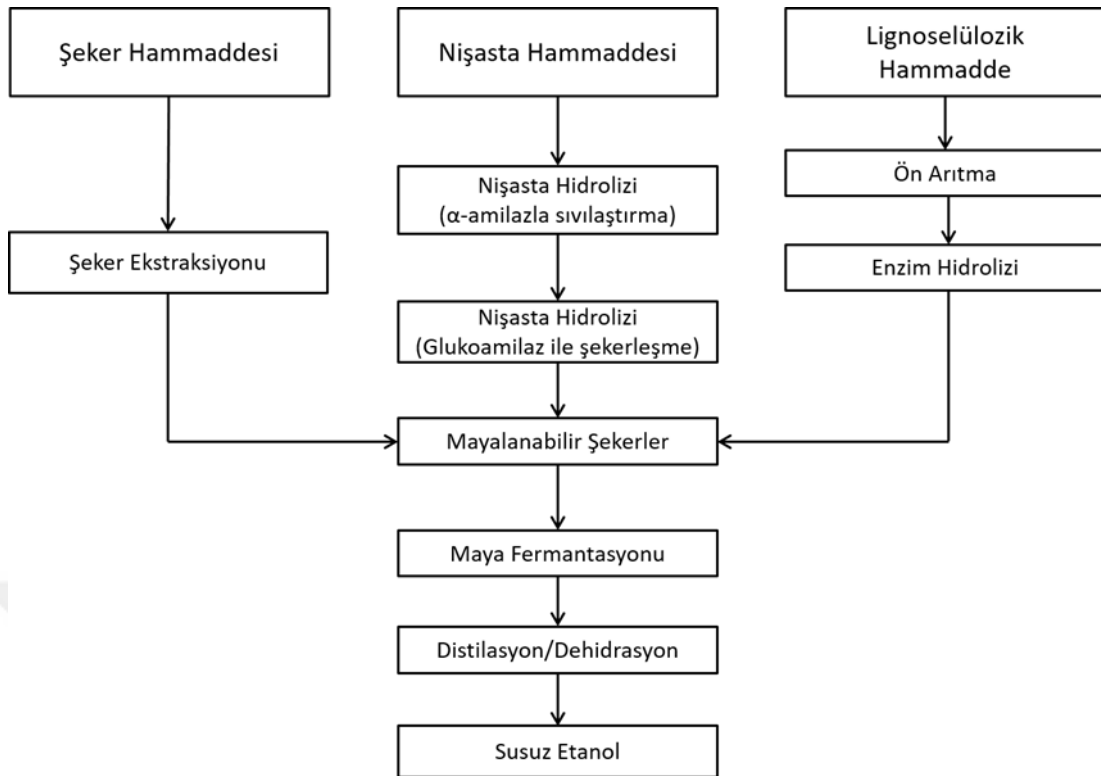


Etanol (C_2H_5OH) daha sonra karışımı damıtmak için ısı kullanılarak diğer bileşenlerden ayrılır, böylece etanol kaynayıp buharlaşarak daha sonra soğutulabilir ve tekrar sıvıya yoğunlaştırılabilir. Fermantasyon ticari olarak şeker bitkilerinden (örneğin şeker kamışı, şeker pancarı) ve nişasta mahsullerinden (örneğin mısır, buğday) etanol elde etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyokütle öğütülür ve nişasta enzimler tarafından şekerlere dönüştürülür, ardından maya ile şekerler hücresel enerjiye dönüştürülür ve etanol üretilir. Etanolün damıtılarak saflaştırılması, nispeten düşük net enerji dengelerinde, kuru mısırdaki ton başına 450 L etanolün üretilmesiyle sonuçlanabilecek yoğun enerjili bir adımdır. Fermantasyon işleminden üretilen katı

tortular sığır yemi olarak kullanılabilir ayrıca elde edilen küspe kazanlar veya gazlaştırma için yakıt olarak kullanılabilir (McKendry, 2002b).

Biyolojik bazlı etanol (biyoetanol) yaygın olarak petrolde (benzin) yüzde etanol içeren bir katkı maddesi olarak kullanılır. Avustralya, İsveç, Amerika Birleşik Devletleri ve Brezilya gibi ülkelerde “esnek yakıtlı araçlarda” daha yüksek karışımlar (tipik olarak %85 etanol, %15 benzin - E85 olarak belirtilen) kullanılır (Baeyens ve ark., 2015). Yakıt için fermantasyonun en iyi bilinen örneği, birçok otomobilin %100 biyoetanolla çalıştığı Brezilya'daki şeker kamışından etanol üretimidir. Şeker kamışı sapları yeteri kadar yüksek miktarda şeker içerir ve etanol üretiminde kullanılan en düşük maliyetli kaynaktır. Mısır temel olarak etanol üretimi için ikinci en büyük biyoyakıt hammaddesidir (Hertel ve ark., 2010).

Tahıl nişastalarından etanol üretmek, şeker kamışından daha fazla arazi gerektirir, çünkü ürünler hektar başına daha düşük yakıt verimine sahiptir. Avrupa'da fermantasyon için ana hammadde, buğday ve şeker pancarıdır. Bu mahsullerin her ikisi de gıda amaçlı yetiştirilir ve ihtiyaç fazlası ürün yoktur; bu nedenle, dünyanın birçok yerinde biyoenerji üretimi için fermantasyonun kullanılması beklenmemektedir. Bununla birlikte, fermantasyon, biyo-rafinerideki çok çeşitli ürünlere giden bir yol olarak kullanılabilir. Bu da geleneksel rafinerilerdeki fosil yakıtlı hidrokarbonların yerini alabilir ve lignoselülozik hammaddelerin ön işlemlerle fermentasyonunu sağlamak için uygun enzimlerin işlenmesi ve tanımlanmasıyla ileri teknolojilerin ilerletilmesi için önemli araştırmalar mevcuttur (Adams ve ark., 2018).



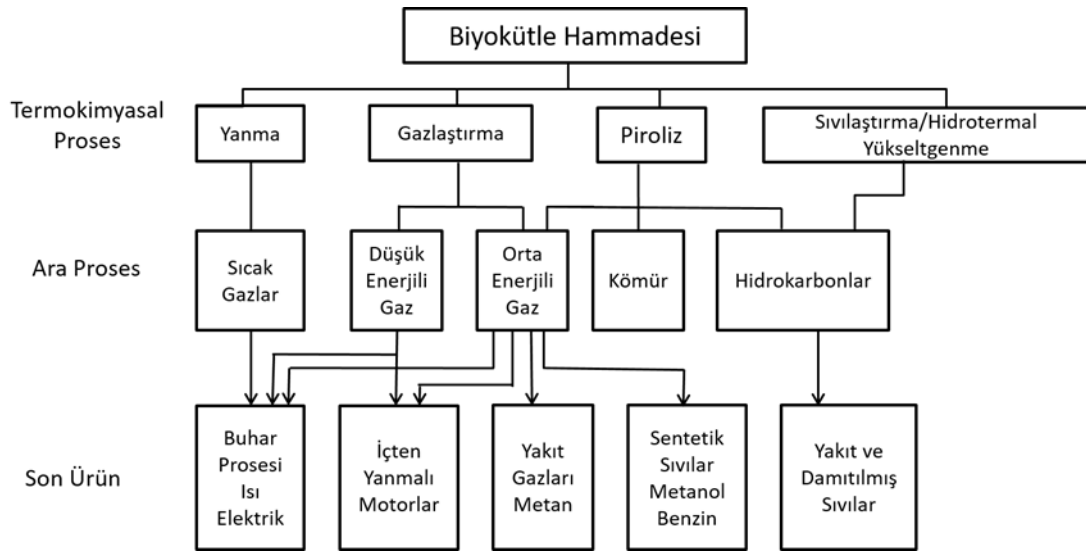
Şekil 2.3. Fermantasyon işlemiyle biyoetanol üretimi

Biyokütleden etanol üretmek için kullanılan önemli hammaddeler şeker bitkileri, nişasta bitkileri ve tarımsal kalıntılardan elde edilen lignoselülozik maddelerdir. Bu hammaddelerden fermantasyon ile biyoetanol üretim prosesi Şekil 2.3.'te verilmiştir (Sriroth ve ark., 2012). Etanol, şeker kamışı, melas, şeker pancarı gibi şeker hammaddesi maya fermantasyonu ile üretildiğinde, maya doğrudan basit şekerleri tüketebilir ve bunları etanole dönüştürebilir. Bununla birlikte, nişasta ve selüloz hammaddesi, bir glikoz polimeridir ve maya tarafından doğrudan kullanılamaz. Maya fermantasyonundan önce glikoza dönüştürülmeleri veya depolimerize edilmeleri gerekir. Nişasta, glikoz monomerlerinden oluşan bir polisakkarittir. Nişastaların çoğu yaklaşık %20-30 amiloz içerir ve geri kalanı amilopektindir. Bu iki polimer kendilerini yarı kristal yapıda organize eder ve suda çözünmeyen küçük granüller oluşturur. Nişasta granülleri enzim hidrolizine daha az duyarlıdır. Enzimlerle nişasta hidrolizi, sıvılaştırma ve şekerleşmeyi içeren iki aşamalı bir işlemdir. Sıvılaştırma, nişastanın amilaz tarafından parçalandığı bir adımdır. Sıvılaştırmadan sonra elde edilen ürünler, glukoamilaz enzimi tarafından nihai olarak glikoza hidrolize edilir. Glikoz daha sonra maya tarafından etanole dönüştürülür. Fermantasyonun sonunda, fermentasyon

sırasında katı yüklemeye bağılı olarak hacimce yaklaşık %10 etanol ile elde edilen ürün, su ve diğersafsızlıkları gidermek için damıtma ve dehidrasyona tabi tutulur ve susuz etanol elde edilir (Sriroth ve ark., 2012).

2.2.2. Termokimyasal dönüşüm teknikleri

Termokimyasal işlemlerde biyokütle, termal bozunma ve kimyasal değişimle bir dizi ürüne dönüştürülür. Temel olarak, farklı oksijen konsantrasyonlarında biyokütlenin ısınmasını içerir. Biyokütle, piroliz adı verilen yöntemle oksijensiz ortamda ısıtıldığında, sıvı yakıtlar üretmek için işlenen veya rafine edilebilen çeşitli organik sıvılar üretir. Alternatif olarak, düşük konsantrasyonlarda oksijenle ısıtma gazlaştırmaya ve bununla birlikte Fisher-Tropsch işlemi ile sıvı yakıtlara dönüştürülebilen hidrojen ve organik gazların üretilmesine yol açar. Termokimyasal işlemlerin avantajı, biyokütlenin neredeyse tüm organik bileşenlerini dönüştürmesidir. Diğertaraftan biyokimyasal işlem sadece biyokütlenin polisakkarit içeriğini kullanmaktadır. Ancak termokimyasal işlemlerin başlangıç ve tesis bakım maliyetleri, yüksek sıcaklıkta işlem gereksinimi nedeniyle yüksektir (Abbasi ve Abbasi, 2010). Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma ve yanma ile gerçekleşir. Piroliz oksijensiz ortamda katı, sıvı ve gaz ürünler oluşturmak için kimyasal reaksiyonlar içerdiğinden, tüm termokimyasal işlemlerin ön aşamasıdır. Özellikle yüksek değerli enerjiye (ulaştırma yakıtları, elektrik vb.) yükseltilebilecek gaz veya sıvı ara ürünler üreten teknolojiler değerlidir. Ana işlemler, ara enerji taşıyıcıları ve termokimyasal dönüşümden kaynaklanan nihai enerji ürünleri, Şekil 2.4.'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Termokimyasal dönüşüm teknikleri ve ürünleri

Şekil 2.4.'te gösterildiği gibi, biyokütle içerisinde depolanan enerji doğrudan yanma veya birlikte yakma yoluyla ısı kaynağı olarak kullanılabilir (Adams ve ark., 2018). Piroliz, sıvılaştırma ve gazlaştırma yoluyla katı (örneğin kömür), sıvı (örneğin biyo-yaglar) veya gaz (örneğin sentetik gaz) yakıtlara dönüştürülebilir. Genel olarak, termokimyasal işlemler biyokimyasal işlemlere göre daha hızlı reaksiyon süreleri (termokimyasal işlemler için birkaç saniye veya dakika, biyokimyasal işlemler için birkaç gün veya hafta) ve organik bileşikler dönüştürme oranı yüksek verime sahiptir. Örneğin biyokütle içerisindeki lignin materyallerinin tipik olarak fermente edilemez olduğu kabul edilir ve sonuç olarak biyolojik yaklaşımlarla tamamen ayrıştırılamazken termokimyasal yaklaşımlarla ayrıştırılabilirler.

Termokimyasal dönüşüm tekniklerinin proses koşulları ve elde edilen ürün Tablo 2.2.'de özetlenmiştir (Nachenius ve ark., 2013 ve Aragón-Briceño ve ark., 2021'den derlenmiştir). Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile kısa sürede düşük sıcaklıklarda kömür elde edilmesi hedeflenmektedir. Islak torefikasyonun HTK ile benzer şartlara sahip olduğu görülmektedir. Islak torefikasyon (kavurma) terminolojisi torefikasyondan daha sonra ortaya çıkmış ve hidrotermal karbonizasyon (HTK) kavramından geliştirilmiştir (Bach ve ark., 2016).

Tablo 2.2. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü için işlemler

Termal Süreç	Sıcaklık	Isıtma hızı	Basınç	Süre	Ortam	Hedef ürün
Torefikasyon	250-300 °C	-	1 atm	< 2 saat	Sınırlı oksijen veya oksijensiz	Kömür
Yavaş piroliz	500 °C	1-30 °C/dk	1 atm	Birkaç saat - birkaç ay	Sınırlı oksijen veya oksijensiz	Kömür
Hızlı piroliz	650-1000 °C	< 1000 °C/dk	Atmosferik veya vakum	< 2 sn	Sınırlı oksijen veya oksijensiz	Biyo-yağ
Flaş karbonizasyon	< 800 °C	-	1 MPa	< 30 dakika	Oksijensiz atmosfer/hava	Kömür
Gazlaştırma	600-1800 °C	-	0,1-8 MPa	-	Buhar ve oksijen veya hava	Gaz
Hidrotermal karbonizasyon	180-250 °C	-	10-40 bar	Birkaç saat	Su	Kömür
Islak torefikasyon	200-260 °C	-	Su doyma basıncı	5 dakika	Su	Kömür
Hidrotermal sıvılaşma	280-370 °C	-	10-25 MPa	5-15 dk	Su	Biyo-yağ
Hidrotermal gazlaştırma	> 370 °C	-	25 MPa	-	Su	Sentez gazı
Süperkritik su gazlaştırma	> 650 °C	-	> 22 MPa	-	Süper kritik su	Gaz
Plazma pirolizi	> 3000 °C	-	-	-	İyonize gaz	Gaz

2.2.2.1. Piroliz

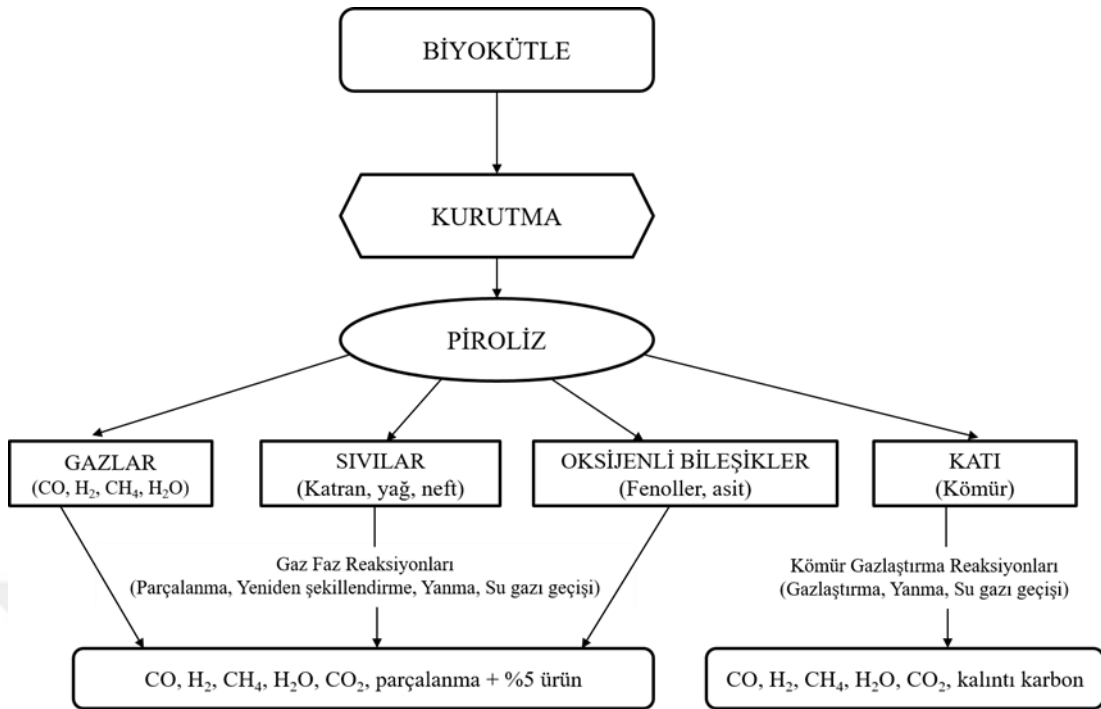
Piroliz, operasyondaki esneklik, teknolojinin çok yönlülüğü ve çok çeşitli hammadde ve ürünlere uyum sağlaması nedeniyle büyük ilgi çekmiştir. Piroliz, ısının genellikle dışarıdan sağlandığı ve biyokütle bileşenlerinin termal olarak gazlara ve buharlara dönüştüğü oksijensiz bir prosestir (Adams ve ark., 2018). Ürünler genellikle ikincil reaksiyonlara maruz kaldığından geniş bir ürün yelpazesine sahiptir. Ürünler ve işlem performansı üzerinde büyük bir etkiye sahip olabilecek şartlar ve koşullar arasında reaktör tipi, reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı, partikül boyutu, partikül boyutu dağılımı, hammaddenin kimyasal bileşimi, reaktördeki toplam nem içeriği, katalizörler, sıcak buharda kalma süresi, katı bekletme süresi ve basınç bulunmaktadır (Akhtar ve Saidina Amin, 2012).

Piroliz kelimesi, Yunanca ateş anlamına gelen ‘pyro’ kelimesi ile ayrıştırma veya bileşenlerine parçalama anlamındaki ‘lysis’ kelimelerinden meydana gelir. Piroliz, kömür üretimi için binlerce yıldır uygulanmaktadır ancak yalnızca son yıllarda sıvılar için hızlı piroliz geliştirilmiştir (Jahirul ve ark., 2012). Oksijensiz ortamda biyokütlenin termal ayrışması, yoğunlaşamayan gazlar, yoğunlaşabilir hidrokarbon buharları, su ve kömür üretir. Her fazın bileşimi ve verimi reaksiyon sıcaklığına ve biyokütle parçacıklarının bekletme süresine bağlıdır. En düşük piroliz şartlarında, biyokütle nispeten düşük sıcaklıklarda 10-60 dakika boyunca çok yavaş ısıtılır ve yüksek enerji yoğunluklu katıya dönüştürülür. Yavaş piroliz, bekletme süresinin azaltılması ve sıcaklığın 450-500 °C'ye yükseltilmesi ile katılara kıyasla daha yüksek buhar ve biyo-yag verimi ile sonuçlanır. Sıcaklığın arttırılması ve bekletme süresinin daha da azaltılmasını kapsayan hızlı piroliz ile biyo-yag üretimi en üst düzeye çıkar (Sharifzadeh ve ark., 2019). Hızlı piroliz, yaklaşık 500 °C'lik sıcaklıklarda, çok kısa reaksiyon sürelerinde ve 2 saniyeden daha az sıcak buharda bekleme süresinde gerçekleşir. Enerji taşıyıcı ve biyo-yakıtlar için ön işlem olarak kullanılan uygulamalarda kuru biyokütle üzerinde ağırlıkça %75'e kadar yüksek sıvı verimi sağlar. Orta ve yavaş piroliz, ana ürün olarak katı kömür ve yan ürünler olarak sıvı ve gaz ürün üretimine odaklanır ve genellikle ürün değerinin en üst düzeye çıkarılmasına önem verilir. Yavaş piroliz kalıntıları çevreye daha az zararlı hale getirmenin yanı sıra,

atık miktarını azaltmak için 70 yıldan uzun süredir kullanılmaktadır (Adams ve ark., 2018).

2.2.2.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma işlemi termokimyasal olarak bir organik hammaddeyi (örneğin, sıvı veya katı yakıt) gazlaştırma sıcaklığına bağlı olarak gaz halindeki bileşenlerine dönüştürür. Sentez gazı veya syngas, yüksek gazlaşma sıcaklıklarında (1200 °C'nin üstünde) oluşan H_2 ve CO'dur. Düşük gazlaştırma sıcaklıklarında, CO, H_2 , CH_4 ve CO_2 içeren gaz ürün oluşur ve gazlaştırma performansını olumsuz yönde etkileyen katran bileşikleri içerebilir. Katran ve kül potansiyel olarak gazlaştırma sırasında sera gazı emisyonlarını arttırabilen yan ürünlerdir. İyi tasarlanmış bir gazlaştırıcıda kömür normalde bir yan ürün değildir. Bununla birlikte, pratikte verimsiz gazlaştırmayı temsil eden az miktarda bir kömür üretilebilir. Gazlaştırma verimliliği, karbon dönüşümünün yüzdesi olarak ifade edilebilir. Sentez gazı, ısı, güç ve kimyasal ürünlerin üretilmesi için kullanılabilir. Odun ve kömür, dünya çapında birçok uygulamada gaz halinde yakıt (sentez gazı) üretmek üzere gazlaştırılmış ancak düşük maliyetli ham petrol ve doğal gaz mevcudiyeti nedeniyle ticari olarak sürdürülmemiştir. Gazlaştırma kullanım alanı geniş bir enerji kaynağı üretir. Pistonlu motorlarda veya gaz türbinlerinde yakılarak elektrik sağlama, kazanda yakma ile ısınma, sıvı biyoyakıta dönüştürme veya alternatif gaz olarak gaz ızgaralarına enjeksiyon yoluyla kullanım potansiyeli vardır (Adams ve ark., 2018).



Şekil 2.5. Gazlaştırma prosesi

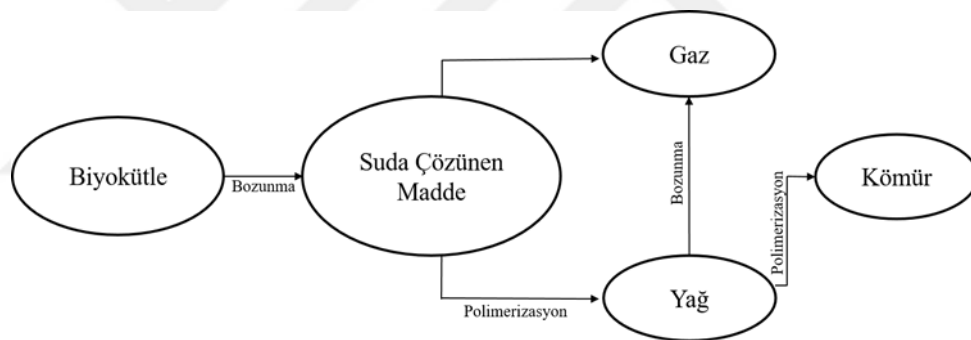
Gazlaştırma yönteminin potansiyel adımları Şekil 2.5.'te verilmiştir (Basu, 2010; Sikarwar ve ark., 2016). Bu adımlar seri olarak kabul edilse de aralarında net bir sınır yoktur. Tipik bir gazlaştırma prosesinde, biyokütle önce kurutulur ve ardından pirolize tabi tutulur. Piroliz ürünleri (gaz, katı ve sıvı) kendi aralarında ve gazlaştırma ortamıyla reaksiyona girerek CO, H₂, CH₄ ve CO₂ içeren nihai gazlaştırma ürününü oluşturur. Pirolizin önemli bir ürünü, süreçte üretilen buharın yoğunlaşmasıyla oluşan katrandır. Yapışkan bir sıvı olan katran, gazlaştırma ürününün endüstriyel kullanımında büyük zorluk yaratır (Basu, 2010).

2.2.2.3. Sıvılaştırma

Biyokütle değişen bileşimlere sahip çok çeşitli malzemeler içerir. Ana biyokütle bileşenleri karbonhidratlar, lignin, protein ve lipidlerdir. Bu bileşenlerin kritik altı sudaki bozunma ürünleri farklı olmakla beraber temel reaksiyon mekanizmaları şunlardır:

- Biyokütlenin depolimerizasyonu
- Bölünme, dehidrasyon, dekarboksilasyon ve deaminasyon yoluyla biyokütle monomerlerinin ayrışması
- Reaktif parçaların rekombinasyonu (Toor ve ark., 2011).

Şekil 2.6.'da görüldüğü gibi hidrotermal sıvılaştırma ile biyokütle ayrıştırılır ve küçük bileşiklere depolimerize edilir (Gollakota ve ark., 2018). Bu bileşikler yüksek oranda reaktif olabilir, bu nedenle biyolojik hammaddenin polimerleşmesiyle gaz ve katı bileşikler oluşturulması esastır. Ayrıca sıcaklık, bekleme süresi, yeniden polimerizasyon işlemi, bileşenlerin yoğunlaşması ve farklı fazlardan ayrışması gibi kritik işlem parametrelerine göre değişebilir. Biyokütle, karbonhidrat, lignin, protein ve lipidlerin kompleks bir karışımı olduğundan, reaksiyon kimyası ve biyokütle sıvılaştırma mekanizmaları da karmaşıktır (Gollakota ve ark., 2018).



Şekil 2.6. Hidrotermal sıvılaştırma reaksiyon şeması

Hidrotermal sıvılaştırma, sıkıştırılmış sıcak suyun belirli özelliklerini kullanır. Sıvılaştırma işlemi boyunca biyokütle hidroliz, dehidrasyon veya dekarboksilasyon gibi bir dizi depolimerizasyon reaksiyonuna uğrar ve çözünmeyen sıvı ve katı ürünlere dönüşür. Ayrıca gazlar (CO_2 , CO , H_2 veya CH_4) veya çözünür organik maddeler (esas olarak asitler veya fenoller) gibi ürünler de üretilir (Grande ve ark., 2021).

Hidrotermal sıvılaştırma, biyokütlenin sıvı yakıtıya dönüştüğü bir dönüşüm yöntemidir. Suda ortalama 280- 370 °C sıcaklıkta ve yüksek basınç altında (10-25 MPa) gerçekleşen, ana ürünü biyolojik sıvı olan ve gaz, sıvı, katı yan ürünleri olan bir

prosestir. Bu işlemin ürün akışı, yüksek enerji içeriğine ve diğer işlemlere kıyasla gelişmiş ısı geri kazanımı açısından benzersiz özelliğe sahiptir. Biyokütlenin ham yağa benzer ürünlere dönüşümü sırasında birçok karmaşık reaksiyon gerçekleşir. İşlem mekanizması lignoselüloz biyokütle (kuru hammadde) ve algal biyokütle (ıslak hammadde) olmak üzere iki tür besleme stoğu için sınıflandırılır. Kuru / lignoselüloz biyokütlenin ana fraksiyonları hemiselüloz, selüloz ve lignindir. Diğer yandan, ıslak hammadde bileşimi, lipitler, proteinler, karbonhidratlar ve algleri içerir (Gollakota ve ark., 2018).

2.2.3. Hidrotermal karbonizasyon

Hidrotermal karbonizasyon, organik maddenin sulu faz içerisinde yüksek sıcaklık ve basınç altında kömürleşmesidir. Hidrotermal karbonizasyon (HTK), esas olarak kömür çağında jeolojik etkiler altında organik maddelerin doğal dönüşüm sürecine benzemektedir. Yüzyıllar süren kömür oluşum süreci HTK ile birkaç saat sürmektedir. HTK ile ilgili temel bilimsel bilgi tabanı yüz yıldan kısa bir süre önce derlenmiştir. Friedrich Bergius 1913 yılında kömürü sıvı yakıt haline getirmenin yolunu ararken karbonhidratları kömür benzeri malzemeye dönüştürmenin yolunu da belirlemiştir. 1931'de Nobel Kimya Ödülü, kimyasal yüksek basınç yöntemleri oluşturma ve geliştirme konusundaki hizmetleri nedeniyle Carl Bosch ve Friedrich Bergius'a ortak olarak verilmiştir.

Bergius'un selülozdan doğal kömürleştirme çalışmaları sonrası Berl ve Schmidt biyokütle kaynağını değiştirerek 180-350 °C arasındaki sıcaklıklarda su varlığında kömür elde edebilmek için glikoz, selüloz, lignin üzerinde daha sistematik araştırmalar yapmışlardır (Berl ve Schmidt 1932). Bobleter ve arkadaşları 1976 da selülozun su varlığında hidrotermal parçalanması sonucu oluşan ürünlerin protein üreten maya tarafından karbon kaynağı olarak verimli bir şekilde kullanıldığını göstermiştir (Bobleter ve ark., 1976).

Hidrotermal karbonizasyonun diğer biyokütle dönüştürme tekniklerine göre avantajları şöyledir; aktivasyon enerjisi ve güç tüketimi düşüktür, kurulum tasarımı

basittir ve toplu işlem için ön işleme gerek yoktur (Libra ve ark., 2014; Lucian ve Fiori, 2017). Elde edilen hidrokömür, yüksek katı yakıt kalitesi (Lin ve ark., 2017) ve düşük sıcaklıkta pirolizden üretilene kıyasla düşük kirletici emisyonu ile karakterize edilir (Tradler ve ark., 2018).

Hidrotermal karbonizasyon, orta sıcaklıklarda (180-350 °C) (He ve ark., 2013; Peng ve ark., 2016), otojen basınç altında (2-10 MPa) (Mumme ve ark., 2011), kısa reaksiyon sürelerinde (1-12 saat) (Libra ve ark., 2011), kritik altı su ortamında (Funke ve ark., 2010) gerçekleşen termokimyasal bir dönüşüm teknolojisidir. Proses sonrası karbon içeriği zengin kömür benzeri (Bergius, 1913) hidrokömür olarak adlandırılan (Roman ve ark., 2018) bir katı ürün elde edilirken suda çözünür organik fraksiyon (şekerler, furfural, hidroksimetil furfural, aldehitler, fenoller, asetik asit ve diğer organik asitler) (Fuertes ve ark., 2010; Tasca ve ark., 2019) ve az miktarda gaz fraksiyonu (özellikle CO₂) (Escala ve ark., 2013) açığa çıkar. Biyokütle hidrotermal karbonizasyon yönteminde hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, polimerizasyon ve aromatisasyon reaksiyon mekanizmalarını içeren ekzotermik bir süreçle hidrokömüre dönüşür. (Sevilla ve Fuertes, 2009a; Funke ve Ziegler, 2010; Libra ve ark., 2011; Román ve ark., 2018) Hidrokömür, linyit kömürüne benzer ısıtma özelliklerine, daha düşük cürufelanma ve kirlenme endekslerine sahiptir, bu da onu yanma için daha elverişli hale getirir (Reza ve ark., 2014). Hidrotermal karbonizasyon sürecinin avantajları Tablo 2.3.'te özetlenmiştir (Sharma ve ark., 2020).

Tablo 2.3. Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonunun avantajları

Avantajlar
HTK, ıslak işlem prosesi olduğundan, yoğun enerji gerektiren ön kurutmaya gerek kalmadan kapsamlı bir şekilde kullanılabilir.
HTK süreci, çok yönlü biyokütle türünü kabul eder.
Hammadde olarak her türlü atık ve biyokütleyi kullandığından gıda üretimi için herhangi bir tehdit oluşturmaz.
Üretilen katı kömür, atıktan enerji santralinde yakma işleminde veya termik santralde kömürle birlikte yakmada bir uygulamaya sahiptir.
Kömür ayrıca toprak şartlandırmada da kullanılabilir.
Sıvı ürün, N, P, K, gübre üretiminde de kullanılabilir.

Tablo 2.3. (Devamı)

Oluşan katı kömür, yüksek enerji içeriğine sahip hidrofobiktir.
Karbon kısmı katı malzeme içinde sınırlı kalır. Sonuç olarak, HTK, rahatsız edici sera gazı emisyonlarını ortadan kaldırır.
Katı kömür, atık su arıtımı için bir adsorpsiyon malzemesi olarak kullanılabilir.

HTK ile ilgili en büyük zorluklardan biri, reaktörün yüksek basıncına karşı besleme stoğu sağlayacak sürekli reaktörün üretimi ve tasarımıdır. HTK'nin endüstriyel ölçekte kullanılması öngörüldüğünde, reaktörün sürekli olması önem kazanır. Kesintisiz bir reaktör, hidrokömür üretimi için gerekli enerji ve su tüketim oranını açıkça önemli ölçüde azaltacaktır (Sharma ve ark., 2020).

Yapılan çalışmalar, HTK'nin biyokütleyi linyit tipi kömüre dönüştürmek için umut verici bir teknoloji (Liu ve ark., 2012), bir toprak ıslahı (Rillig ve ark., 2010), sıvı kirletici madde adsorpsiyonu için bir karbon malzemesi (Regmi ve ark., 2012), nano yapılı karbon malzemesi (Hu ve ark., 2010), bir karbon katalizörü (Yu ve ark., 2009) veya yakıt hücresi verimliliğini artırmak için bir karbon malzemesi olduğunu göstermektedir (Titirici ve Antonietti; 2010). HTK'nin önemli yan ürünleri arasında CO₂ bakımından zengin gazlar, şekerler, furan türevleri, fenol, fenolik türevler ve organik asitler bulunmaktadır (Reza ve ark., 2014).

Sıvı faz organik karbon ve besinler açısından zengindir, bu nedenle mikroalgal büyüme için besin kaynağı olarak kullanılabilir (Belete vd, 2019). Ayrıca P ve N zengin sulu fazı sıvı gübre olarak kullanmayı öneren çalışmalar da bulunmaktadır (Sun ve ark., 2013).

HTK, ıslak biyokütlenin hidrokömür olarak bilinen katı turba benzeri bir ürüne dönüştürülmesi için sürdürülebilir bir termokimyasal süreç olarak artan bir ilgi görmektedir. HTK, biyokimyasal işlemler için gerekli günler veya aylar yerine yalnızca dakikalar veya saatler alır. Ayrıca kuru biyokütle gerektiren diğer biyokütle termokimyasal tekniklerinin aksine, HTK işlem öncesinde veya sırasında yoğun enerji gerektiren kurutmaya gerek duymayan, yüksek verimli bir 'ıslak' işlemdir (Libra ve ark., 2011).

HTK sırasında meydana gelen ana dönüşümler, selülozun, hemiselülozun ve ligninin monosakkaritler ve disakkaritlere hidrolizine ve dehidrasyonuna dayanır; bunlar da, yeniden yoğunlaşması hidrokömür oluşumuna yol açan ara parçaları üretmek üzere dehidrate ve hidrolize edilip dekarboksillenir. HTK, hammaddenin enerji değerini ve susuzlaştırma kapasitesini geliştirir (Tasca ve ark., 2019).

Biyokütle, toplam ve sabit karbon bakımından zenginleştirilmiş karbonlu katı bir ürüne dönüştürülür ve hammaddeye kıyasla daha düşük hidrojen-karbon (H:C) ve oksijen-karbon (O:C) ile karakterize edilir (Tasca ve ark., 2019).

Elementel ve yakın (proximate) analizlere göre hidrokömür bileşimi, van Krevelen diyagramında turba ve düşük dereceli linyitin örtüşen bölgesinde yer almaktadır (Peng ve ark., 2016).

Selüloz zincirlerinin hidrolizini, elde edilen monomerlerin çözünür ürünlere dehidrasyonu ve parçalanması takip eder (Sevilla ve Fuertes, 2009a). Aldehitler, asitler ve fenoller oluşur. Ardından yoğunlaşma ve polimerizasyon küresel şekilli karbonlu nanoparçacıkların büyümesiyle sonuçlanır. Polimerizasyon reaksiyonları, aldol kondenzasyonu veya moleküller arası dehidrasyon ile güçlendirilir (Sevilla ve Fuertes, 2009b). Çekirdeklenme, hidroksil, karboksilik ve karbonil grupları aracılığıyla mikrokürelere bağlanan kimyasal türlerin yüzeyinde difüzyonla büyür. Proses suyu, çözülmüş organiklerin çoğunu karbon formunda içerir. Birincil kanalizasyon çamurunun HTK'dan gelen sıvı fraksiyonunun analizi, ham biyokütlenin hidrolizinden kaynaklanan benzen, asetik asit, bütanoik asit, pentanoik asit ve propanoik asitler ile tanımlanmıştır. Alkenler, fenolik ve aromatik bileşikler de tespit edilmiştir (Danso-Boateng et al., 2015). HTK proses suyu Asetik, formik, glikolik ve levulinik asitler gibi fenolik, organik ve furan türevli bileşiklerin ve 5-HMF içeriği nedeniyle kimyasal üretim endüstrileri için çekici bir potansiyel sunar (Tasca ve ark., 2019).

Düşük basınç altında yüksek mekanik dayanımlı pelet üretmek ve peletleri güçlendirmek için nişasta, lignosülfonat, ham gliserin, lignin ve melas gibi bağlayıcılar yakıt partiküllerine uygulanmıştır (Kaliyan ve Vance Morey, 2009; Zhai ve ark., 2015).

Şeker kamışı üretiminin bir yan ürünü olarak elde edilen melas, kömür briketleri için bağlayıcı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Melas kullanımı hidrokömürün mekanik özelliklerini ve yakıt özelliklerini iyileştirmektedir (Das ve ark., 2015). Melas içinde bulunan çözünür şekerler, kurutma işlemlerinden sonra yeniden kristalleşebilir ve daha fazla partikül yakalamak için katı köprüler oluşturabilir, bu da peletlerin yüksek mekanik mukavemeti ile sonuçlanır (Mišljenović ve ark., 2016). Çalışmalar, fosforik asit, nitrat ve kireç gibi sertleştiricilerin pelet mukavemetini daha da artırdığını göstermiştir (Ward ve ark., 2014).

Dünyada inşa edilen pilot ve endüstriyel HTK tesislerinin sayısı artmaktadır. Bu HTK işletmelerinden bazıları, bu süreci diğerleriyle (gazlaştırma veya biyolojik sindirme gibi) birleştiren sinerjilerin, ürünlerin genel performansı ve yaşam döngüsü üzerinde sahip olabileceği etkileri de belirlemiştir (Boutaieb ve ark., 2021). Bu şirketlerin çoğu, atık hacmini azaltmak, patojen içermeyen bir katı ürün elde etmek ve katı fraksiyonun susuzlaştırılabilirliğini artırarak enerji tüketimini azaltmak için kanalizasyon çamurunun hidrotermal karbonizasyonu ve atık su arıtma tesislerine entegrasyonuna odaklanmıştır (Aragón-Briceño ve ark., 2021). Hidrotermal karbonizasyon işletmeleri, proses şartları ve gözlemler Tablo 2.4.'te verilmiştir (Aragón-Briceño ve ark., 2021).

Geleneksel biyokütle kullanımı besin zincirine müdahale edilmesi nedeniyle eleştirilmektedir. Bu durum, araştırmacıların odağını kanalizasyon çamuru gibi alternatiflere kaydırmaktadır (Djandja ve ark., 2021). Hidrokömürler, ham arıtma çamurundan daha iyi taşıma, depolama ve nakliye performansına sahiptir (Peng ve ark., 2016). Yiyecek olarak kullanılabilir veya farklı yöntemlerle değerlendirilebilir gıda biyokütlesi yerine atıkların hammadde olarak kullanıldığı çalışmalar dikkat çekmektedir. Hem atıkların değerlendirilmesi hem de enerji elde edilmesi amacıyla hidrotermal karbonizasyon yöntemi öne çıkmaktadır. Atıkların hidrotermal karbonizasyonu ve yapılan çalışmada seçilen mutfak atıkları, belediye katı atıkları ve kentsel arıtma çamurlarının hidrotermal karbonizasyonu hakkında literatür özeti bölüm 2.5 de verilmiştir.

Tablo 2.4. Hidrotermal Karbonizasyon Şirketleri

Şirket	İşlem Koşulları			Reaktör Tipi	Gözlemler
	Sıcaklık (°C)	Bekletme Süresi (saat)	Basınç		
TerraNova Energy	200	2	Bilinmiyor	Basınçlı kap (kesikli)	Bertaraf hacminde %75 azalma, kurutmaya göre %80 daha az enerji talebi, %15 daha yüksek biyogaz verimi, kömür bulamacında %80'e kadar P geri kazanımı.
SunCoal Industries	200	6-2	2 MPa	Sürekli	Hammadde ön işlemesi: kirlerin uzaklaştırılması, İşlem suyunun yeniden kullanımı, HTK işlemi sırasında karıştırma.
AVA-CO2	200-230	5-10	2,2-2,6 MPa	Birkaç kesikli reaktör	Proses suyunun bir kısmı tekrar kullanılır ve kalanı bir atık su arıtma tesisine gönderilir.
Ingelia	180-200	6-8	18 bar	Sürekli (Ters akışlı reaktör)	Proses suyu, gübre ve kimyasal geri kazanım için kullanılır.
Antaco	200	4-10	25 bar	Sürekli	Sürecin kendisi %12 ile %15 arasında enerji kullanır.
Shinko Holdings	230	0,5	25 bar veya 3 MPa	Sürekli	Plastik dönüşümü
C-Green A.B.	200	1	20 bar	Sürekli	16.000 ton/yıl işleme kapasitesi.

2.3. Hidrotermal Karbonizasyon Proses Parametreleri

2.3.1. Suyun hidrotermal karbonizasyona etkisi

Hidrotermal karbonizasyonun reaksiyon mekanizması için sulu ortamın çok önemli olduğu ve karbonizasyon işleminin su ile hızlandırıldığı gözlemlenmiştir. Su, sadece ön ısıtma işleminde ısı transferinin verimliliğini arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda hidrotermal karbonizasyon sırasında ekzotermal reaksiyonlardan kaynaklanan lokal aşırı ısınmayı önleyen iyi bir ısı transferi ve depolama ortamı olarak kabul edilebilir (Wang ve ark., 2019a).

Karbonizasyon süreci, suyun mevcudiyeti ile başlar ve güçlenir. Birçok hidroliz deneyi, karbonizasyonun gerçekleşmesi için bir miktar sıvı ortamın gerekli olduğunu vurgulamıştır (Pauline ve Joseph, 2020). Biyokütlenin suda olduğu gibi yağda da karbonize edilmesi mümkündür, ancak karbonizasyon sürecinin su ile hızlandırıldığı gözlemlenmiştir (Funke ve Ziegler, 2010).

Suyun ısı iletkenliği (0.609 W/mK) yağinkinden (0,1 - 0,15 W/mK) daha büyük olduğundan, ortamda su bulunmasıyla karbonizasyon sürecinin hızlandığını göstermiştir. Hidroliz, iyonik yoğunlaşma ve bağların bölünmesi, organik bileşikler için bir reaktan, çözücü ve katalizör görevi gören sıcak su tarafından kolaylaştırılır (Pauline ve Joseph, 2020). Bu nedenle, kömürleşmenin karakterize edici reaksiyonlarının çoğu, suyun mevcudiyeti ile güçlendirilir (Funke ve Ziegler, 2010).

Çözücü olarak kritik altı su kullanmanın avantajları; maliyet etkinliği, diğer tehlikeli organik çözücülere göre kolay bertaraf edilmesi, agresif olmaması ve hem polar hem de polar olmayan organik bileşikler için bir çözücü olarak kullanılmasıdır. Su sıcaklığındaki artış, dielektrik sabitini düşürür ve kritik altı su, yeterince yüksek sıcaklıklarda kloroform, aseton, etanol, metanol, asetonitril gibi bir dizi organik çözücüyü taklit eder.

Oda sıcaklığında oto iyonizasyon altındaki su, hidronyum ve hidroksit iyonları üretir. 25 °C'de ayrışma sabitinin değeri 1.0×10^{-14} 'tür . Subkritik durumda bu değerin 3 kat arttığı bulunmuştur. Hidrojen bağ ağının kırılması ve değiştirilmesi, suyun viskozitesinde ve yoğunluğunda azalmaya neden olur. İyon kimyası ve serbest radikallerin baskılanması kritik altı koşullar altında desteklenir. Bu suyun pH'ı hafif asidik olur ve bu nedenle reaksiyonları katalize edebilir (Pauline ve Joseph, 2020).

HTK proses suyunun devridaim avantajları arasında, azaltılmış su gereksinimleri ve atık su üretimi, ısı geri kazanımı ve harici ısı tüketiminin on kat azalması yer alır. Kabadayı Çataköprü ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışma, devridaimin dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarını etkilemediğini gösterirken Stemann ve ark. (2013) devridaim yapan proses suyunun dehidrasyon reaksiyonlarını katalize ettiğini bildirmiştir. Hidrokömürdeki kül oranı, HTK proses suyunun devridaimi nedeniyle artmıştır. Çamur kapasitesindeki azalma, sıvıdaki organik ve inorganik yükün artmasından kaynaklanabilir. Hidrokömürlerin Yüksek Isıtma Değeri (HHV) de sirkülasyondan etkilenmedi. Hidrokömür verimlerinin devridaim ile arttığı ve bunun da enerji veriminde bir artışa yol açtığı bulunmuştur (Pauline ve Joseph, 2020).

2.3.2. Sıcaklığın hidrotermal karbonizasyona etkisi

Sıcaklığın anahtar rolü, yüksek aktiviteye sahip kimyasal bağların parçalanması ve yeniden birleştirilmesi için organik makromolekülleri parçalamak için yeterli ısıyı sunmaktır. Bu nedenle hidrotermal reaksiyonlar, arıtma çamuru bileşiklerinin bozunma ve polimerizasyon oranlarını önemli ölçüde hızlandıran daha yüksek sıcaklıklarda giderek daha önemli hale gelir. Reaksiyon sıcaklığının yeterince yükseltilmesinin, hidrokömürdeki karbon ve enerji içeriğinin arttırılması ve susuzlaştırılabilirliğin iyileştirilmesi gibi karbonizasyon işlemi ve ürün özelliklerine bazı önemli faydaları vardır. Hidrotermal karbonizasyonun reaksiyon şiddetindeki bir artış, daha yüksek bir kalorifik değere ancak daha düşük bir kütle verimine sahip hidrokömüre yol açar (Wang ve ark., 2018b; Wang ve ark., 2019a).

Suyun ısıtılması, levulinik, laktik ve asetik asitler gibi bazı organiklerin proses suyunun pH'ını düşürmesine neden olabilir (Djandja ve ark., 2021).

Biyokütle dönüşümünün verimliliği, sıcaklıkla enerji arzındaki artıştan dolayı sıcaklıktaki artışla orantılıdır. Sıcaklık, iyonik ve radikal bozunma reaksiyonlarını ve HTK işlemi sırasında meydana gelen reaksiyonların hızını kontrol eder. Viskozite, 0 °C'de 1.8 mPa-s'den 350 °C'de 0.14 mPa-s'ye kadar bir değer arasında değişebilir. Viskozitedeki değişiklik, biyokütleyle daha kolay nüfuz etmeyi sağlayarak bozulmasını artırır. 250 °C'ye kadar olan düşük sıcaklıklar kömür verimini, 375 °C'ye kadar olan orta dereceli sıcaklıklar yağ verimini destekler ve 375 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar baskın olarak gaz üretir. Sıcaklık ayrıca hidrolize edilebilen biyokütle bileşiklerinin sayısını da etkiler (Pauline ve Joseph, 2020).

Yapılan çalışmalar hidrokömür veriminin sıcaklık artışıyla azaldığını göstermektedir (Kim ve ark., 2016; Zhai ve ark., 2017). Bunun nedeni, atık çözünme hızının kömür oluşumu oranından daha büyük olmasıdır. Reaksiyona girmiş hidrokömürün ve reaksiyona girmemiş atıkların varlığından dolayı verim başlangıçta daha yüksektir. Başlangıçta proteinler, karbonhidratlar ve yağlar çözünür hale gelir. 180 °C'ye kadar hidrokömür verimi, çoğunlukla hemiselüloz bozunmasından kaynaklanır. Tüm hammaddeler için 200 °C-250 °C arasındaki sıcaklıklarda yaklaşık %50 verim elde edilir. Organik asitler, furfuraller ve fenollerden oluşan ikincil bir kömür tabakasının varlığı, 220 °C-240 °C sıcaklıklarda birincil hidrokömür üzerinde tespit edilir.

Hidrokömürler ana biyokütleden daha koyudur. Hidrokömür renginin koyulaşması, karbonizasyonun görsel bir kanıtıdır. Arıtma çamuru, hindistancevizi lifi ve okaliptüs yaprakları ile yapılan çalışmalarda karbon içeriğinin sıcaklıkla arttığı gösterilmiştir (Liu ve ark., 2013; Kim ve ark., 2014; Zhai ve ark., 2017). Karbon içeriği, kullanılan sıvı kaynağın özelliklerine değil, organik atığa bağlıdır. Sıcaklık, elde edilen kömürün karbon dağılımı ve yakıt özelliklerinde önemli bir rol oynar. 250 °C sıcaklıkta, organik atıkların çoğu için %60 karbon içerikli %50 verim elde edilebilmektedir (Pauline ve Joseph, 2020).

Hoekman ve ark. (2011), yaptıkları çalışmada sıcaklık 235 °C'den 295 °C'ye yükseldiğinde karbondioksit veriminde %7.9'dan %11.1'e bir artış bildirilmiştir.

2.3.3. pH ın hidrotermal karbonizasyona etkisi

Nötr ila zayıf asidik bir ortam, doğal kömürleşme sürecinin gelişmesini destekler. Birkaç çalışma, HTK işlemi sırasında pH değerinde bir azalma bildirmiştir. Bunun nedeni asetik, formik, laktik ve levulinik asitler gibi organik asitlerin oluşumudur. Organik asitlerin repolimerizasyonu yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, pH'da bir artışa ve neredeyse nötr hale gelmesine neden olduğundan, en düşük pH genellikle 180 °C civarındadır. Bu organik asitler, biyomakromoleküllerin ayrışmasını katalize etmeye yardımcı olur. Hidrokömürün özellikleri bu nedenle pH'dan etkilenir (Wang ve ark., 2018b; Pauline ve Joseph, 2020).

Asidik koşulların, dekarboksilasyon ve yoğunlaşma polimerizasyonu gibi diğer reaksiyon mekanizmaları üzerindeki etkileri büyük ölçüde bilinmemektedir. Bununla birlikte, zayıf asidik koşulların, hidrotermal karbonizasyon reaksiyonunun genel hızını iyileştirdiği bildirilmiştir (Funke ve Ziegler, 2010).

Çok yüksek pH'da hidrokömür yüzeyleri pasifleşme eğilimi gösterir ve geri kazanılan katı enerji ve karbon içeriğini olumsuz etkiler. Yüksek pH değerleri, yüksek H/C değerlerine sahip kömürlere yol açar. pH'ın hidrokömürün fiziksel özelliklerini de etkilediği bulunmuştur. HCl ile işlenen HTK kömürü, deiyonize su ve NaOH ile üretilen hidrokömürden daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahiptir. Selülozun parçalanması sonucu şekerler oluşur ve hemiselüloz asidik koşullarda organik asitlere ve furfurallere parçalanır. Bu nedenle, besleme suyunun pH'ı azaldıkça şeker konsantrasyonu azalır. Furfural, HTK şiddeti arttıkça organik asitlere ayrışır ve bu nedenle pH düştükçe hidroksimetil furfural (HMF) ve furfural konsantrasyonu artar. Fenollerin konsantrasyonu da yüksek pH'da artar (Pauline ve Joseph, 2020).

2.3.4. Basıncın hidrotermal karbonizasyona etkisi

Biyokütle hidrolizi ve bozunma hızı, suyu kritik altı koşullarda tutan basıncın artmasıyla artırılabilir. Basınç esas olarak çözücünün yoğunluğunu ve viskozitesini etkiler. Düşük viskoziteli çözücüler kullanıldığında, biyokütleyle kolayca sızma ve dolayısıyla onu parçalama yeteneğinden dolayı parçalanma hızı artar. Sıcaklık arttıkça reaktör içindeki basınç izotropik olarak artar. Katıların reaktör içindeki dağılımı esas olarak ısıtma sırasında meydana gelen doğal konveksiyon kuvvetlerine ve reaktör içinde mevcut olan yerçekimi kuvvetlerine bağlıdır. Reaktör içindeki basınç, sıcaklık artırılarak veya nitrojenle doldurularak arttırılabilir (Pauline ve Joseph, 2020).

Biyokütleden ekstrakte edilebilir maddelerin çıkarılmasının genellikle daha yüksek reaksiyon basıncında kolaylaştırıldığı düşünülmektedir. Kapsüllenmiş gazların, suda daha kolay sıkıştırıldığı ve çözündüğü varsayılmaktadır. Daha yüksek basınçta dengeyi korumak için, reaksiyon dengesi daha az sayıda mol içeren katı ve sıvı fazlar arasında değişir (Funke ve Ziegler, 2010).

2.3.5. Bekletme süresinin hidrotermal karbonizasyona etkisi

Bekletme süresi hidrokömür oluşumunda önemli bir faktördür, uzun bir bekletme süresi reaksiyon şiddetini artırır. Sıcaklıkla karşılaştırıldığında, bekletme süresi katı ürün geri kazanımı üzerinde benzer ancak daha düşük bir etkiye sahiptir (Wang ve ark., 2018b).

Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu, nispeten yavaş bir reaksiyondur. Bildirilen bekletme süreleri birkaç saatten birkaç güne kadar değişmektedir (Funke ve Ziegler, 2010). Lu tarafından kentsel katı atıkların HTK'si üzerinde ve Knezeviç tarafından ahşap, piroliz yağı ve glikoz üzerinde yapılan deneyler, HTK işleminin çözünme aşamasındaki ilk aşamalarında, HTK kömürünün karbon içeriğinde bir ilk azalma olduğunu göstermektedir (Knežević ve ark., 2010; Lu ve ark., 2012). Karbon içeriği daha sonra kömür oluşumu başladıktan sonra artmıştır. Çözünme aşaması sırasında kömürün karbon içeriğindeki azalma, sıvı fazın karbon içeriğinde bir artışa neden olmuştur

(Pauline ve Joseph, 2020). Daha uzun bir bekletme süresi genellikle reaksiyon şiddetini artırır. Daha yüksek reaksiyon şiddetinde beklenen daha düşük verimin aksine, daha uzun bir bekletme süresinin HTK kömürünün verimini önemli ölçüde artırabileceği gözlemlenmiştir. Bu, sonunda çözünmeyen katıların çökmesine yol açan sıvı fazda çözölmüş parçaların devam eden polimerizasyonu ile açıklanabilir. Hem ekstraksiyon hem de hidroliz, karbonizasyonun geri kalanı için saatler yerine dakikalar içinde gerçekleşir. Öte yandan, yarım saatlik bir bekletme süresine sahip bazı deneylerden elde edilen sonuçlar, tipik lignininkine eşit veya ondan daha yüksek bir ısıtma değerine sahip bir hidrokömür oluşturur (Funke ve Ziegler, 2010).

30 dakikalık bekleme sürelerine sahip HTK reaksiyonları, hidrokömür yüzeylerinin çatlaklar ve çukurlar oluşmasına neden olur. Mikro gözenekli yüzeyler sadece 6 saat civarında oluşur ve bekletme süresi 24 saati aştığında yüzeyde mikro küre kümeleri oluşur. Mikrokürelerin yapısındaki, agregasyonundaki ve çapındaki değişiklik, monomerlerin hidroliz ve polimerizasyon mekanizmalarından etkilenir (Pauline ve Joseph, 2020).

Daha yüksek ısı değere sahip katılar elde etmek için ekstrakte edilebilir oksijence zengin bileşiklerin uzaklaştırılması ve hemiselülozun hidrolizi yapılmalıdır. Biyokütle ayrışması ve yoğunlaşma polimerizasyonu sırasında meydana gelen difüzyon ve kontrollü taşıma mekanizması, işlemin genel reaksiyon hızını yönetir. Reaksiyon süresi ayrıca sıvı fazda bulunan alifatiklerin, alkollerin, şekerlerin ve aromatiklerin miktarını da etkiler (Pauline ve Joseph, 2020).

Okalıptüs kabuğu, üzüm çekirdeği, ham çamur ve kanalizasyon çamuru hidrokömürlerinin enerji değerlerinin hem sıcaklık hem de bekletme süresi ile arttığı görölmüştür. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen HHV, daha düşük sıcaklıklarda bekletme süresinin uzatılmasıyla eşitlenebilir. Enerji üretimi amacıyla kömür üretmek için daha uzun bekletme sürelerine ve daha yüksek sıcaklıklara sahip olmak önemlidir. Sıcaklıktaki bir artış, H ve O içeriğinde bir azalmaya yol açarken, C içeriği artar. Böylece ısı ve güç üretmek için hidrokömürün yanma özelliklerini geliştirir (Pauline ve Joseph, 2020).

2.3.6. Katı/Su oranının hidrotermal karbonizasyona etkisi

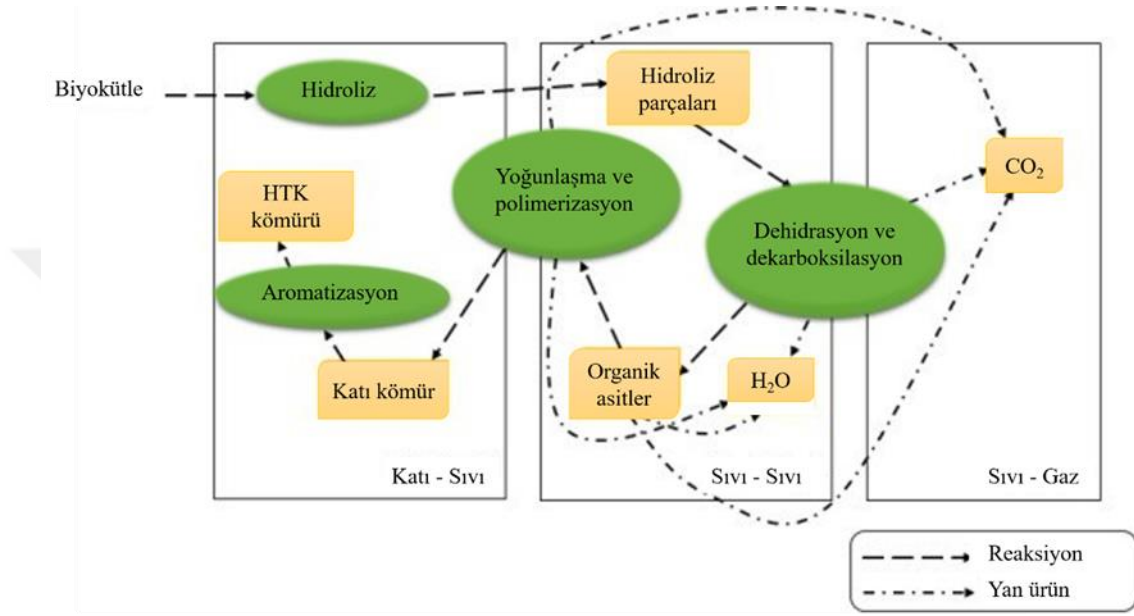
Biyokütlenin suya oranı, hidrotermal karbonizasyondan sorumlu başka bir parametredir. Katı yük sıfıra yakın veya daha az ise, süzülme hidrolizi, geride çok az kalıntı bırakarak biyokütlenin tamamen çözülmesine yol açabilir. Başlangıçta daha fazla miktarda katı yük kullanılırsa, katı kalıntı olarak büyük miktarlarda organik parçalar elde edilecektir. Bunun nedeni, büyük miktarda katı kullanıldığında, sıvı fazda yüksek monomer konsantrasyonunun bulunacağı ve bunun da daha yüksek polimerizasyon aktiviteleri nedeniyle daha fazla katı oluşumuna yol açacağıdır. Daha yüksek bir katı yükte, polimerizasyonun daha erken başlaması muhtemeldir ve bu da olumlu bir etkiye sahiptir (Pauline ve Joseph, 2020).

Buharlaşan su, katı çökelti oluşturmak için çözelti dengelerini değiştirebilir. Su oluşumu altında ilerleyen yoğunlaşma polimerizasyonunun reaksiyon dengesi, genellikle reaksiyon suyunun sistemden uzaklaştırılmasıyla polimerlere doğru kaydırılır. Aynı zamanda, kullanılan hammadde miktarına göre daha az monomer solüsyonda bulunduğundan, daha yüksek bir katı yük reaksiyon ağını değiştirebilir (Funke ve Ziegler, 2010). Katı konsantrasyonunun sıvı faza aktarılan karbon miktarını etkilediği bulunmuştur. Hammaddenin H/C ve O/C oranları, hidrokömürün yakıt olarak kullanımının belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Düşük H/C ve O/C oranlarına sahip hammadde, yanma işlemi sırasında enerji kaybını, dumanı ve su buharını azaltır ve alternatif yakıt olarak hidrokömürün kullanılmasını destekler. Enerji yoğunluğundaki artış temel olarak düşük enerjili H-C ve O-C bağlarının azalmasından ve yüksek enerjili C-C bağlarındaki artıştan kaynaklanmaktadır (Pauline ve Joseph, 2020).

2.4. Hidrotermal Karbonizasyon Reaksiyon Mekanizmaları

Hidrotermal karbonizasyon mekanizmasını anlamak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Atık biyokütle esas olarak karbonhidratlardan oluşur, ancak bu karbonhidratları oluşturan mono, di ve polisakkaritlerin bileşimi değişiklik gösterir. Genel olarak reaksiyon mekanizması, Şekil 2.7.'de gösterildiği gibi hidroliz, dehidrasyon,

dekarboksilasyon, yoğunlaştırma, polimerizasyon ve aromatisasyonu içerir (Pauline ve Joseph, 2020). Bu reaksiyonlar ardışık reaksiyon adımlarını temsil etmezler, bunun yerine farklı reaksiyon yollarından oluşan paralel bir ağ oluştururlar. Reaksiyonların gerçekleşmesi sırasındaki önemlerinin, öncelikle hammadde bileşimine bağlı olduğu anlaşılmaktadır (Funke ve Ziegler, 2010).



Şekil 2.7. Hidrotermal karbonizasyon mekanizması

Model molekül olarak glikoz kullanıldığında, dönüşüm, glikozun dehidrate geçiş ara maddesi 5-hidroksimetil-furfural-aldehide (HMF) dönüşümünü ve bunun karbonlu yapıya son dönüşümünü içermektedir. Monosakkaritler (glukoz, HMF), disakkaritler (maltoz, sakaroz) ve polisakkaritlerden (amilopektin, nişasta) elde edilen tüm bileşikler aynı kimyasal yapıya sahiptir. Şekerler için reaksiyon mekanizması, ksiloz bazlı sistem ve fruktoz bazlı sistem olmak üzere iki sistem içerir.

Organik atık biyokütlenin karbonlu son ürününe dönüşümü üç reaksiyon yolu ile gerçekleşir (Pauline ve Joseph, 2020):

1. Yoğuşma, dehidrasyon ve dekarboksilasyon gibi mekanizmalarla katıdan katıya dönüşüm

2. Katı oluşturmak üzere sıvıda bulunan çözünmüş ara maddelerin polimerizasyonu
3. Bir ara ürün, katı (kok) yoluyla karbonizasyon.

2.4.1. Hidroliz

HTK reaksiyonunun hidroliz aşamasında, yüksek sıcaklıklar (180-300 °C) ve basınçlar (100 MPa'ya kadar), suyun kritik altı durumunda bulunmasını sağlar. HTK, ısıtma reaksiyonlarında katalizör görevi gören sıcak sıkıştırılmış suyun mevcudiyeti nedeniyle enerjik olarak daha uygundur. HTK işleminde suyun varlığı, bağ bölünmesi için gerekli aktivasyon enerjisi seviyelerini düşürerek nispeten daha düşük sıcaklıklarda hidrolizi mümkün kılar. Biyokütlenin hemiselüloz kısmı 180 °C'de hidrolize olmaya başlarken, selüloz yaklaşık 230 °C'de ve lignin 260 °C'nin üzerinde başlar. Lignin, daha yüksek miktarda eter bağları nedeniyle daha yüksek bir hidroliz sıcaklığına sahiptir. Bu aşamada hidronyum iyonları formundaki su, H^+ ve OH^- ın yüksek iyonik ürün değerlerine sahiptir, bu da hidroliz işlemine neden olur. Kritik altı koşullar altında, suyun iyonik sabiti iki büyüklük mertebesi artar ve bu da onun polar olmayan bir çözücü gibi davranmasına ve aynı zamanda bir polar çözücü olmasına neden olur. Bu durum iyon kimyasını destekler ve serbest radikal reaksiyonlarını bastırır. Suyun kritik altı koşulu, biyokütle kömürleşmesini, doğal koşullar altında meydana gelenden yaklaşık 100 kat daha fazla hızlandırır. Bağların kırılması, selobiyo, selotrioz, selotetraoz, selopentaoz ve seloheksaoz gibi oligomerlerin oluşumuna yol açar ve disakaritler (sakkaroz) ve polisakaritler (nişasta), karşılık gelen monosakaritlerine dönüştürülür. Nişasta ve sakkaroz, glikoz ve fruktoz oluşumuna neden olur. Selüloz, oligomerlerine, glukoz, fruktoza bozunma eğilimindedir ve lignin, fenol ve fenolik türevlerini serbest bırakır. Böylece çeşitli reaktif alditoller, alifatik asitler, oligomerik şekerler ve fenolik türevler, katı yapılardan reaktif olmayan inorganiklerle birlikte hidrotermal ortama salınır. Bu reaktif ürünler, ana biyokütlelerine kıyasla düşük moleküler ağırlığa sahiptir. Oluşan reaktif parçalar, yoğunlaşma reaksiyonları ile daha hızlı çökme eğilimindedir (Pauline ve Joseph, 2020).

3 ile 7 arasındaki bir pH aralığında, reaksiyon hızı büyük ölçüde H^+ ve OH^- konsantrasyonundan bağımsızdır, bunun nedeni muhtemelen selobiyoz ve H_2O arasındaki hidrojen bağının yüksek sıcaklıklarda bu bölgedeki pH'ın etkisinden daha güçlü olmasıdır (Funke ve Ziegler, 2010).

Hemiselüloz parçaları ile lignin parçaları arasında bir etkileşim olduğunda, oluşan oligomerlerin aromatik yapıları daha da güçlenerek onu daha stabil hale getirir. Bu adım, alkali koşulların varlığı ile güçlendirilir, ancak bir sonraki adım olan bozunma, asidik koşullar tarafından desteklenir. Bu hidroliz fazı sırasında üretilen asetik asit, pH'ı düşürerek dehidrasyon ve dekarboksilasyonu içeren bozunma fazını meydana getirir. Hidrolizdeki protein maddeleri, ileri hidrolizde tetramerler, trimerler ve dimerler gibi oligomerlerin oluşumuna yol açan polipeptitler oluşturmak üzere parçalanır. Peptit bağlarının daha kararlı olması, protein hidrolizini karbonhidrat hidrolizinden daha yavaş yapar. Oligomerlerin hidrolize son ürünü amino asitlerdir (Pauline ve Joseph, 2020).

2.4.2. Dehidrasyon ve dekarboksilasyon

Biyokütle matrisinden su ve karbondioksitin uzaklaştırılmasını içeren ve hidrolizden hemen sonra gerçekleşen fiziksel ve kimyasal işlemler sırasıyla dehidrasyon ve dekarboksilasyon olarak adlandırılır. Oligomerler monomerler oluşturmak üzere hidrolize olurlar ve bunlar da asetik, laktik, propiyonik, levulinik ve formik asitler gibi organik asitler üretmek üzere ayrışırlar. Bu durum pH'da ciddi bir azalmaya yol açar. Bunun nedeni, asitlerin sistemde pH'ta bir azalmaya yol açan bir dengeye ulaşılana kadar proton salmasıdır. Bu aşama asitlerden hidronyum iyonlarının oluşumu ile katalize edilir (Pauline ve Joseph, 2020).

Kimyasal dehidrasyon, H/C ve O/C oranlarını düşürerek biyokütleyi önemli ölçüde karbonize eder (Funke ve Ziegler, 2010). Bu dönüşüm biyokütlenin karbonlaşmasına yol açar. Dekarboksilasyon, yalnızca önemli miktarda dehidrasyon gerçekleştiğinde meydana gelir. Dehidrasyon önemli bir dekarboksilasyon olmadan gerçekleşir. Aynı

anda meydana gelmeleri mümkündür, ancak dehidrasyon hızı her zaman dekarboksilasyon oranından daha yüksektir.

Dehidrasyon genellikle hidroksil gruplarının uzaklaştırılmasıyla gerçekleşir. Glikoz önce dihidroksiaseton, gliseraldehit ve eritroz oluşturmak üzere parçalanır ve daha sonra HMF veya 1,6-anhidroglikoz oluşturmak üzere dehidre olur ve bu da daha fazla dehidrasyonda su oluşumuna yol açar (Pauline ve Joseph, 2020).

Biyokütlede hidrotermal koşullar uygulandığında, fiziksel susuzlaştırma yukarıda bahsedilen kimyasal değişimlerle yakından bağlantılıdır. Bu etkiler, linyitin 'hidrotermal susuzlaştırma' ve turbanın 'ıslak karbonizasyon' kurutulması için kullanılmıştır. Suyun daha düşük viskozitesi, kolloidal yapıların yok edilmesi, daha az hidrofilik fonksiyonel gruplar ve gaz oluşumu nedeniyle, hidrotermal koşullar altında fiziksel susuzlaştırma önemli ölçüde artar (Funke ve Ziegler, 2010).

Hidrotermal işlem, karboksil gruplarının kısmen ortadan kaldırılmasına neden olur. Karboksil ve karbonil grupları 150 °C'nin üzerinde hızla ayrışır ve sırasıyla CO₂ ve CO açığa çıkar (Funke ve Ziegler, 2010).

2.4.3. Yoğunlaşma ve polimerizasyon

Hidrotermal koşullar altında biyomakromoleküllerin bozunmasından oluşan parçaların bazıları oldukça reaktiftir; bu hem hammaddeye hem de dönüşüm derecelerine bağlıdır. Karboksil ve hidroksil gruplarının eliminasyonu ile kolayca polimerize olan doymamış bileşikler oluşturulur. Yoğunlaşma reaksiyonları (örneğin aromatik çekirdekler) genellikle CO₂ oluşumunun bir kısmından sorumludur (Funke ve Ziegler, 2010).

Moleküller arası dehidrasyon veya aldol kondenzasyonundan etkilenen polimerizasyon reaksiyonları ana reaksiyondur. Glikoz ve fruktoz gibi monomerler C=O ve C=C gruplarının oluşumuyla sonuçlanan bu reaksiyonlara girdiğinde çözünür polimerler oluşur. Monomerlerdeki hidroksil gruplarının dehidrasyonu nedeniyle C=O

grubu oluşur. C=C bağları, keto-enol dönüşümün sonucudur (Pauline ve Joseph, 2020).

Monosakkaritlerin kondenzasyon reaksiyonları, özellikle çapraz bağlı polimerizasyon olarak daha da yavaştır. Oligosakkaritler için yeniden yoğunlaşma ile rekabet eder. Monosakkaritlerin bazı bozunma ürünleri, örneğin HMF, daha yüksek bir reaktivite gösterir. Ayrıca hemiselüloz parçalarının lignin parçalarını stabilize ettiği ve yoğunlaşma reaksiyonlarını önemli ölçüde yavaşlattığı da kaydedilmiştir (Funke ve Ziegler, 2010).

Lignin parçalarının polimerizasyonu, sıcaklık 300 °C'nin üzerinde olduğunda birkaç dakika içinde gerçekleşirken, oda sıcaklığında aylarca devam etmektedir. Benzer koşullarda, monosakkaritlerin polimerizasyonu, oligosakkaritlerde bir miktar yeniden yoğunlaşma olduğundan nispeten daha yavaştır (Pauline ve Joseph, 2020). Katı bir çökelti oluşturan polimerizasyon, yaygın olarak istenmeyen bir yan reaksiyon olarak kabul edilir ve bu nedenle diğer hidrotermal işlemlerde büyük ölçüde en aza indirilir (Funke ve Ziegler, 2010).

2.4.4. Aromatizasyon

Hemiselüloz karbonhidratlardan oluşsa da hem susuz hem de hidrotermal koşullarda aromatik yapılar oluşturabilir (Funke ve Ziegler, 2010). Aromatize moleküller, oligo ve monosakkaritlerin ayrışması nedeniyle oluşmaktadır. Bu aromatize moleküllerin yoğunlaşması sonucu aromatik kümeler meydana gelirken hammaddede aminler veya piridinler varsa, C=O ve C=C ile birlikte C-N=C grupları da açığa çıkmaktadır. Aromatik yapıların oluşumu alkali koşullar tarafından arttırılır. Polimerize bileşikler, pirazin, indol türevleri, pirol (N-5), piridin (N-6) ve kuaterner-N yapıları gibi N-birleştirilmiş monosiklik ve disiklik aromatikler oluşturmak üzere yeniden düzenlenir (Pauline ve Joseph, 2020).

Aromatik yapılar, hidrotermal koşullar altında yüksek bir stabilite sergiler ve bu nedenle ortaya çıkan HTK-kömürünün temel yapı taşı olarak kabul edilebilir (Funke

ve Ziegler, 2010). Doğal kömürün de aromatik halkaların birbirine bağlanmasıyla oluşturulduğu söylenir ve bu, HTK ile doğal kömürler arasındaki benzerliği ortaya koyar. Sıvıda bulunan aromatik kümelerin konsantrasyonu, çekirdeklenme patlamasının gerçekleştiği kritik bir süper doyma noktasına ulaşana kadar artmaya devam eder. Böylece hidrokömür mikroküreleri, çekirdeklenme büyüme mekanizması ile oluşturulur. Bağlantılar, hidroksil, karbonil ve karboksilik grupları gibi reaktif oksijen fonksiyonel grupları tarafından gerçekleştirilir.

Reaksiyon süresi ve sıcaklık arttıkça oluşan mikrokürelerin çapı da artar. Daha yüksek sıcaklık, reaksiyona girmemiş besleme stoğunun parçalanmasını artırır ve ayrıca katı kömür partiküllerini oluşturmak için aromatisasyon ve yeniden polimerizasyon sürecini geliştirir. Hidrokömür yüzeyinde bulunan gözenekler, uçucu maddeden kaynaklanan gaz emisyonundan kaynaklanıyor olabilir (Pauline ve Joseph, 2020). Aromatisasyon önemli ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Linyit ve turbanın hidrotermal susuzlaştırılmasına ilişkin deneyler, 270 °C'nin üzerinde aromatisasyon bildirilmiştir (Funke ve Ziegler, 2010).

2.5. Atıkların Hidrotermal Karbonizasyonu

Hidrotermal karbonizasyon araştırmaları temel olarak hammadde türü, kimyasal reaksiyonlar, çalışma koşulları, enerji dengesi, ürün özellikleri (hidrokömür ve proses suyu) ve gelecekteki araştırma fırsatları, uygulamalar ve boşluklar için perspektiflere odaklanmaktadır. Funke ve Ziegler (2010), HTK sürecinin kimyasal doğası hakkındaki bilgileri bir süreç tasarımı bakış açısından özetleyen ve en önemli parametreleri niteliksel olarak tanımlayan bir inceleme sunmuştur. Libra ve ark. (2011), farklı hammaddelerden (biyokütle kalıntıları ve atık malzemeler) hidrokömür üretiminde yer alan dönüşüm sürecini ve kimyasını tartışmıştır. Reza ve ark. (2014), enerji ve ürün üretimi için proses parametreleri, kimyasal reaksiyonlar ve yan ürün özelliklerini dikkate alarak HTK gelişimini gözden geçirmiştir. Zhao ve ark. (2014b), HTK dahil olmak üzere ön işlem olarak hidrotermal işlemleri kullanarak, işlemin avantajlarını, dezavantajlarını ve prosesin ekonomik değişkenliğini vurgulayarak biyokütle atıklarından (atık çamuru, belediye katı atıkları ve hurma yağı boş meyve atıkları)

hidrotermal katı biyoyakıt üretimine odaklanmıştır. Kambo ve Dutta (2015), hidrokömürün biyokömüre göre avantajlarını tartışmıştır. Piroliz, gazlaştırma ve kurutma gibi diğer ısı ön işlemlerle karşılaştırıldığında yüksek dönüşüm verimliliğine sahip bir süreç olmasına rağmen endüstriyel ölçekte uyarlanabilirliği henüz araştırılması gereken bir konu olduğunu belirtmişlerdir. Jain ve ark. (2016), HTK kullanarak biyokütlenin aktif karbona dönüştürülmesinin bir incelemesini sunmuştur. Roman ve ark. (2018), süper kapasitörlerde elektrotlar için bir malzeme olarak kullanımına vurgu yaparak, HTK deneysel parametrelerinin ve hidrokömür uygulamalarının deneysel ve modelleme çalışmalarına odaklanmıştır. Li ve ark. (2015b), HTK aracılığıyla oluşan karbon küreleri hakkında bir inceleme yazmıştır. Zhou ve ark. (2018), biyokütle kaynağı olarak gıda atığını kullanan HTK ve anaerobik çürütme teknolojilerinin entegrasyonunu değerlendirmiştir. Wang ve ark. (2018b), lignoselülozik biyokütle ve kanalizasyon çamuru için HTK işlemi sırasında hidrokömür oluşumunu ve özelliklerini tartışmıştır. Aragón-Briceño ve ark. (2021), biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu sırasında P ve N'nin değişimini etkileyen parametreler, besin geri kazanımı, potansiyel uygulamalar, gelecekteki zorluklar ve eğilimler hakkında çalışmıştır. HTK işleminin mevcut ticari ve büyük ölçekli uygulamaları Okajima ve diğerleri tarafından gözden geçirilmiştir (2014).

He ve ark., (2019) Arıtma çamurunun yakıt kalitesini iyileştirmek için meyve ve tarımsal atıklar ile eş hidrotermal karbonizasyon çalışması yapmıştır. Yanma kinetiği sonuçları, hidrotermal eş karbonizasyonun, buharlaşma/yanma aşamasında ve kömür yakma sürecinde hidrokömürlerin aktivasyon enerjilerini dengeleyerek, daha kararlı ve kalıcı bir yanma profili sağladığını göstermiştir. Zheng ve ark. (2019) tarafından arıtma çamuru ve gıda atıklarının farklı karışım oranlarında (%30, %50 ve %70) ve proses sıcaklığında (180 °C, 230 °C ve 280 °C) eş hidrotermal karbonizasyon deneyleri yapılmıştır. Koşulların etkilerini belirlemek için hidrokömürlerin özellikleri araştırılmış ve sonuçlar, eş hidrotermal karbonizasyondan üretilen hidrokömürlerin, arıtma çamuru hidrokömürüne kıyasla daha yüksek karbon ve enerji içeriğine sahip olduğunu göstermiştir. En yüksek enerji içeriği 230 °C sıcaklıkta 30 dakikada oluşan hidrokömürde elde edilmiş ve 22,87 MJ/kg olarak ölçülmüştür.

Çam kozalaklarının hidrotermal karbonizasyonunda proses suyunun devridaim edilerek kullanımı farklı sıcaklık (200 ve 240 °C) ve bekletme süresi koşullarında (3 ve 20 saat) araştırılmıştır. Devridaim yapan proses suyu hidrokömürün karbon içeriğine zarar vermeden hidrokömür verimini iyileştirmiştir. Hammaddeye kıyasla tek bir HTK reaksiyonuyla %22.1-55,8 aralığında bir artış gösteren hidrokömürlerin enerji değeri, döngüsel işlemler ile %24,9-58,6'ya kadar daha da artırılmıştır. Bu, sıvının yeniden kullanılmasıyla artan ikincil kömür oluşumuna bağlanmış ve hem sıcaklıktan hem de zamandan etkilenmiştir. Ortaya çıkan hidrokömürün karbon içeriği ile ilgili olarak, proses suyu tekrar kullanıldığında daha düşük (Weiner ve diğerleri, 2014) veya daha yüksek (Stemann ve diğerleri, 2013) bulunmuş olduğu çalışmalar mevcuttur. Proses suyunun devridaim edilmesi, herhangi bir deney koşulunda, parçalanma ürünlerinin daha büyük ölçüde polimerizasyonunun bir sonucu olarak, kütle veriminde hafif bir artışa neden olurken, aynı zamanda nihai ürünün kalitesini de daha iyi hale getirmiştir. Bu durum iki açıdan açıklanabilir; birincisi, kullanılmış su zaten asidik bir pH'a sahip olduğundan, reaksiyon hemiselüloz ve selüloz bağlarının kırılmasında daha etkilidir; ikinci olarak, sıvıdan daha fazla adsorpsiyon derecesi, nihai hidrokömürlerin daha büyük bir enerji içeriğine sahip olmasını sağlar.

Yiyecek atıkları heterojen ve ıslak atıklardır. Kaynak ve konuma göre değişmekle beraber yiyecek atıklarının nem içeriği %70 civarındadır. Yiyecek atığı, yüksek organik madde ve besin içeriği nedeniyle gübre olarak veya toprak düzenleyici olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, yiyecek atığı biyolojik olarak kararsızdır ve bir mahsul alanı bir seferde yalnızca sınırlı miktarda kompost alabilir. Aşırı miktarda kompost, besin sızıntısına yol açabilir ve örneğin zararlı alg patlaması gibi ciddi su kirliliğine neden olabilir. Ayrıca, yanlış yönetilen yiyecek atığı, sera gazı emisyonları ve amonyağın buharlaşması dahil olmak üzere başka çevresel problemler yaratabilir. Ne yazık ki, yiyecek atığının ıslak ve kararsız doğası nakliye sınırlar ve yüksek nem içeriği verimli veya doğrudan enerji kullanımını engeller. Bu nedenle, tercihen katı, kararlı bir karbon kaynağı veya atık değerlendirme açısından faydalı olan yüksek değerli malzemeler üretebilen yiyecek atığının etkili bir arıtımı geliştirilmelidir (McGaughy ve ark., 2017).

Gıda atığı genellikle “gıda zincirinin sonunda oluşan atık” olarak tanımlanır veya bazen alternatif olarak “gıda kaybı” olarak da bilinir. Dünyanın birçok yerinde önemli miktarda gıda atığı, depolama sahası sınırlı olduğu için azaltılması gereken depolama sahasına atılmaktadır. Yakma, gıda atıklarını kullanarak atıkları enerjiye dönüştürmek için başka bir olası teknoloji olabilir. Ancak, gıda atıklarındaki yüksek nem içeriği ve yakma sırasında ortaya çıkan dioksin ve ağır metal emisyonu nedeniyle gıda atıklarının yakılması tavsiye edilen bir uygulama değildir. Anaerobik sindirim ve kompostlaştırma da gıda atıklarının işlenmesi için başka bir yöntemdir. Bununla birlikte, her iki işlem de uzun süreli mikrobiyal reaksiyona (20-40 gün) sahiptir. Ayrıca, kompostlama ve anaerobik sindirimden yüksek konsantrasyonda serbest amonyak üretimi toksik olabilir (Ul Saqib ve ark., 2019).

Yiyecek atığı gibi atık biyokütleden HTK aracılığıyla hidrokömür üretimi, kömürlerin ve diğer fosil yakıtların halihazırda ithal edildiği bölgelerde enerji güvenliği sağlayabilir (Bhakta Sharma ve ark., 2021).

Dünyada yılda 1,3 milyar ton atık üretildiği tahmin edilmektedir ve bu miktarın 2025 yılına kadar yılda 2,2 milyar tona yükselmesi beklenmektedir. Sanayileşme, kentleşme ve hızlı ekonomik büyüme, kaçınılmaz olarak katı atıkların sürekli artmasına yol açmaktadır. 2050 yılına kadar dünyanın yılda 3,40 milyar ton atık üretmesi beklenmektedir (Zhan ve ark., 2020).

HTK sırasında, karbonun büyük bir kısmı katı malzeme içinde kaldığından, belediye katı atıklarının başarılı bir şekilde karbonlaştırılması, depolama alanları ve kompost dahil olmak üzere mevcut arıtma/yönetim süreçleri ile ilişkili kaçak sera gazı emisyonlarını önemli ölçüde azaltma potansiyeline sahiptir (Lu ve ark., 2012).

Hidrotermal karbonizasyonun bir atık yönetim aracı olarak kullanılması, belediye katı atıkları depolama alanlarından ve kompostlama tesislerinden kaynaklanan sera gazı emisyonlarını önemli ölçüde azaltabilir (Berge ve ark., 2013). Bu nedenle, kısa ve orta vadede iklim değişikliğinin azaltılmasına katkıda bulunabilir. Katı atıkların organik kısmından HTK tabanlı enerji üretiminin başarılı bir şekilde uygulanması ve teşvik

edilmesi, yerel istihdam fırsatları ve enerji güvenliğini sağlarken atık üründen değer yaratılmasını sağlar (Bhakta Sharma ve ark., 2021).

Belediye katı atıkları bileşenlerinin tipik nem içeriği ve enerji içeriği Tablo 2.5.'te verilmiştir (Maqhuzuve ark., 2019).

Tablo 2.5. Belediye katı atıkları bileşenlerinin nem oranı ve enerji içeriği

Bileşen	Nem Oranı (%)		Enerji içeriği (MJ/kg)	
	Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama
Gıda atıkları	50-80	70	3,5-7,0	4,7
Kağıt	4-10	6	11,6-18,6	16,7
Karton	4-8	5	14,0-17,4	16,3
Plastik	1-4	2	27,9-37,2	32,6
Tekstil	6-15	10	15,1-18,6	17,4
Kauçuk	1-4	2	20,9-27,9	23,3
Deri	8-12	10	15,1-19,8	17,4
Bahçe budama	30-80	60	2,3-18,6	6,5
Ahşap	15-40	20	17,4-19,8	18,6
Cam	1-4	2	0,1-0,2	0,1
Teneke kutular	2-4	3	0,2-1,2	0,7
Demir olmayan metaller	2-4	2	0	0,0
Demirli metaller	2-6	3	0,2-1,2	0,7
Kir, kül, tuğla vb.	6-12	8	2,3-11,6	7
Belediye Katı Atığı	15-40	20	9,3-15,1	10,5

Kentsel arıtma çamuru organik artıklar, inorganik parçacıklar, kolloid çamur, bakteriler, patojenler ve nem gibi çeşitli bileşiklerin bir karışımını içeren çok karmaşık heterojen bir malzemedir (Zhai ve ark., 2016; Ren ve ark., 2017). Bu nedenle çok problemli kompleks bir atıktır. Arıtma çamurunun yüksek nem içeriği (Escala ve ark. 2013; Gao ve ark., 2020), ağır metaller, patojen ve farmasötik içeriği tarımsal uygulamalarda endişe vericidir (Peng ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2017). Arıtma çamurundaki patojenler, ağır metaller ve tehlikeli organik maddeler aynı anda toprağa,

bitkilere, hayvanlara ve insanlara potansiyel zarar verebilir (Kelessidis ve ark., 2012; Saetea, P. and Tippayawong N., 2013).

Arıtma çamurunun arıtılmasında kurutma yatakları, tarımsal arazide gübre olarak kullanım, kompostlama ve çürütme gibi yöntemler kullanılmaktadır (Escala ve ark., 2013; Fakkaew ve ark., 2017). Ayrıca içeriğindeki nitrojen ve fosfor gibi önemli besin maddelerinin geri kazanımı ile ilgili çalışmalar mevcuttur (Qi ve ark., 2020; Thant Zin ve Kim, 2021). Arıtma çamuru yönetiminde çevre koruma, halk sağlığı, iklim değişikliği etkileri ve sosyo-ekonomik açıdan farklı yasal kısıtlamalar mevcuttur (Christodoulou ve ark., 2015), çamur kullanımı için daha verimli ve çevre dostu yaklaşımlar geliştirmeye acil bir ihtiyaç vardır (Parshetti ve ark., 2013).

Arıtma çamurunun yönetim maliyeti 80-140 €/ton civarındadır (Prestigiacomo ve ark., 2019), tipik bir atık su arıtma tesisinde işletme maliyetinin % 50-60'ını oluşturur (Medina-Martos ve diğerleri, 2020).

Arıtma çamuru yalnızca atık olarak görülemez. Enerji geri kazanımı ve malzeme üretimi için önemli bir hammadde olarak kullanılmaktadır. Yakma (Werther ve Ogada, 1999; Murakami ve ark., 2009; Kijo-Kleczkowska ve ark., 2015; Gao ve ark., 2020), eş yakma (Park ve Jang, 2011), anaerobik sindirim (Castillo ve ark., 2006; Khanh Nguyen ve ark., 2021), piroliz (Fonts ve ark., 2012; Mphahlele ve ark., 2021), gazlaştırma (He ve ark., 2014; Chen ve ark., 2020), ıslak oksidasyon (Chung ve ark., 2009; Baroutian ve ark., 2016), termal hidroliz (Barber, 2016, Suárez-Iglesias ve ark. 2017) ve hidrotermal karbonizasyon, arıtma çamuru enerji geri kazanımı için kullanılan başlıca tekniklerdir. Ayrıca arıtma çamurlarından yapı malzemeleri üretimi (Qi ve ark., 2010; Valderrama ve ark., 2013; Chang ve ark., 2020), çimento üretimi (Xu ve ark., 2014; Świerczek ve ark., 2021), biyodizel üretimi (Siddiquee ve Rohani, 2011; Liu ve ark., 2021), çevresel katalizöre ve mikrobiyal yakıt hücresi elektrot malzemesine dönüştürülmesi (Mian ve ark., 2019), hidrojen bakımından zengin yakıt gazı üretimi (He ve ark., 2014) hakkında çalışmalar mevcuttur. Karbon ayakizini/emisyonunu en aza indirme ve enerji verimini artırma isteği araştırmacıları çevresel açıdan yenilikçi teknolojilere yöneltti. HTK teknolojisi ile

arıtma çamurlarının yararlı hidrokömürlere dönüştürülmesi ilgi görmektedir (Wang ve ark., 2019a; Marin-Batista ve ark., 2020).

Çevresel açıdan değerlendirildiğinde kapalı proses olması, su geri dönüşümü olasılığı ve düşük baca gazı emisyonları nedeniyle arıtma çamurlarının hidrotermal karbonizasyonu piroliz ve yakmaya göre daha iyi bir seçenektir. (Durdević ve ark., 2020) HTK nin diğer termal dönüşüm teknolojilerine karşı en önemli avantajı ıslak arıtma çamurunu ön susuzlaştırma ve kurutma olmadan nispeten yüksek verimli hidrokömür haline getirmesidir (Libra ve ark., 2011). Arıtma çamuru yüksek katma değerli karbonlu malzemeye dönüştürülürken kurutma gerektirmeden atık minimizasyonu sağlanmış olur (Ovsyannikova ve ark.; 2019). HTK sterilizasyon (Peng ve ark., 2013; Zhang ve ark., 2013) ve stabilizasyon (Paneque., 2017) sağlarken zararlı maddeleri (patojenler, endokrin bozucular ve diğer mikroorganizmalar) uzaklaştırır ve organik kirleticileri tipik karbonizasyon reaksiyonlarıyla (hidroliz yoluyla) dönüştürür (Marin-Batista ve ark., 2020). HTK'nin neden olduğu dehidrasyon, kimyasal bir reaksiyon olarak gerçekleşerek çamur susuzlaştırılabilirliğini artırır (Escala ve ark., 2013). Bu da kurutma ve taşıma masraflarını düşürür (Vom ve ark., 2015).

Kurutulmuş çamurla karşılaştırıldığında, kömürleşmiş çamur daha iyi yanıcılığa, öğütülebilirliğe ve yakıt oranına sahiptir, bu da onu toz haline getirilmiş kömür santralleri için daha iyi bir birlikte yanma malzemesi haline getirir. Kömürleşmiş çamurun bir dezavantajı, kül birikiminin artmasına neden olan daha yüksek kül içeriğidir (Park ve Jang, 2011).

Tablo 2.6.'da görüldüğü gibi arıtma çamuru, ağırlıklı olarak proteinler, polisakkaritler, lipidler, hümitik maddeler ve nükleik asitlerden oluşan önemli miktarda organik madde içermektedir (Wang ve ark., 2019).

Tablo 2.6. Arıtma çamurunun kimyasal bileşimi

Arıtma Çamuru	Uçucu katılar (%)	Proteinler (%)	Polisakkaritler (%)	Lipidler (%)	Hümkik Maddeler (%)
Birincil çamur	60-80	14-30	8-15	13-65	8-14
Sindirilmiş çamur	30-67	15-20	8-15	5-20	11-19
Aktif çamur	50-88	19-41	5-10	5-12	6-20

Arıtma çamuru yüksek miktarda organik madde içerir ve bu nedenle termokimyasal dönüşüm yoluyla kaynak geri kazanımı için uygundur (Djandja ve ark., 2021).

Arıtma çamurunun ön arıtma olmaksızın tarım arazisine dökülmesi, sızıntı yoluyla su, toprak ve havaya emisyonlar ve sera gazı emisyonları dahil olmak üzere birçok risk taşır. Arıtma çamurundaki patojenler ekinleri ve otlayan hayvanları kontamine edebilir. Ayrıca toprağın üst tabakasında ağır metallerin birikmesi, toprağın özelliklerini iyileştiren biyolojik mekanizmaları engelleyebilir (Djandja ve ark., 2021).

Atık su arıtmalarından kaynaklanan kanalizasyon çamurunun hidrotermal karbonizasyonu (HTK), atık hacimlerini azaltarak çamuru değerli ürünlere dönüştürebilir (Tasca ve ark., 2019).

Gıda atıklarının hidrotermal karbonizasyonu diğer proseslere kıyasla daha düşük enerji gerektiğinden, enerji dengesi açısından yakmaya göre daha elverişlidir. Mahmood ve ark., (2016), günlük 2000 ton atık alan tesiste gıda atıklarının hidrotermal arıtımının tekno-ekonomik analizini gerçekleştirmiştir. Tahmini çalışma, minimum satış fiyatı ile 20 yıl boyunca gerçekleştirilmiştir.

Novianti ve ark., (2014) yaptıkları çalışmada palmye ağacı boş meyve salkımları ile laboratuvar ölçekli ve pilot ölçekli hidrotermal karbonizasyon çalışması yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada laboratuvar ölçekli ve pilot ölçekli ürünlerin yakıt özellikleri arasında önemli bir fark olmadığını ve hidrokömürün kömür alternatifi olarak ticari ölçekte uygulanabileceğini belirtmişlerdir.

Ul Saqib ve ark., (2019) Sıcaklığın hidrokömürlerin katı yakıt özellikleri üzerindeki etkisini gözlemlemek için farklı sıcaklıklarda eş hidrotermal karbonizasyon

gerçekleştirmek için gıda atığı ve kok kömür içeren harmanlanmış bir besleme stoğu kullanmıştır. 300 °C'de üretilen gıda atığı ve kömür hidrokömürleri sırasıyla 31,1 ve 31,4 MJ/kg'lık yüksek ısıtma değeri (HHV) içerirken, birlikte HTK 300 °C sıcaklıktaki hidrokömürün yüksek ısıtma değeri 28,6 MJ/kg'a düşmüştür.

Azaare ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada ananas ve karpuz kabuklarının eş hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidrokömür verimi ve enerji içeriği üzerinde sıcaklık, bekletme süresi ve karıştırma oranının etkilerini belirlemektedir. Sonuçlar, artan sıcaklık ve bekletme süresi ile hidrokömür veriminin azaldığını göstermektedir. Buna karşılık, artan sıcaklık ve bekletme süresi ile enerji ve karbon içeriği artmıştır.

Wang ve ark. odunsu biyokütle ve gıda atığı karışımından hidrotermal karbonizasyonla üretilmiş hidrokömür peletlerinin yakıt özellikleri ve mekanik mukavemetleri hakkında araştırma yapmışlardır (Wang ve ark., 2018c).

Çelikaş ve arkadaşları yaptıkları çalışmada hidrotermal karbonizasyon yöntemi kullanarak tarımsal kaynaklı biyokütlenin farklı aktifleştirici kimyasallar ile muamele sonucu süperkapasitör üretiminde kullanılmak üzere iletkenliği yüksek karbon esaslı bir malzemeye dönüştürülmesini araştırmıştır. Köpük benzeri mikro gözenekli aktif karbon bazlı malzeme, mısır koçanından NaOH ile karbonizasyon ve kimyasal aktivasyon yoluyla başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Hidrotermal karbonizasyondan sonra karbon içeriği %60 artmıştır (Çelikaş ve ark., 2019).

Li ve ark., (2013) restoranlardan yiyecek atıkları toplayarak kemik içeren yiyecekler hariç gıda atıkları ve ambalaj malzemeleri ile hidrotermal karbonizasyon çalışması yapmıştır. Gıda atıklarının karbonizasyonunda başlangıçtaki karbonun %70 ten fazlası katı fazda kalırken küçük bir oran sıvı ve gazlarda kalmıştır. Ambalaj malzemelerinin oranı arttıkça geri kazanılan katıların enerji içeriği azalmıştır. Enerji dengelerinden elde edilen sonuçlar, HTK'nin %5 katı konsantrasyonu dışında tüm koşullarda net pozitif enerji dengeleri sağladığını göstermiştir.

Fu ve ark., (2019) yaptıkları çalışmada yumurta kabuğu, balık atığı, ekmek kırıntısı, pişmiş pirinç ve karışık gıda atığının piroliz ve hidrotermal karbonizasyon yoluyla geri dönüşümünün uygulanabilirliğini ve potansiyel kullanımlarını incelemiştir.

Venna ve ark. proses suyu olarak çöp sızıntı suyu kullanarak bahçe atıkları ve yiyecek atıklarının hidrotermal karbonizasyonunu araştırmıştır. Hidrokömürlerin fizikokimyasal özellikleri ve yanma davranışları distile su kullanılarak elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Sızıntı suyu kullanılarak elde edilen hidrokömürlerin kütle verimleri (bahçe atığı: %43, yiyecek atığı: %36) distile su kullanılarak elde edilen hidrokömürlerden düşük verime (bahçe atığı: %47,1, yiyecek atığı: %41,5) sahip olsa da proses suyunun çeşidi yakıt özelliklerinde minimum etkiye sahiptir. Bahçe atıklarının ham haldeki enerji değeri 15,7 MJ/kg iken distile su kullanılan HTK sonrası 22,1 MJ/kg ve sızıntı suyu ile gerçekleştirilen HTK sonrası 22,8 MJ/kg olarak ölçülmüştür. Yiyecek atıklarında ise 17,7 MJ/kg olan enerji değeri HTK sonrası distile su ile 30,4 MJ/kg ve sızıntı suyu kullanılarak 30,2 MJ/kg olarak ölçülmüştür. Yapılan çalışma sızıntı suyunun HTK proses verimliliği üzerinde belirgin bir olumsuz etkisi olmazken ucuz bir nem kaynağı olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Venna ve ark., 2021).

Gıda atıklarının hidrotermal karbonizasyon ile besin geri kazanımı ve yeniden kullanımı ile ilgili yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar, değerlendirilen tüm reaksiyon süreleri ve sıcaklıklarında azot, kalsiyum ve magnezyumun çoğunluğunun katı fazda kaldığını, potasyum ve sodyumun çoğunluğunun ise sıvı fazda kaldığını göstermiştir (Idowu ve ark., 2017).

Erdoğan ve ark. (2015) portakal posası ile yaptıkları çalışmada hidrotermal karbonizasyon sürecinde oluşan proses sıvısının biyogaz ve biyometan potansiyelini araştırmıştır. Reaksiyon sıcaklığının hidrokömür verimi ve element bileşimini büyük ölçüde etkilediği bulunmuştur. Proses sıvılarının anaerobik arıtımı ile elde edilen biyogazlarda ortalama hacimsel metan içeriği 190, 225 ve 260 °C sıcaklıklardaki HTK reaksiyonları için sırasıyla %63,4, %64,6 ve %66,1 olarak bulunmuştur.

Zhai ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada, çeşitli HTK sıcaklıkları ve bekletme süreleri kullanarak, gıda atıklarından elde edilen hidrokömürden düşük basınç altında yüksek mekanik dayanım özelliklerine sahip hidrokömür peletleri hazırlamıştır. Bağlayıcı olarak uygulanan melas ve sertleştirici olarak kireç ilavesi, güçlü mekanik özelliklere sahip peletler üretmek için araştırılmıştır.

Bhakta Sharma ve ark. (2021), karışık gıda atığının farklı reaksiyon şartlarında HTK sını incelemiş ve yakıt özelliklerinin reaksiyon şiddetinden etkilendiğini belirtmişlerdir. Artan şiddet ayrıca karbon mikro kürelerin gelişimini teşvik etmektedir. Ortalama ateşleme ve son yanma sıcaklığı dahil olmak üzere yakıt özellikleri, artan şiddet ile artmıştır. Bağlayıcı olarak melas kullanarak peletleme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Peletleme ile birleştirilen HTK, yenilenebilir enerji üretmek için çekici bir seçenektir. HTK, yenilenebilir enerji üretimi potansiyeline ek olarak, verimli bir atık bertaraf seçeneği sunar. Hidrokömür peletlerinin doğrudan satışıyla gelir sağlanabilir. Yapılan çalışma peletleme ile birleştirilmiş karışık gıda atıklarının HTK'sinin ekonomik fırsatlar sunma potansiyeline sahip olduğunu öne sürüyor.

Atıkların HTK süreci, daha önce yaşam döngüsü analizi çalışmaları aracılığıyla ayrıntılı bir şekilde ana hatlarıyla belirtilmiştir (Owsianiak ve ark., 2016; Zeymer ve ark., 2017). Berge ve ark., yaptıkları çalışmada sınıflandırılmış gıda atıklarının karbonizasyonunun ardından elde edilen hidrokömürden elektrik üretiminin, değerlendirilen tüm kömür türleri yoluyla üretilen elektriğin hidrokömürden elde edilen elektrikle değiştirilmesiyle, küresel ısınma ve asitlenme kategorileriyle ilişkili net bir çevresel tasarruf elde edildiğini bildirmiştir (Berge ve ark., 2015).

Lu ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada ağırlıkça %45,5 kağıt, %9,6 cam, %16,4 plastik, %17,6 gıda (ezilmiş tavşan maması) ve %10,9 metal kullanarak hazırladıkları belediye atığı karışımına karbonizasyon çalışmaları yapmışlardır. Ayrıca kağıt ve gıda atıkları da hammadde olarak kullanılmıştır. Kağıt ve karışık belediye atığının yakılması sonucu hidrokömürlerden daha fazla enerji elde ederken gıda atıklarından elde edilen hidrokömürlerde yakmaya göre daha fazla enerji elde edilmiştir. Hidrokömürün yakıt

kaynağı olarak kullanılmasından kaynaklanan karbon emisyonları yakma ile ilişkili olanlardan daha küçüktür, bu da HTK'nın yakma yoluyla enerji üretimine çevre açısından faydalı bir alternatif olarak hizmet edebileceğini düşündürür.

Hwang ve arkadaşları parçalanmış kağıt, tahta çubukları, yiyecek atığı olarak köpek maması ve karışık plastik film ve tabakaları hammadde olarak kullanmıştır. Karbon içeriği ve enerji değeri yüksek kömür elde etmişlerdir. Evsel atıkların %30-50'sini kağıt atıkların kapladığı düşünüldüğünde belediye katı atıklarından nitelikli yakıt geri kazanılması sağlanabilir. Yapılan çalışmada plastikler bozulmamıştır. Reaksiona yüksek miktarda plastik girerse plastiklerin erimesi nedeniyle kömür kalitesi eşit olmayabilir. Belediye katı atıklarından hiçbir kurutma işlemi gerektirmeyen minimum karbon kaybıyla kömür ürettiği kabul edilmiştir (Hwang ve ark., 2012).

Alves ve ark. belediye ve inşaat atıklarından kuru karbonizasyon ve hidrotermal karbonizasyon yöntemleriyle geliştirilmiş yakıt kalitesine sahip hidrokömürler elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada hidrotermal karbonizasyonda kullanılan karışıma düşük kaliteli yağ ilavesi ile hidrokömür yakıt özelliklerinin iyileştiğini bildirmişlerdir. Ham belediye ve inşaat atıklarının enerji içeriği 19,9 MJ/kg ve atık yağın enerji içeriği 39,2 MJ/kg'dır. 300 °C sıcaklıkta 30 dk yapılan hidrotermal karbonizasyonda atık yağ eklenmeyen karbonizasyon sonucu elde edilen hidrokömür 28,4 MJ/kg enerji içerirken ağırlıkça %20 yağ eklenmiş olan atıklarla aynı şartlarda yapılan deneyde 32,5 MJ/kg enerji içeren hidrokömür elde edilmiştir (Alves ve ark., 2021).

Magdziarz ve ark. (2021) belediye katı atık ıslak fraksiyonunun anaerobik parçalanmasıyla elde edilen çürütme ürünü için bir ön arıtma yöntemi olarak HTK uygulamışlardır. 180, 200 ve 230 °C sıcaklıklarda ve 30, 60 ve 120 dakikalık bekletme sürelerinde karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Ham atık için enerji değeri 7,81 MJ/kg iken 200 °C sıcaklık ve 60 dakikalık reaksiyon ile 11,84 MJ/kg enerji değerine ulaşmıştır.

Lin ve ark. (2016), belediye katı atıklarından hidrokömür üretimi üzerinde sıcaklığın (210-280 °C) ve bekletme süresinin (30-90 dakika) etkisini incelemiş ve sıcaklığın

proses verimi üzerinde daha yüksek bir etkiye sahip olduğunu gözlemlemiştir. Berge ve ark. (2011), 20 saat boyunca 250 °C'de belediye katı atıkları fraksiyonlarının testlerini gerçekleştirmiş ve karbonun önemli bir bölümünün (ağırlık %49 dan fazla) hidrokömürde kaldığı ve dönüşüm sırasında dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarının meydana geldiği sonucuna varmıştır. Hwang ve ark. (2012), 234-295 °C ve 3-8 Mpa basınç altında belediye katı atığı fraksiyonları ile HTK deneyleri gerçekleştirmiştir. Yazarlar, hidrokömürlerin iyileştirilmiş bir kalorifik değere (14-28 MJ/kg) sahip olduğunu ancak plastik parçaların bu koşullar altında iyi bir şekilde bozulmadığını bildirmiştir. Pawlak-Kruczek ve ark., (2020) 200 °C sıcaklık ve 4,5 saat bekletme süresinde belediye katı atığı çürütme ürünü ile deneyler gerçekleştirmiş ve karbon konsantrasyonunda, enerji içeriğinde ve hidrokömürün tutuşma özelliklerinde bir gelişme gözlemlemiştir.

Lin ve ark., (2016) belediye katı atıklarından oluşan hidrokömürlerin yanma davranışlarını incelemişlerdir. Hem sıcaklık hem de bekletme süresinin yanma davranışı ve karakteristiklerini etkilediğini belirtmişlerdir. Hidrokömürlerin daha kararlı bir alev ve daha uzun yanma süreci ile daha iyi yanma performansı sergilediğini göstermişlerdir. Hidrotermal karbonizasyon sonrası hidrokömürleri termokimyasal işlemle birleştirmek, hem enerji üretimi hem de atık iyileştirme için oldukça olumlu bir yol olabileceği görülmektedir.

Gupta ve arkadaşları hammadde olarak kağıt atığı ve pişmiş yiyecek atığı kullanarak karbonizasyon çalışması yapmıştır. Reaksiyon, 5 saat süreyle 200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Karışık ofis ve gazete kağıdı atıklarının enerji içeriği HTK ile 13.4 MJ/kg dan 15 MJ/kg'a artarken 18,8 MJ/kg olan pişmiş yiyecek atıklarının enerji içeriği HTK sonrası 29,6 MJ/kg olarak bulunmuştur (Gupta ve ark., 2019).

Jin ve ark., 1400 kg gıda atığı, 90 kg plastik ve 500 kg talaştan oluşan katı atık numunesini ticari ölçekli bir hidrotermal tesiste ön işleme tabi tutarak oluşan hidrokömürü toz hale getirmişlerdir. Hidrokömürün kömür ile birlikte yakılması yalnızca katı atıklar için bertaraf yöntemi sağlamakla kalmaz ayrıca kömür kullanımından tasarruf sağlar. Farklı hidrokömür oranları kullanılarak yapılan

çalışmalarda katı atıĝın kömüre oranı d  ş  ken (%10-20) birlikte yanma CO emisyonlarının azalmasına yol a mıştır. En düşük CO emisyonu %20 harmanlama oranında bulunmuştur (Jin ve ark., 2013). Muthuraman ve ark., yaptıkları çalışmada hidrotermal işlem görmüş belediye katı atıklarının kömür ile harmanlanarak yakılmasını incelemiştir. Hidrokömür oranının %20'sine kadar karışımın tutuşma sıcaklıĝındaki artış görülürken %30 ve üzeri karışım seviyesi, tutuşma sıcaklıĝında bir azalma göstermiştir (Muthuraman ve ark., 2010a). Ayrıca kömürün hidrokömür ile karıştırılmasının, k  m  rce zengin karışımlarda (%80 kömür/%20 hidrokömür) belirgin şekilde klor birikimini   nlediĝi veya zayıflatıĝı bulunmuştur (Muthuraman ve ark., 2010b).

Lucian ve ark., belediye katı atıklarının organik fraksiyonundan 19,5 ile 25,6 MJ/kg arasında enerji içeren hidrokömür elde etmiştir. Anaerobik   r  tme ile birleştirilmiş hidrotermal karbonizasyon biyometan üretimini %363'e kadar arttırmıştır (Lucian ve ark., 2020).

Hitzl ve ark., (2015) bahçe budama atıklarının hammadde olarak kullanıldıĝı çalışmada iki yıllık bir süre boyunca sürekli işletilen pilot tesisin hidrokömür ve proses suyu özelliklerini incelemişlerdir. HTK işlemi günlük 1200-2400 kg biyokütle ile 200   C civarında 8-16 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. 23 MJ/kg enerji i eriĝi olan hidrokömür elde ederken sıvı ürünün bahçe sulamasında kullanılması ve küllerin topraĝa dökülmesi ile besin maddelerinin geri kazanımının uygulanabilirliĝini göstermişlerdir.

Oliver-Tomas ve ark., (2019) yaptıkları çalışmada belediye katı atıklarının organik fraksiyonundan elde edilen hidrokömürlerden yüksek verimle fosfor ekstrakte edilebileceĝini göstermişlerdir. Gerikazanılan fosfor gübre katkısı olarak kullanılabilirken yapılan işlem hidrokömürün yakıt özelliklerini geliştirmiştir.

Li ve ark., (2014) hidrotermal karbonizasyon hammaddesi olarak kaĝıt, yemek atıĝı ve bahçe atıĝını kullanmış ve proses suyu olarak    p sızıntı suyu kullanmışlardır. Alternatif sıvı kaynakları (  rneĝin, sızıntı suyu ve aktif çamur) ile HTK

gerçekleştğinde katı fazda bulunan karbon fraksiyonlarının, saf su kullanılarak elde edilen hidrokömürlere göre istatistiksel olarak önemli olmadığını göstermişlerdir.

Budky ve Fullana (2019), bebek bezleri için 200-300 °C de HTK çalışması yapmıştır. Kuru bebek bezi ile 300 °C de yapılan deneyde 43,2 MJ/kg enerji elde edilmiştir. Öğütülmüş kuru bebek bezi, sentetik dışkı ve idrarla belirli bir oranda (%18 dışkı, %82 idrar) karıştırarak 250 °C'de 3 saat süreyle HTK işlemine tabi tutulduğunda 38,9 MJ/kg enerji elde edilmiştir. HTK ile bebek bezlerinin dezenfeksiyonu sağlanırken numune hacmi 30 kat azalmıştır.

Arıtma çamuru hidrokömürlerinin karbon aromatikliği (Zhang ve ark., 2014), karbon içeriği (Park ve ark., 2011), kalorifik değeri (Danso-Boateng ve ark., 2013), yanabilirlik ve yakıt oranı (Park ve Jang, 2011) artmaktadır. HTK farmasötik yükü azaltarak arıtma çamuru kalitesini arttırmak için iyi bir seçenektir (Vom ve ark., 2015).

Arıtma çamurundan HTK yöntemiyle katı biyoyakıt elde edilmesi (Parshetti ve ark., 2013; Zhao ve ark., 2014a; Kim ve ark., 2014), gübre ve aktif karbon üretimi (Zhao ve ark., 2017), toprak ıslahı (Ren ve ark., 2017; Melo ve ark., 2019), nütrientlerin geri kazanımı (Wang ve ark., 2019; Marin-Batista ve ark., 2020), ve proses suyundan metan elde edilmesi (Merzari ve ark., 2019) ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Parshetti ve ark., yaptıkları çalışmada arıtma çamurlarının hidrokömürlerinde önemli miktarda karbon kaldığını ve üretilen yakıtın minimum sera gazı emisyonu ile enerji üretimi için kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Parshetti ve ark., 2013).

He ve ark. (2013), %85,7 nem içeriğine sahip arıtma çamurunu önceden kurutmadan 200 °C sıcaklıkta katı yakıtı dönüştürmek için HTK kullanılmıştır. Elementel analizi, karbonizasyon işleminden sonra karbonun %88'inin geri kazanıldığını, azot ve kükürtün ise %60'ının uzaklaştırıldığını göstermiştir.

Hidrokömürün yakıt özelliklerini daha da yükseltmek için, bazı araştırmacılar tarafından arıtma çamuru ve yüksek karbon içerikli malzemelerin birlikte hidrotermal karbonizasyonu (eş HTK) öne sürülmüştür. Zhang ve ark., (2021) yaptıkları çalışmada

arıtma çamuru ve muz saplarının eş hidrotermal karbonizasyonu ile atıkları düşük ekolojik risklerle katma değerli katı yakıta dönüştürmek için uygun bir yaklaşım olabileceğini göstermiştir.

Arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonu için rapor edilen bekletme süresi birkaç dakika (15 dakika) ile birkaç saat (24 saat) arasında değişmektedir ve bu süre, doğal kömürleşme ile karşılaştırıldığında çok kısadır (Wang ve ark., 2019).

Escala ve ark., stabilize çamurun hidrotermal karbonizasyonunda katalizör olarak sitrik asit kullanımının karbonizasyon reaksiyonlarını hızlandığını ve daha yüksek ısıtma içeriğine sahip hidrokömüre yol açtığını bildirmiştir (Escala ve ark., 2013).

Arıtma çamurunun hidrotermal yolu (esas olarak proteinler, polisakaritler ve lipitler), bitki biyokütlesine (esas olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi polisakkaritler) benzer bir yol izler. Bununla birlikte, kentsel arıtma çamuru hidrokömürlerinin O:C ve H:C oranları, sakkaritler ve selülozdan daha yüksektir (Zhang ve ark., 2014). Arıtma çamuru hammadde olarak kullanıldığında aldehitler, alkanlar, uçucu yağ asidi, pirazinler, ketonlar ve alkoller, tespit edilirken (Danso-Boateng ve ark., 2015), odun ve samandan elde edilen hidrokömürlerde ise aromatik, fenolik ve okso-bileşikler tespit edilmiştir (Becker ve ark., 2013). Ayrıca, fito biyokütleden elde edilen hidrokömür ile karşılaştırıldığında, arıtma çamuru hidrokömürlerinde mezogözenekli dokusuna yapışan daha az küre benzeri mikropartiküller gözlenmiştir. Bu nedenle, bu mikro kürelerin varlığı, selülozun bozunmasına atfedilirken, arıtma çamuru, bitkisel kalıntılardan daha az selüloz bileşeni içerir (He ve ark., 2013).

Arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonu enerjiyi geri kazandırabilir, değerli ürünler üretebilir ve atık hacmini azaltabilir (Tasca ve ark., 2019).

Arıtma çamurundan elde edilen hidrokömürler, gübre olarak kullanılabilir. Arıtma çamurunun karbonizasyonunda N, Ca ve Mg'nin çoğunluğu katı faz içinde kaldığından kanalizasyon çamurundan makro besinlerin geri kazanımında önemli bir rol oynar. Fosfor kaynaklarının tükenmesiyle ilgili küresel endişe göz önüne alındığında,

hidrokömürlerin saha uygulaması yoluyla azot geri dönüşümü umut verici bir seçenek olabilir (Tasca ve ark., 2019).

Yiyecek atıkları, belediye atıkları ve arıtma çamurlarının HTK sı ile ilgili yapılan bazı çalışmaların ve bu çalışmada elde edilen hidrokömürlerin en yüksek enerji içeriğine sahip proses koşulları, enerji değerleri ve enerji yoğunlaştırma oranları Tablo 2.7.'de verilmiştir.

Bu çalışmada atıklardan Hidrotermal Karbonizasyon (HTK) yöntemiyle enerji elde edilmesi, proses şartlarının optimizasyonu, elde edilen hidrokömür özellikleri ve sürecin çevresel etkileri araştırılmıştır. Kompleks yapıda ve yönetimi zor atıklardan enerji geri kazanımı sağlanmıştır. Artan nüfus, değişen sosyo ekonomik şartlar ve yaşam tarzına bağlantılı olarak artan yiyecek atıkları, belediye katı atıkları ve arıtma çamurlarının değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Her yaşam alanında oluşan mutfak atığı, düzenli depolama alanlarının artmasına neden olan belediye katı atıkları ve arıtma tesislerinin en önemli problemlerinden olan arıtma çamurlarının HTK ile dönüşümleri araştırılmıştır. Mutfak atıklarının hidrotermal karbonizasyonu sonucu oluşan proses suyunun anaerobik şartlarda arıtılması ve sonrasında sıvı gübre olarak kullanılması araştırılmış ve sürecin yaşam döngü analizi yapılmıştır.

Tablo 2.7. Seçilen atıkların HTK optimum şartları ve enerji değerleri

Atık Türü	Reaksiyon Sıcaklığı	Reaksiyon Süresi	Optimum Şartlar	Enerji Değeri (MJ/kg)	Enerji Yoğunlaştırma Oranı	Referans
Üzüm posası	175-275 °C	10-60 dk	275 °C - 30 dk	28,31	1,42	Pala ve ark., 2014
Palm meyvesi atığı	180 - 220 °C	30-60 dk	220 °C - 60 dk	22,8	1,23	Novianti ve ark., 2014
Bebek bezi	200-300 °C	3 saat	300 °C - 3 saat	43,2	1,6	Budyk ve Fullana, 2019
Mısır silajı digestatı	190 - 270 °C	2 - 10 saat	270 °C - 10 saat	35,7	1,6	Mumme ve ark., 2011
Tütün sapı	180 - 260 °C	1 - 12 saat	260 °C - 12 saat	27,18	1,4	Cai ve ark., 2016
Bahçe atıkları	160 - 200 °C	2 - 24 saat	200 °C - 24 saat	24,59	1,6	Sharma ve ark., 2019
Tatlı patates atığı	180-300 °C	0-120 dk	300 °C- 60 dk	26,93	1,41	Chen ve ark., 2018
Kentsel Arıtma Çamuru	190-260 °C	1-24 saat	260 °C - 24 saat	18,33	1,04	Zhang ve ark., 2014
Susuzlaştırılmış Aktif Çamur	180-240 °C	15-45 dk	240 °C - 45 dk	20,18	1,07	Zhao ve ark., 2014 ^a
Sindirilmiş Arıtma Çamuru	180-280 °C	30 dk	280 °C- 30 dk	22,4	1,36	Kim ve ark., 2014
Birincil Arıtma Çamuru	140-200 °C	4 saat	200 °C - 4 saat	23,13	1,28	Danso-Boateng ve ark., 2013
Fekal Çamur	250 °C	5 saat	250 °C- 5 saat	19,9	1,41	Fakkaew ve ark., 2017
Santrifuj Arıtma Çamuru	200 °C	1-8 saat	200 °C - 1 saat	13,99	1,02	Malhotra ve Garg, 2020
Arıtma Tesisi Biyokatıllar	180-220 °C	15-60 dk	220 °C - 30 dk	20,16	1,52	Bhatt ve ark., 2018
Sindirilmiş Arıtma Çamuru	180-240 °C	1 saat	240 °C - 1 saat	15,1	1,01	Marin-Batista ve ark., 2020
Yiyecek atıkları	180-250 °C	1 - 6 saat	250 °C - 3 saat	30,12	1,8	Kantakanit ve ark., 2018
Yiyecek atıkları	175 - 250 °C	15 - 120 dk	250 °C - 30 dk	26,7	1,46	Akarsu ve ark., 2019
Yiyecek atıkları	200 - 300 °C	1 saat	300 °C - 1 saat	31,1	2,06	Saqib ve ark., 2019
Yiyecek atıkları	200-260 °C	1 - 8 saat	260 °C - 8 saat	32,36	1,46	Zhai ve ark., 2018
Yiyecek atıkları	180 - 280 °C	1 saat	280 °C - 1 saat	31,5	1,4	Zheng ve ark., 2019
Yiyecek atıkları	180 - 220 °C	15-30 dk	220 °C - 30 dk	28,9	1,88	Motavaf ve ark., 2021
Yiyecek atıkları	200-260 °C	30 dk	260 °C - 30 dk	33,08	1,32	McGaughy ve Toufiq R., 2017
Belediye ve inşaat atıkları	275 - 325 °C	30 dk	300 °C - 30 dk	32,5	1,63	Alves ve ark., 2021
Belediye katı atıkları	210-280 °C	30-90 dk	280 °C - 60 dk	15,46	1,15	Lin ve ark., 2016
Arıtma Çamuru	220 °C	1 saat	220 °C-1 saat	16,21	1,23	Gai ve ark., 2016 ^a
Arıtma Çamuru	180 °C	1 saat	180 °C- 1 saat	10,73	1,3	Gai ve ark., 2016 ^b
Arıtma Çamuru	160-240 °C	30-120 dk	240 °C - 1 saat	11,57	1,18	Gao ve ark., 2019

Tablo 2.7. (Devamı)

Aritma Çamuru	200 °C	4-12 saat	200 °C - 4 saat	15,09	1,03	He ve ark., 2013
Aritma Çamuru	200-350 °C	1 saat	200 °C - 1 saat	19,5	1,23	Kim ve ark., 2017
Aritma Çamuru	160-240 °C	10 saat	240 °C - 10 saat	14,93	1,01	Liu ve ark., 2019
Aritma Çamuru	180-300 °C	30-480 dk	260 °C - 60 dk	12,06	1,1	Peng ve ark., 2016
Aritma Çamuru	200 °C	1-6 saat	200 °C - 6 saat	23,7	1,15	Saetea ve Tippayawong, 2013
Aritma Çamuru	100-200 °C	0-60 dk	150 °C - 30 dk	16,17	1,06	Silva ve ark., 2020
Aritma Çamuru	180-300 °C	30 dk	220 °C - 30 dk	22,88	1,03	Wang ve ark., 2020
Aritma Çamuru	220-300 °C	1 saat	300 °C - 1 saat	10,32	1,03	Zhai ve ark., 2017
Mutfak Atığı	200-290 °C	1-24 saat	290 °C - 24 saat	31,63	1,69	Bu çalışma
Kentsel Aritma Çamuru	180-240 °C	0,5-12 saat	220 °C - 12 saat	20,93	1,18	Bu çalışma
Belediye Katı Atığı	240-300 °C	1-24 saat	260 °C - 12 saat	23,49	1,93	Bu çalışma

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Hammaddeler ve Karakterizasyonları

Çalışmada mutfak atıkları, belediye katı atıkları ve kentsel arıtma çamurları hammadde olarak kullanılmıştır.

3.1.1. Mutfak atıkları

Çalışmada kullanılan mutfak atığı, sebze kabukları, meyve kabukları ve çay posasından oluşturulmuştur. Deneylerin yapıldığı mevsimdeki meyve ve sebzelerin atıkları karıştırılmıştır. Tablo 3.1.'de hazırlanan mutfak atığı karışımının içeriği ve ağırlıkça yüzdeleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Mutfak atıklarının ağırlıkça oranı

Atık Cinsi	Ağırlık (gr)	Ağırlıkça Yüzde
Patlıcan Kabuğu	500	10
Kabak Kabuğu	400	8
Patates Kabuğu	800	16
Kırmızı - Yeşil Biber	500	10
Marul	300	6
Domates Kabuğu	400	8
Soğan Kabuğu	800	16
Çay Posası	500	10
Kavun Kabuğu	800	16

Mutfak atıklarının hidrotermal karbonizasyonu çalışmalarında hammadde olarak kullanılan sebze ve meyve atıkları laboratuvar ortamında hazırlanmıştır (Şekil 3.1. ve Şekil 3.2.).



Şekil 3.1. Mutfak atıklarının hazırlanması



Şekil 3.2. Mutfak atıklarının parçalanması

Daha homojen bir karışım hazırlanması amacıyla küçük parçalar halinde kesilip mutfak robotunda parçalanan sebze ve meyve atıkları Şekil 3.3.'te görüldüğü gibi paketlenerek bozulma veya içeriğin değişmesi ihtimaline karşı deney çalışmalarına kadar buzlukta -24 °C'de muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.3. Mutfak atıklarının muhafazası

Deneyden bir gün önce buzdolabının alt rafına alınan numuneler çözüldükten sonra HTK çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan mutfak atığının nem muhtevası, toplam katı madde, uçucu katı ve kül miktarı tayini yapılmıştır. Ham mutfak atığının karakterizasyonu Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Ham mutfak atıklarının yaklaşık ve elementel analiz sonuçları

Yaklaşık (Proximate) Analiz Sonuçları					Elementel Analiz Sonuçları (%)			
Toplam Katı Madde (%)	Nem Muhtevası (%)	Uçucu Katı (%)	Kül İçeriği (%)	Enerji Değeri (MJ/kg)	C	H	N	O
10,86	89,14	91,98	8,02	18,68 ± 0,22	42,83	6,43	2,61	48,13

3.1.2. Belediye katı atıkları

Belediye katı atık numunesi, İstanbul atık kompozisyonuna uygun olarak laboratuvar ortamında hazırlanmıştır. Kağıt, mukavva, mutfak atığı, metal, cam, porselen, elektronik atık ve tehlikeli atıklar küçük parçalar haline getirildikten sonra Tablo 3.3.'te verilen oranlara göre hazırlanarak karıştırılmıştır.

Tablo 3.3. İstanbul İli Katı Atık Karakteristiği (İSTAÇ 2017)

ATIK TÜRÜ	ORAN (%)
Organik Atık	48,9
Kağıt-Karton	8,3
Cam	5,7
Pet	1,4
Poşet	7,6
Plastik	2,5
Metal	1,1
Elektrikli ve Elektronik Atık	0,2
Tehlikeli Atık	0,9
Kompozit	0,7
Tekstil	4,8
Çocuk Bezi	4,7
Diğer Yanabilir	11,4
Diğer Yanmayan	1,9

Deneylerde kullanılmak üzere saklama torbalarına bölünen atık karışımı buzlukta -24 °C'de muhafaza edilmiştir. Deneyden önceki gün buzdolabı rafına alınarak buzların çözülmesi sağlandıktan sonra hidrotermal karbonizasyon çalışmaları

gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4. ve Şekil 3.3.'te hazırlanan katı atık örnekleri görülmektedir.



Şekil 3.4. Belediye katı atık içeriği ve oranların ayarlanması



Şekil 3.5. Katı atığın hazırlanması

Hazırlanan belediye katı atığının yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları Tablo 3.4.'te verilmiştir.

Tablo 3.4. Ham belediye katı atıklarının yaklaşık ve elementel analiz sonuçları

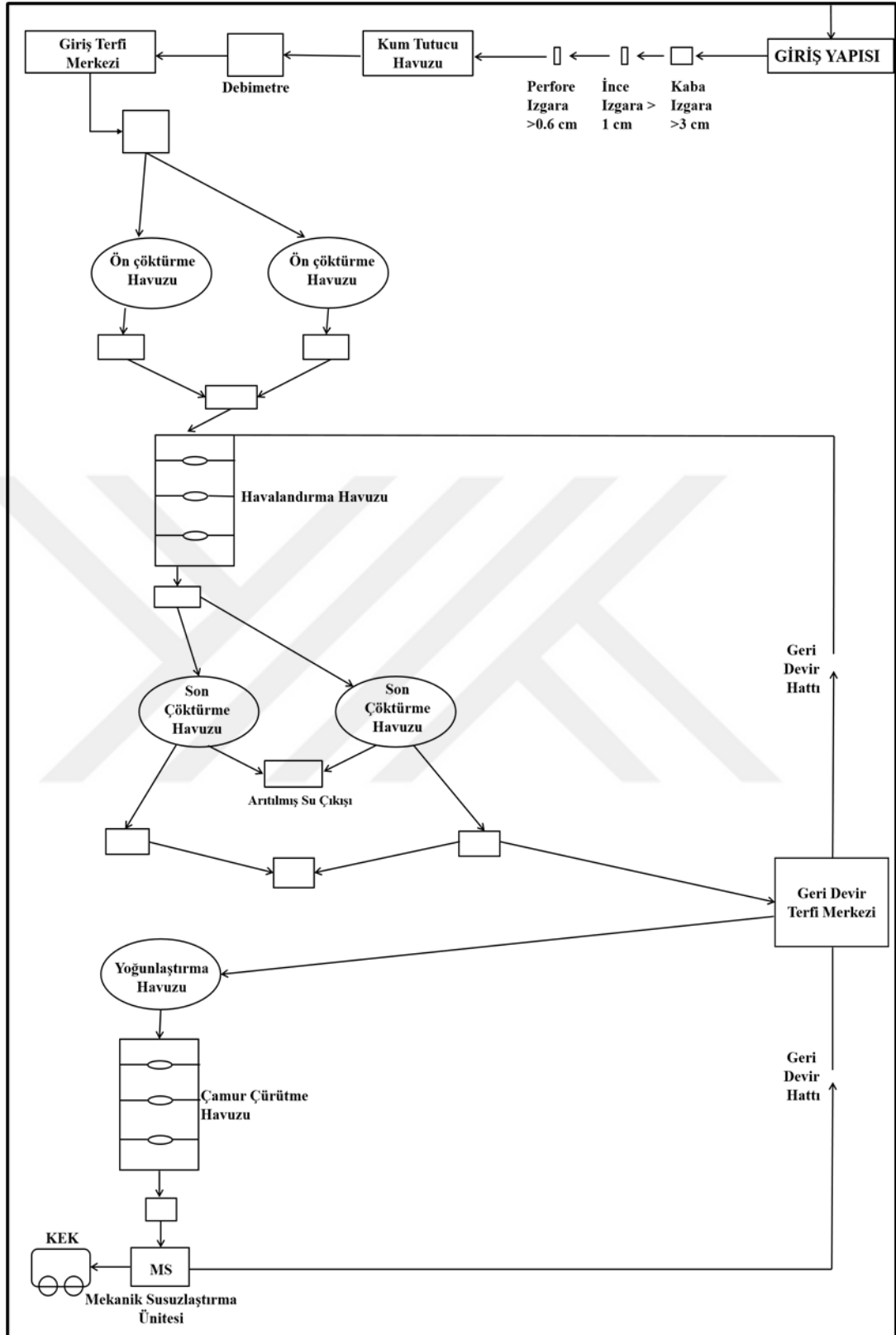
Yaklaşık (Proximate) Analiz Sonuçları					Elementel Analiz Sonuçları (%)			
Toplam Katı Madde (%)	Nem Muhtevası (%)	Uçucu Katı (%)	Kül İçeriği (%)	Enerji Değeri (MJ/kg)	C	H	N	O
27,48	72,52	64,36	35,64	12,18 ± 0,41	16,44	2,76	0,58	80,22

3.1.3. Arıtma çamurları

Hidrotermal karbonizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere Akyazı Atıksu Arıtma Tesisinden mekanik susuzlaştırma sonrası oluşan çamur keki temin edilmiştir. Akyazı Arıtma Tesis Akım şeması Şekil 3.6.'da verilmiştir. Arıtma çamuru HTK deneylerinde hammadde olarak kullanılmıştır. Tesisten alınan arıtma çamuru buzdolabında muhafaza edilmiştir. Arıtma çamurunun yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları Tablo 3.5.'te verilmiştir.

Tablo 3.5. Ham arıtma çamuru yaklaşık ve elementel analiz sonuçları

Yaklaşık (Proximate) Analiz Sonuçları					Elementel Analiz Sonuçları (%)				
Toplam Katı Madde (%)	Nem M. (%)	Uçucu Katı (%)	Kül İçeriği (%)	Enerji Değeri (MJ/kg)	C	H	N	S	O
16,40	83,60	73,60	26,40	17,80 ± 0,14	37,45	5,93	6,32	1,00	49,30



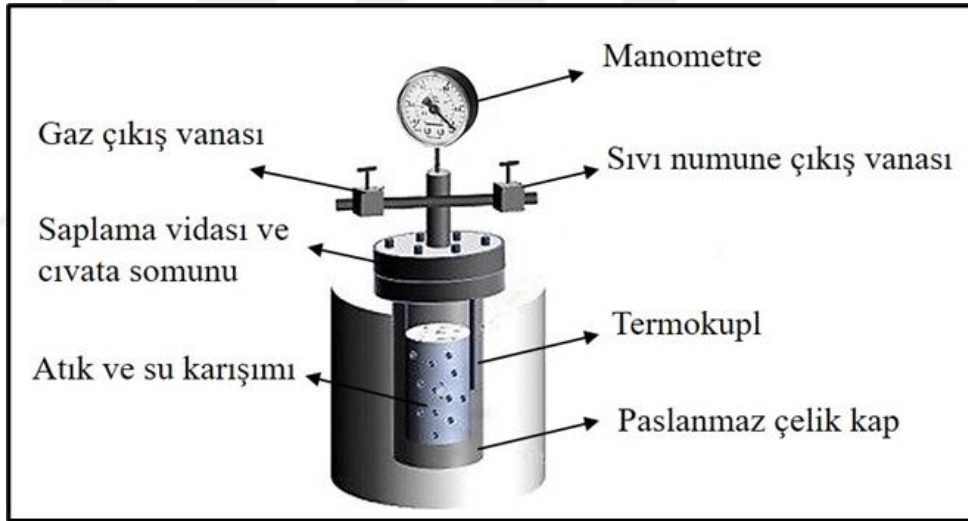
Şekil 3.6. Akyazı Arıtma Tesisi Akım şeması

3.2. Hidrotermal Karbonizasyon Reaktörü

Hidrotermal karbonizasyon çalışmaları 250 ml ve 1 litre hacimli paslanmaz çelik otoklav reaktörlerde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.8. ve Şekil 3.9.).

Reaktörlerin maksimum koşulları 350-400 °C sıcaklık ve 10 Mpa basınç değerleridir. Manyetik karıştırıcı 1400 devirlik bir karıştırma yapacak şekilde tasarlanmıştır. Cihaz üzerine 130 Mpa dayanıklı patlamalı emniyet valfi takılarak yüksek sıcaklıkta karşılaşılabilecek sorunlara karşı önlem alınmıştır.

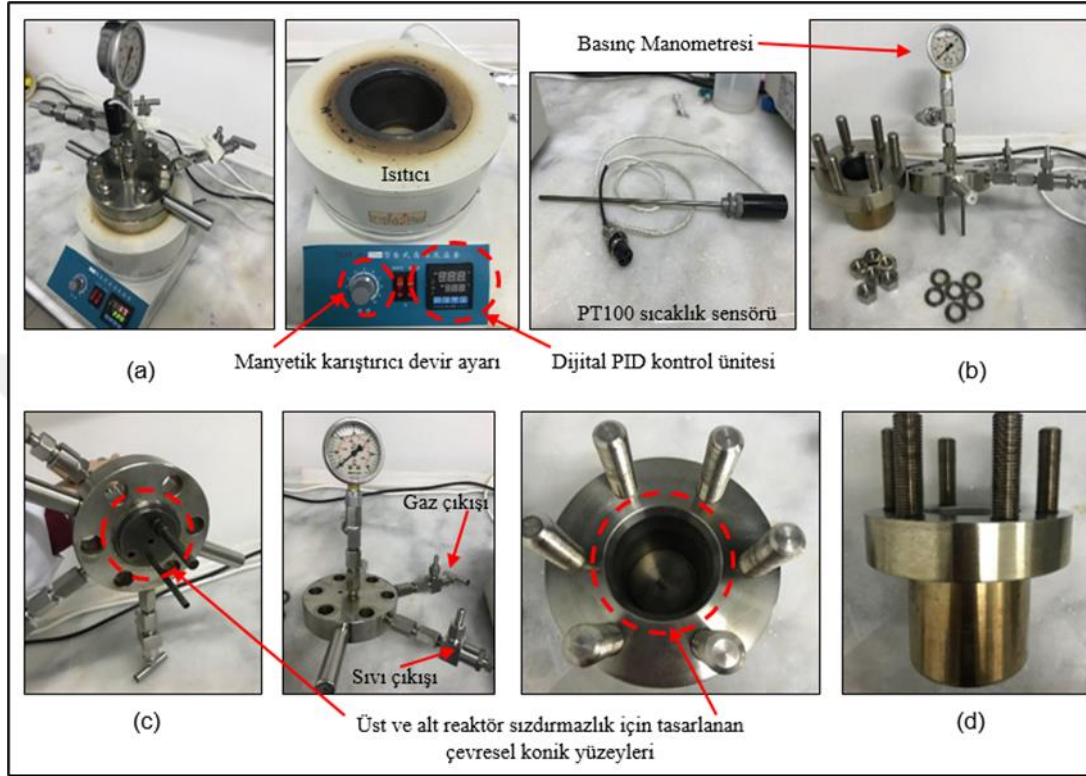
Atıkların hidrotermal karbonizasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği paslanmaz çelik reaktör ve bileşenlerinin şematik gösterimi Şekil 3.7.'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Hidrotermal karbonizasyon reaktörü şematik gösterimi

Üst kapak üzerinde sıvı ve gaz alma vanaları, numunenin sıcaklığını ölçmek için termostat yuvası ve basınç manometresi bulunmaktadır. Basınç manometre üzerinden gözlemlenmiş ve emniyet ventili ile yüksek basınçta çalışılan reaksiyonlar için ayarlama yapılmıştır. Reaktör, manyetik karıştırıcılı PID kontrollü elektrikli fırın içerisine yerleştirilerek reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Reaktörler için hazırlanan teflon kaplar yüksek sıcaklıklara dayanmadığı için özel olarak tasarlanan çelik kaplar içerisinde deney çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Manyetik balık ile reaksiyon boyunca karıştırma sağlanmıştır. Sıcaklık reaktör içi termokupl ile ölçülerek

istenen sıcaklığa geldiğinde ısıtma otomatik olarak durdurularak bekleme süresi boyunca reaksiyon sürdürülmüştür. Reaktör oda sıcaklığına geldiğinde katı, sıvı ve gaz ürünlerin analizleri gerçekleştirilmiştir.

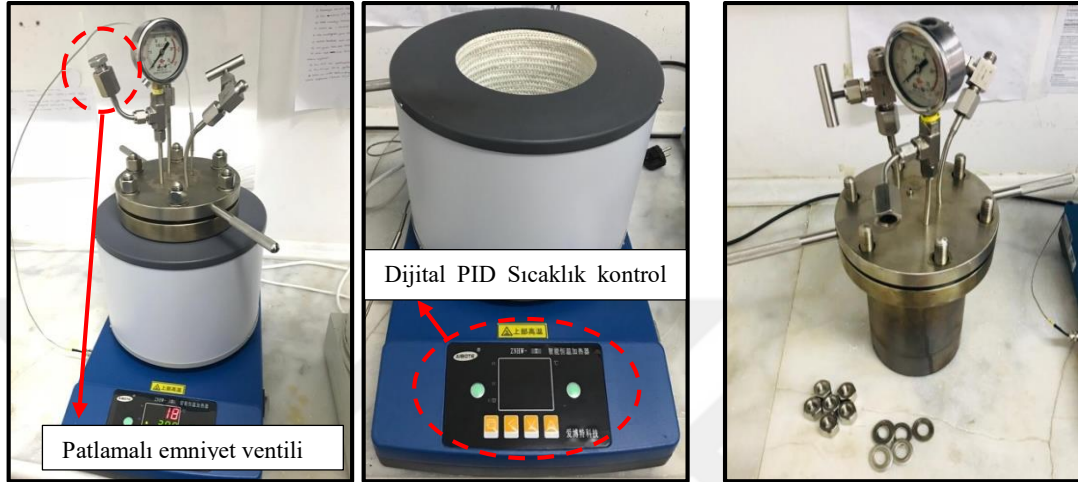


(a):250 ml manyetik karıştırıcı PID kontrollü hidrotermal reaktör, (b):6 adet somun-pul ve PT100 sıcaklık sensörü (termokupl), (c):Sızdırmazlık için tasarlanmış çevresel konik yüzeye sahip üst reaktör kapağı, (d):Sızdırmazlık için tasarlanmış çevresel konik yüzeye sahip 6 adet vidalı alt reaktör

Şekil 3.8. Hidrotermal Karbonizasyon Reaktörü

250 ml reaktörün alt ve üst reaktör kısımları ve bağlantı elamanları olan 6 adet saplama vidası, pul, somunları, sıcaklık sensörü (termokupl PT100) Şekil 3.8. (a) ve (b) de gösterilmiştir. Üst kapak ile alt numune koyulan teflon kabın koyulduğu kısmın sızdırmazlığının sağlanması amacıyla üst kapağın alt tarafında konik bir sıkışma yüzeyi tasarlanmıştır (Şekil 3.8. (c) ve (d)). Bu konik yüzeyin sızdırmazlığının tam sağlanması için alt ve üst kapağın vida ve somunlarının homojen şekilde sıkılması gerekmektedir. Sızdırma olmaması için somunlar reaktörler üzerindeki saplama vidalara mengene kullanılarak sıkılmıştır. Yapılan deneylerde herhangi bir sızdırmanın olmadığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmada manyetik karıştırıcılı ısıtıcılı 250 ml hacimli paslanmaz çelik reaktör (Şekil 3.8.) tüm HTK deneyleri için kullanılmıştır. Şekil 3.9.'da görülen 1000 ml'lik reaktör ise daha fazla HTK sıvı ürünü gereken anaerobik arıtılabilirlik çalışmalarında kullanılmıştır.



Şekil 3.9. 1000 ml PID sıcaklık Kontrollü HTK reaktör ve parçaları

3.3. Reaktörlerin İşletilmesi

Hidrotermal karbonizasyon çalışmalarında kullanılan atıklar belirlenen oranlarda saf su ile karıştırılarak karışım hazırlanmıştır. Atık türüne göre literatürdeki proses şartları dikkate alınarak sıcaklık ve reaksiyon süreleri seçilmiştir. Katı/su oranı etkisi incelenmek üzere atığın reaksiyon kabında kapladığı hacme göre atık/su oranlarına karar verilmiştir. Her atık türü için en düşük süredeki deneyler iki farklı atık/su oranında tekrarlanmıştır. Enerji değerleri ve hidrokömür verimleri incelenerek atık/su oranı seçilmiştir. Seçilen atık/su oranında farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde deneyler gerçekleştirilerek elde edilen hidrokömür özellikleri incelenmiştir.

Mutfak atıklarının Hidrotermal karbonizasyon çalışmaları 200 °C, 230 °C, 260 °C ve 290 °C sıcaklıkta, farklı katı/su oranlarında (%50, %75) ve farklı bekletme sürelerinde (1 saat, 4 saat, 8 saat, 16 saat ve 24 saat) gerçekleştirilmiştir. Deney serisi, Tablo 3.6.'da Süre(saat)_Sıcaklık(°C)_Oran(%) şeklinde gösterilmiştir.

Tablo 3.6. Mutfak atıkları HTK deney serisi

1_200_50	1_200_75	4_200_75	8_200_75	16_200_75	24_200_75
1_230_50	1_230_75	4_230_75	8_230_75	16_230_75	24_230_75
1_260_50	1_260_75	4_260_75	8_260_75	16_260_75	24_260_75
1_290_50	1_290_75	4_290_75	8_290_75	16_290_75	24_290_75

Yapılan çalışmalar basınca müdahale edilmeden maksimum basınç ölçülmüştür. Mutfak atıklarının hidrotermal karbonizasyon çalışmasında 1 saatlik reaksiyonlarda ölçülen en yüksek basınçlar Tablo 3.7.'de verilmiştir. Sıcaklık arttıkça basınç da artış göstermiştir.

Tablo 3.7. Mutfak atıklarının HTK sürecinde maksimum basınç değeri

Sıcaklık (°C)	Max basınç (bar)
200	24
230	26
260	58
290	81

Belediye katı atıklarının hidrotermal karbonizasyon çalışmaları 240 °C, 260 °C, 280 °C ve 300 °C sıcaklıkta farklı bekletme sürelerinde (1, 6, 12 ve 24 saat), %10 ve %30 katı/su oranlarında gerçekleştirilmiştir. Belediye katı atıkları ile hidrotermal karbonizasyon çalışmaları gerçekleştirilen deney serisi, Tablo 3.8.'de Süre(saat)_Sıcaklık(°C)_Oran(%) şeklinde verilmiştir.

Tablo 3.8. Belediye katı atıklarının HTK deney serisi

1_240_10	1_240_30	6_240_30	12_240_30	24_240_30
1_260_10	1_260_30	6_260_30	12_260_30	24_260_30
1_280_10	1_280_30	6_280_30	12_280_30	24_280_30
1_300_10	1_300_30	6_300_30	12_300_30	24_300_30

Belediye katı atıklarının hidrotermal karbonizasyonunda basınca müdahale edilmeden ölçülmüştür. Tablo 3.9.'da reaksiyon sürecinde sıcaklık arttıkça basıncın arttığı görülmektedir. Maksimum basınç 240 °C sıcaklıkta 38 bar ölçülürken 300 °C sıcaklıkta 98 bar olarak ölçülmüştür.

Tablo 3.9. Katı atıkların HTK sürecinde maksimum basınç değeri

Sıcaklık (°C)	Max basınç (bar)
240	38
260	51
280	76
300	98

Arıtma çamurlarının hidrotermal karbonizasyon çalışmaları 180 °C, 200 °C, 220 °C ve 240 °C sıcaklıkta, farklı bekletme sürelerinde (30 dk, 1 - 12 saat) %25 ve %50 katı/su oranlarında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonunda katalizör olarak asit etkisi incelenmek üzere 30 dk %50 katı oranında tüm sıcaklıklarda atık/su karışımına H₂SO₄ eklenerek pH 2 ye düşürülmüş ve oluşan hidrokömürün enerji değerleri ölçülmüştür.

Arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyon çalışmalarında gerçekleştirilen deney serisi, Tablo 3.10.'da Süre(saat)_Sıcaklık(°C)_Oran(%) şeklinde gösterilmiştir. Asit ilave edilen deneyler (A_) şeklinde verilmiştir.

Tablo 3.10. Arıtma çamurları deney serisi

A_0,5_180_50	0,5_180_25	0,5_180_50	1_180_50	4_180_50	8_180_50	12_180_50
A_0,5_200_50	0,5_200_25	0,5_200_50	1_200_50	4_200_50	8_200_50	12_200_50
A_0,5_220_50	0,5_220_25	0,5_220_50	1_220_50	4_220_50	8_220_50	12_220_50
A_0,5_240_50	0,5_240_25	0,5_240_50	1_240_50	4_240_50	8_240_50	12_240_50

Arıtma çamurlarının HTK sında Tablo 3.11.'de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasına bağlı olarak reaktör içerisinde kendiliğinden oluşan basınç sürekli artış göstermiştir. 180 °C sıcaklıkta maksimum basınç 14 bar olarak ölçülmüştür. 200 °C, 220 °C, 240 °C'ye artan sıcaklıklarda max basınç değerleri 26 bar'dan 49 bar'a kadar çıkmıştır.

Tablo 3.11. Arıtma çamurunun HTK sürecinde maksimum basınç değeri

Sıcaklık (°C)	Max basınç (bar)
180	14
200	26
220	40
240	49

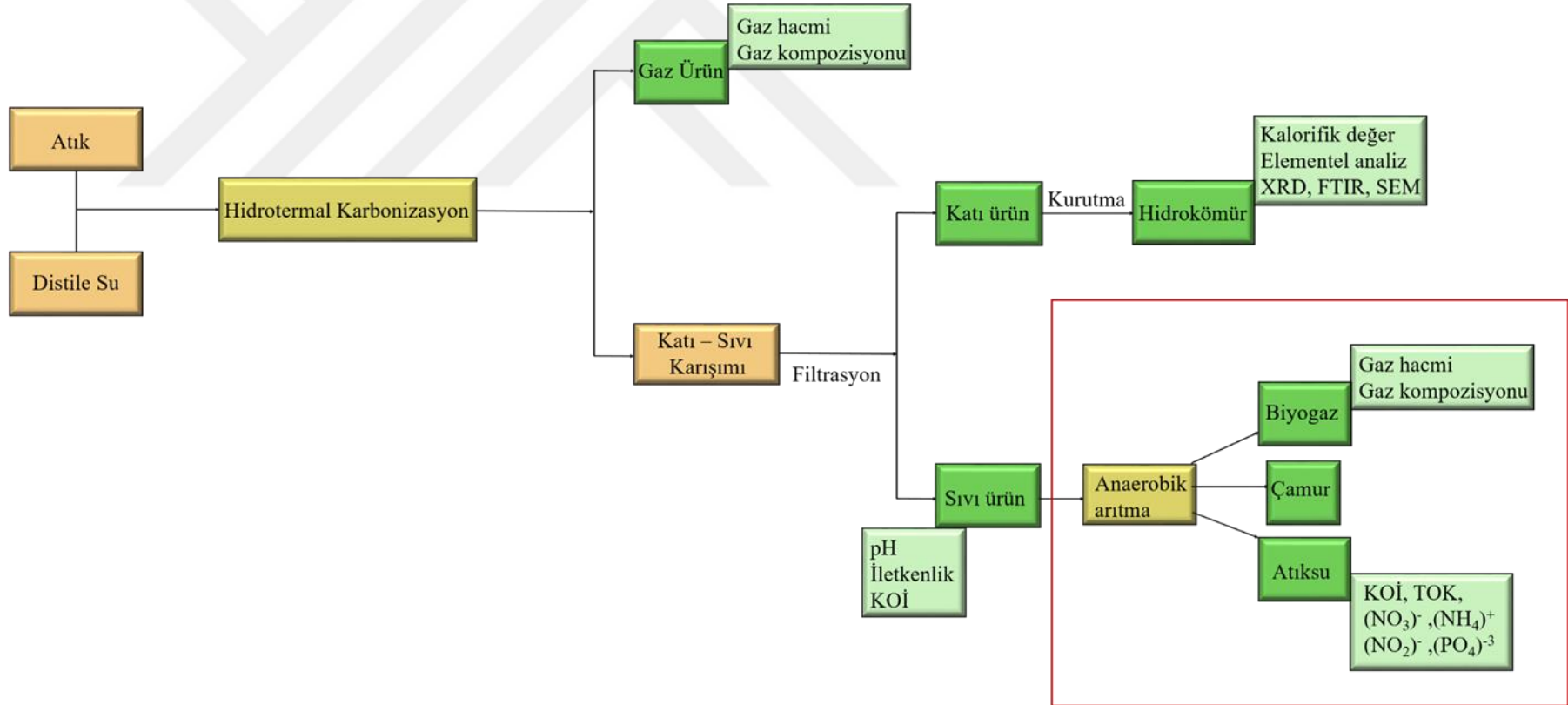
3.4. Analiz süreci

Bu bölümde çalışmada yapılan deney çalışmaları ve analizler özetlenmiştir. Çalışmalar sırasında yapılan analizler standard metotlara (APHA, AWWA-WPCF-2012) uygun olarak, Tablo 3.12.'de verilen ölçüm yöntemleri ve cihazlar kullanılarak yapılmıştır. Hidrotermal karbonizasyon süreci, ürünler ve yapılan deneyler Şekil 3.10.'da özetlenmiştir. Kırmızı çizgi ile kutu içine alınan anaerobik arıtma çalışması sadece mutfak atığında yapılmıştır. Anaerobik arıtma sonrası proses suyunun bitki yetiştirilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.



Tablo 3.12. Analiz metodu ve kullanılan araçlar

Ürün	Parametre	Metot	Enstrüman
Hidrokömür	Nem	Gravimetrik yöntem	Etüv
	TKM, TUKM	2540-G Standart Metot	Etüv, Kül Fırını
	Kalorifik (Isıl) Değer	Bomba kalorimetre ile ölçüm	IKA C200
	Elementel Analiz (C, H, N, O, S)		LECO CHNS-932
	FTIR		Perkin Elmer Spectrum 400
	SEM		SEM, QUANTA 400 F taramalı elektron mikroskobu
	BET		AUTOSORB-6B Yüzey Karakterizasyon Cihazı
	XRD		X-ışını difraktometresi (Rigaku Ultima-IV)
Sıvı Ürün	pH	4500-H B Standart Metot Elektrometrik	(HACH) HQ40D multimetre
	İletkenlik	2510 B Standart Metot Elektrometrik	Multimetre (HACH)
	KOİ	5220 D Kapalı Refluks Kolorimetrik	Merck 320 Termoreaktör, Merck Prove 100 Spektrofotometre
Gaz Ürün	Gaz kompozisyonu (CO ₂ , CH ₄ , O ₂ , CO, N ₂)	Gaz Kromatografisi	Shimadzu GC-2014 GC
	Gaz hacmi		Islak gaz metre (Ritter)
Anaerobik Arıtma Sonrası Sıvı Ürün	Toplam Fosfor	4500- P Standart Metot Kolorimetrik	Merck 320 Termoreaktör, Merck Prove 100 Spektrofotometre
	PO ₄	4500- P Standart Metot Kolorimetrik	Merck Prove 100 Spektrofotometre
	KOİ, çKOİ	5220 D Kapalı Refluks Kolorimetrik	Merck 320 Termoreaktör, Merck Prove 100 Spektrofotometre
	TOK	5310 A Standart Metot	Merck 320 Termoreaktör, Merck Prove 100 Spektrofotometre
	AKM, UAKM	2540 Standard Metot	Etüv, Fırın
	Amonyak Azotu	4500 NH ₃ Metot Kolorimetrik	Merck Prove 100 Spektrofotometre
	Nitrat (NO ₃), Nitrit (NO ₂)	4500 NO ₃ Metot Kolorimetrik	Merck Prove 100 Spektrofotometre
	Toplam Azot	4500-N Metot Kolorimetrik	Merck 320 Termoreaktör, Merck Prove 100 Spektrofotometre
Bitki Yetiştirilmesi	Yaprak sayısı, genişliği ve uzunluğu	Sayım ve metrik ölçüm	Cetvel
	Kuru ve yaş ağırlığı	Gravimetrik	Etüv, hassas terazi



Şekil 3.10. Hidrotermal karbonizasyon ürünleri ve yapılan ölçümler

3.5. Hammadde ve Hidrokömür Yaklaşık (Proximate) Analizi

Nem gravimetrik yöntemle, TKM, TUKM, (2540-B-E Standard Metot), kül tayini APHA (Amerikan Halk Sağlığı Derneği), AWWA (Amerikan Su İşleri Derneği) ve WPCF-2012 (Su Kirliliği Kontrol Federasyonu, 2012) gibi düzenleyici kurumlar tarafından önerilen standart yöntemlere göre yapılmıştır.

3.6. Hidrokömür Karakterizasyonu

HTK sonrası hidrokömürün nem muhtevası, toplam katı madde (TKM), toplam uçucu katı madde (TUKM), kül tayini, elementel analiz (C,H,O,N), enerji içeriğini belirleme (kalorifik değer) analizleri, FTIR analizi, XRD analizi, SEM analizi yapılmıştır.

3.6.1. Elementel analiz

LECO CHNS-932 analiz cihazı ile homojen ve az miktarda (~2mg) örnek kullanılarak karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementleri eş zamanlı analiz edilmiştir. Oksijen oranı diğer elementler ile yüzde yüze tamamlanarak hesaplanmıştır.

3.6.2. FTIR analizi

Hidrokömürlerin karakterizasyon çalışmaları için, Perkin Elmer Spectrum 400 kullanılarak atıkların ham hali ve hidrokömürlerin Fourier-Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) spektrumları kaydedilmiştir. Spektrumlar, örneklerin yüzey işlevselliğini belirlemek için 1cm^{-1} çözünürlükle $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında değişen dalga sayısı ile kaydedilmiştir.

3.6.3. XRD analizi

Numuneler üzerinde geniş açılı X-ışını kırınımı (XRD), $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1.54\text{ \AA}$) ile bir X-ışını difraktometresi (Rigaku Ultima-IV) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sırasıyla 40 kV ve 30 mA'lık bir hızlanma voltajı ve emisyon akımında çalıştırılmıştır.

XRD desenleri, 1 °C/dk sürekli tarama hızı ile 10° ila 70° arasında 2θ aralığında elde edilmiştir.

3.6.4. SEM analizi

Numunelerin yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM, QUANTA 400 F) kullanılarak karakterize edilmiştir.

3.6.5. BET analizi

HTK reaksiyonunun adsorpsiyon etkisini gözlemlemek üzere mutfak atıklarının hidrokömürleri ve ham haline BET analizi yapılmıştır. Çalışmada kullanılmak üzere hazırlanan örneklerin BET (Brunauer ve ark., 1938) yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Adsorplanan gaz olarak %99.999 saflıkta azot gazı kullanılmıştır. BET yüzey alanları adsorpsiyon verileri kullanılarak çok nokta yöntemi ile belirlenmiştir.

3.6.6. Kalorifik değer analizi

Reaksiyon sonucu oluşan hidrokömürlerin enerji içerikleri, İKA C-200 model bomba kalorimetre kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.11.). Kalorimetrenin kalibrasyonu için 26461 J/gr enerji değerine sahip benzoik asit kullanılmıştır. Ölçümler 3 tekrar yapılarak elde edilen sonuçlar Mj/kg cinsinden kaydedilmiştir.



Şekil 3.11. İKA C-200 bomba kalorimetre

3.6.7. Enerji verimi hesabı

Atıkların hidrotermal karbonizasyonu sonrası oluşan hidrokömürlerin yakıt karakteristiklerini belirlemek için hidrokömür verimi, enerji yoğunlaştırma oranı ve enerji verimi hesaplamaları yapılmıştır. Bu değerler karbonizasyondan elde edilen ürünleri kalite açısından tanımlamak ve numuneleri karşılaştırmak için önemlidir. Karbonizasyon prosesinin kütleye etkisini ortaya koyan hidrokömür verimi, hidrokömür kütlesinin ham atık kütlesine oranlanmasıyla hesaplanmıştır (Denklem 3.1). Enerji yoğunlaştırma oranı, birim hacim başına depolanan enerji miktarını tanımlamak için kullanılan bir terimdir ve hidrokömürdeki enerji değeri artışının görülmesini sağlar. Enerji yoğunlaştırma oranı, Denklem 3.2'de gösterildiği gibi, ürünün enerji değerinin ham atığın enerji değerine oranını gösterir. Enerji veriminde karbonizasyon sırasındaki kütle kaybı ve enerji yoğunlaşması aynı anda değerlendirilir. Enerji verimi, hidrokömür verimi ile enerji yoğunlaştırma oranını çarparak hesaplanmıştır (Denklem 3.3) (Reza, 2011; Atallah ve ark., 2019; Venna ve ark., 2021).

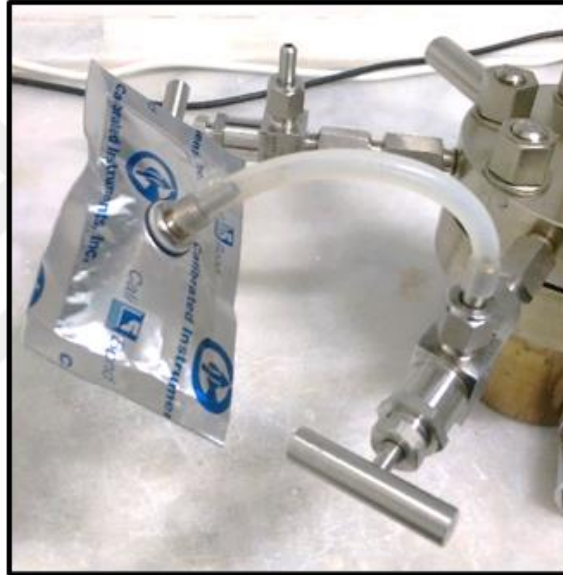
$$\text{Hidrokömür verimi (\%)} = [\text{hidrokömür}_{\text{kuru}} (\text{gr}) / \text{biyokütle}_{\text{kuru}} (\text{gr})] \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Enerji yoğunlaştırma oranı} = \text{HHV}_{\text{biyokömür}} / \text{HHV}_{\text{biyokütle}} \quad (3.2)$$

$$\text{Enerji verimi (\%)} = \text{Hidrokömür verimi} \times \text{Enerji yoğunluğu} \quad (3.3)$$

3.7. Gaz Miktarı ve Gaz İçeriği Analizi

Reaksiyon sırasında istenen sıcaklığa getirilen reaktör belirlenen süre boyunca kontrollü bir şekilde çalıştırılmıştır. Reaksiyon sırasında biyokütle - su karışımı ısındıkça basınç kendiliğinden artmış ve basınca dışarıdan müdahale edilmemiştir. Reaksiyon sonrasında oluşan gaz, reaktör sıcaklığının oda sıcaklığına inmesi sonrasında gaz çıkış vanası açılarak gazbag içerisine alınmıştır (Şekil 3.12.).



Şekil 3.12. Gaz ürünün alınması

Şekil 3.13.'te görülen Shimadzu GC-2014 cihazı TCD (termal kondaktivite dedektör) ile gaz kompozisyonu ölçüldükten sonra Ritter marka gazmetre (MGC) ile gaz hacmi ölçülmüştür (Şekil 3.14.).



Şekil 3.13. Shimadzu GC-2014

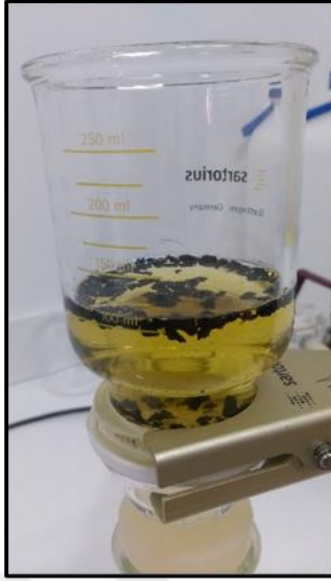


Şekil 3.14. Ritter gazmetre

Hidrotermal karbonizasyon sürecinde oluşan gaz kompozisyonu (CO_2 , CH_4 , O_2 , CO , N_2) Shimadzu GC-2014 model TCD detektörlü gaz kromatografisi (Teknokroma 2m x 2m ID) ile belirlenmiştir. Kolon sıcaklığı ilk önce 40 °C’de 3 dakika bekletilmiş, daha sonra on dakikada 200 °C’ye yükseltilerek 2 dakika tutulmuştur. TCD sıcaklığı 250 °C’de tutularak analiz gerçekleştirilmiştir.

3.8. Sıvı Ürüne Uygulanan Analizler

Atıkların hidrotermal karbonizasyonu sonrası reaktördeki karışım AKM seti ile 0,47 μm (glass fiber) cam filtre kağıdından süzülerek katı ve sıvı ürün birbirinden ayrılmıştır. Şekilde mutfak atıklarının 200 °C sıcaklıkta 1 saat hidrotermal karbonizasyonu sonrası sıvı ve katı ürünün ayrılması (Şekil 3.15.), ıslak katı ürün (Şekil 3.16.) ve etüvde kurutulduktan sonra katı ürün (Şekil 3.17.) görülmektedir.



Şekil 3.15. HTK sonrası katı-sıvı ayrımı



Şekil 3.16. Islak katı ürün



Şekil 3.17. Etüv sonrası kuru katı ürün

Reaksiyondan önce ve sonra atık+su karışımının pH ve iletkenlik ölçümleri HACH HQ40D dijital kanallı portatif multimetre cihazı ile yapılmıştır. Sıvı ürün hacmi ölçüldükten sonra Şekil 3.18.'de görüldüğü gibi numune kabın alınıp etiketlenerek diğer analizler için buzdolabında +4 °C de muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.18. Sıvı ürün

Sıvı ürüne uygulanan Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) testleri Merck deney kitleri ile standart yöntemlere (APHA, AWWA ve WPCF-2012) göre gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünle ilgili tüm ölçüm ve analizler 3 tekrar olarak gerçekleştirilmiş olup ortalama değerleri alınmıştır.

Mutfak atıklarından HTK sonrası elde edilen atıksuyun anaerobik arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Anaerobik arıtma sonrası arıtılan suyun bitki yetiştirmede kullanılabilirliği incelenmiştir.

3.9. Anaerobik Arıtım Reaktörü

Mutfak atıklarının hidrotermal karbonizasyon işlemi sonrasında oluşan atıksuyun anaerobik arıtılabilirlik çalışması için kullanılacak olan aşı çamurunun metan aktivitesini belirleyebilmek için SMA analizi yapılmıştır. Analize başlamadan önce aşı çamurunun en az 12 saat önce UAKM konsantrasyonu belirlenmiştir. Farklı konsantrasyon oranlarında kurulan reaktörlerin UAKM konsantrasyonları her birinde yaklaşık 5000 mg/l olacak şekilde Tablo 3.13.'te verilen değerler yardımıyla gerekli seyreltmeler yapılmıştır (Ayman Öz, 2014).

Tablo 3.13. Seyrelme suyu

Bileşik	Konsantrasyon (mg/l)
KH ₂ PO ₄	2500
K ₂ HPO ₄	1000
NH ₄ Cl	1000
MgCl ₂	100
Na ₂ S.7H ₂ O	100
Maya	200

500 ml lik reaktörlerin 400 ml'si aktif olacak şekilde reaktörlere anaerobik çamur ve tabloda verilen kimyasallar eklenmiştir. Reaktörlerin pH'ı 6.8-7 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. Reaktörlerin içerisinde anaerobik şartları sağlamak gerektiğinden, yaklaşık 2-3 dakika süresince besleme hattından 35-70 kN/m² basınçlı azot gazı ile yıkama yapılarak yıkamadan sonra atmosferden oksijen girişi sağlanmaması için reaktörlerin kapağı hemen kapatılmıştır. Mikroorganizmaların yeni ortamlarına alışması için 12 saat beklenip, reaktörler 3000, 4000, 5000 mg/L substrat (asetat) ile beslenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi reaktördeki gaz toplama sistemi kauçuk tıplar ile kapatılarak silikon ile sızdırmazlık sağlanmıştır. Reaktörler ısıtıcı çalkalayıcıya yerleştirilerek çalkalama sistemleri açılmıştır (Şekil 3.19.).



Şekil 3.19. Isıtcılı Çalkalayıcı

Gün sonunda oluşan gaz miktarı ölçülmüş ve gaz kromatografi cihazı ile gaz kompozisyonu analizleri yapılmıştır. Reaktörlerin gün sonunda oluşan potansiyel metan üretimi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\text{SMA (ml CH}_4\text{/gUAKM.gün)} = (A \times B \times 24) / (D \times E)$$

A: 1 saatteki biyogaz üretimi

B: Biyogazın metan içeriği

D: SMA test reaktörünün aktif hacmi

E: SMA test reaktöründeki biyokütle konsantrasyonu (gUAKM/L)

Çalışmada mutfak atıklarının HTK proses atık suları için önce anaerobik arıtılabilirlik çalışması yapılmış, sonra ise ardaşık kesikli tam karışımli metan reaktörü kurulmuştur. Mutfak atığının anaerobik arıtılabilirlik çalışmasında seyrelme oranları 1/25, 1/12,5 ve 1/10 olarak belirlenmiş olup, reaktöre verilen günlük organik yükleme S/X oranları (1, 0,8 ve 0,4) dir. Anaerobik arıtılabilirlik reaktörlerinden çıkan numunenin pH, AKM, KOİ, çKOİ, NH₄-N, NH₃-N, NH₄, NH₃, NO₃, NO₃-N, NO₂, NO₂-N, ΣP, PO₄-P, PO₄, P₂O₅, ΣN, TOK deneyleri yapılmıştır. Gazbag ile gaz ölçümleri yapılmıştır.

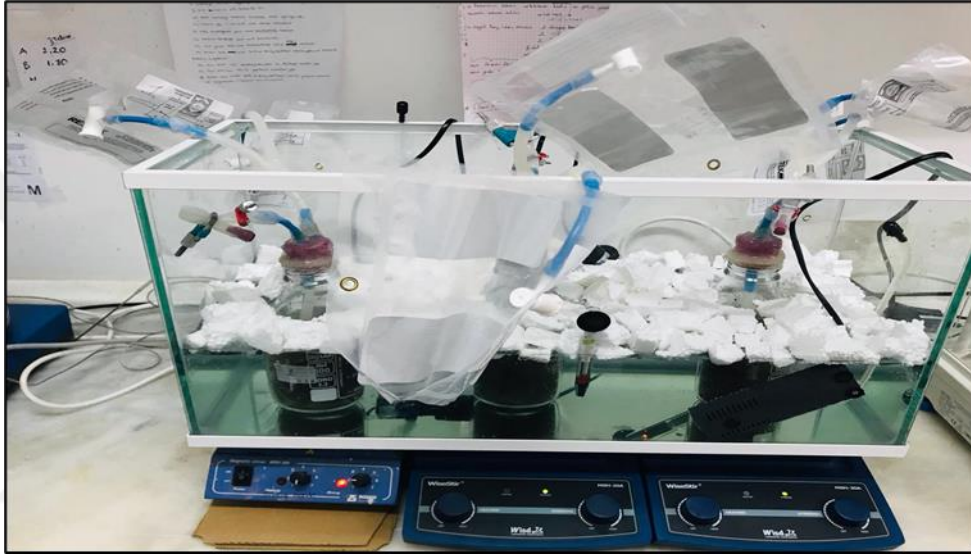
Anaerobik arıtabilirlik sonuçlarına göre organik yükleme oranı 0,8 seçilerek, mutfak atıklarının HTK atıksuyuna ardışık kesikli 1L hacimli metan reaktörleri (Şekil 3.20.) kurularak, tam karışımli olarak işletilmiştir.



Şekil 3.20. Metan reaktörü

Metan reaktöründe kullanılan aşı çamuru, İzmir’de bulunan Tuborg bira atıksularını arıtan, anaerobik EGSB (genişletilmiş granül yataklı reaktör) reaktöründen temin edilmiştir. Aşı çamurunun AKM sonucu 69320 mg/l, UAKM sonucu 57020 mg/l değerlerine sahiptir. Reaktör, 5000 mg/l mikroorganizma konsantrasyonu olacak şekilde, pH $7\pm0,1$ aralığında tutulmuş ve reaktör içerisinde 1500 mg/l alkalinite olacak biçimde sodyum bikarbonat ilave edilmiştir. Günlük doldur-boşalt sistemi ile reaktör içerisinden numune çekilip, çekilen numune kadar atıksu ilavesi yapılmıştır. Reaktörden numune çekilmeden önce çöktürülmeye bırakılmıştır. Çöktürülme aşamasından sonra reaktörden numune çekilmiştir. Beslenecek olan numuneler hazırlanmış olan seyreltme suyu ile seyreltilip, pH aralığı istenilen aralığa getirildikten sonra reaktör içerisine doldurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Metan reaktöründeki mevcut arkealar için reaktör içerisindeki pH önemli bir parametredir. Anaerobik arıtmada genel biyolojik arıtma prensibi olarak pH aralığının 6,7-8,0 arasında olması gerektiği belirtilmiştir (Öztürk, 1999). Bu yüzden reaktörün günlük giriş ve çıkış pH’ları kontrol edilmiştir. Arkeaların aktif bir şekilde çalışabilmesi için pH’yı 7’de tutmaya ve gerekirse alkalinite ilavesi yapılarak pH’ın düşürülmemesine dikkat

edilmiştir. Metan reaktörüne besleme yapılırken verilen numunenin pH aralığı $7 \pm 0,14$ arasında hazırlanarak verilmiştir. Mikrobiyal ortamı etkileyen bir parametre olmasından dolayı pH'nın çok değişkenlik göstermemesine dikkat edilerek çalışma yürütülmüştür. pH'nın değişkenlik gösterdiği dönemlerde alkalinite ilavesi ile pH metan arkeaların aktif çalışacağı aralığa getirilmiştir. Manyetik karıştırıcılı su banyosu ve anaerobik reaktörler Şekil 3.21.'de gösterilmiştir. Reaktör içerisine ortalama 4500 mg/l konsantrasyonuna sahip bir atıksu numunesi verilmiştir.



Şekil 3.21. Manyetik karıştırıcılı su banyosu ve anaerobik reaktörler

Mutfak atıklarından HTK sonrası elde edilen atıksulara anaerobik arıtım çalışması yapılmıştır. Spesifik metan aktivite testi sonrası metan reaktörü kurulmuştur. Arıtılan atıksuya; kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (uAKM), $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NH}_3\text{-N}$, NH_4 , NH_3 , NO_3 , $\text{NO}_3\text{-N}$, NO_2 , $\text{NO}_2\text{-N}$, ΣP , $\text{PO}_4\text{-P}$, PO_4 , P_2O_5 , ΣN , TOK deneyleri yapılmıştır.

3.10. Bitki Yetiştirilmesi

Marul fidelerinden oluşan deney gruplarının biri musluk suyu ile diğeri mutfak atıklarının anaerobik arıtımı sonrası elde edilen su ile beslenmiştir. Marul fidelerinin ilk günkü fotoğrafları Şekil 2.22.'de gösterilmiştir. Aynı miktarlarda sulama yapılan

bitkilerin gelişimi 3 ay boyunca izlenmiştir. Deney sonlandırıldığında marulların boyu, maksimum yaprak boyu, maksimum yaprak genişliği, ağırlığı ölçülmüştür. Kuru ağırlık, marullar 65 °C de sabit tartıma gelene kadar kurutulduktan sonra ölçülmüştür.



Şekil 3.22. Marul fideleri birinci gün

3.11. Yaşam Döngüsü Analizi

Mutfak atıklarının hidrotermal karbonizasyonunun anaerobik arıtım da dahil olmak üzere sıvı ve gaz atıklarını da içeren çevresel etkileri yaşam döngüsü analiziyle (YDA) belirlenmiştir. Fonksiyonel birim olarak 1 ton atık seçilmiştir. YDA analizleri yapılırken ISO 14040'a uygun olan Simapro 9.0.0.49 yazılımı kullanılmıştır.

Sistem sınırları, mutfak atıklarının hidrotermal karbonizasyonunun, hidrokömürün enerji geri kazanımına, HTK ile oluşan atık suyun anaerobik sindirime ve biyogazın enerji geri kazanımına kadar tüm aşamalarını içerir. Bu çalışmada, ikame yoluyla bir niteleme YDA uygulanmıştır. Biyogaz ve hidrokömürden geri kazanılan enerji, kaçınılan ürün olarak kabul edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen hidrokömürün ısı değeri, enerji geri kazanımının verimliliğini hesaplamak için kullanılmıştır. Hidrotermal karbonizasyon ve anaerobik çürütme sistemleri yakma sistemi ile

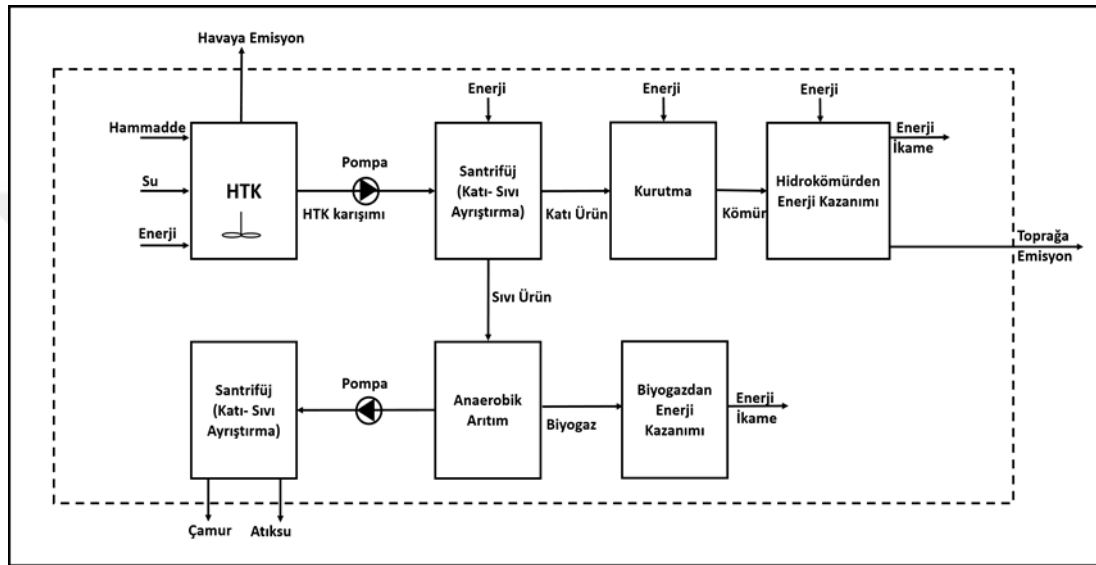
karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmada en yüksek enerji içeriği elde edilen mutfak atığı hidrotermal karbonizasyonunun hava, su ve toprak emisyonlarına ilişkin sayısal veriler, kütle dengesi uygulaması ve mühendislik hesaplaması ile kullanılmıştır (Hassim ve ark., 2010). Her adım için elektrik tüketimi Piccinno ve arkadaşları tarafından verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır (Piccinno ve ark., 2016). Bu çalışmada, CML-IA hesaplama yöntemi kullanılarak çevresel etki hesaplanmıştır. Yönteme ilişkin etki grupları; abiyotik tükenme, abiyotik tükenme (fosil yakıtlar), küresel ısınma, ozon tabakasının incilmesi, insan toksisitesi, tatlı su ekotoksisitesi, deniz ekotoksisitesi, karasal ekotoksiste, fotokimyasal oksidasyon, asitlenme ve ötrofikasyondur.

Sonuçların güvenilirliğini ve sağlamlığını kontrol etmek için varsayımlardaki, yöntemlerdeki ve verilerdeki farklılıklar kullanılarak iki duyarlılık analizi yapılmıştır. Bu analizler şu şekildedir: Duyarlılık analizi 1, kullanılan elektrik karışımı değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Mevcut çalışmada, ülkeye özgü elektrik (Türkiye) kullanılmış ve düşük karbon kaynaklarına sahip ülkelerin elektrikleriyle karşılaştırılmıştır. SimaPro 9.0.0.49'daki verilere göre, Türkiye'deki orta gerilim elektrik karışımı şu şekildedir: kömür/linyit %32,6, doğalgaz %46,0, hidro %20,5 ve yenilenebilir enerji ve atık %1,5. Yenilenebilir enerji ve atık, jeotermal, rüzgar, katı biyokütle, biyogaz ve atıkları içermektedir. Kömür bazlı elektrik profiline ek olarak, CO₂-eq açısından ortalama bir AB ülkesi ve İsveç elektrik karışımları da tanımlanmıştır. Avrupa elektriği doğalgaz bazlı elektriğe yakındır ve bu nedenle karbon içeriği daha düşüktür. %42,8 konvansiyonel termal, %26,7 nükleer, %13,3 rüzgar, %12,3 hidro ve küçük miktarlarda geri kalanını (güneş, jeotermal ve diğer) içermektedir (Eurostat, 2019). İsveç'te hidro ve nükleer santraller üretilen elektriğin %49,4'ünden fazlasını sağlarken, elektriğin %21,7'si biyoyakıt ve atıklardan üretilmektedir. İsveç, elektriğin geri kalanını petrolden (%17,3), rüzgardan (%6,6), kömürden (%3,4) ve gazdan (%1,5) elde etmektedir (IEA, 2019).

Bu çalışma yükseltilmiş verilere dayandığından ve çalışma erken aşama bir YDA olduğundan, HTK'den gelen atık su arıtma senaryosu değiştirilerek duyarlılık analizi

2 yapılmıştır. Enerji üretimi için anaerobik çürütme yerine, etkilerinin görülmesi için en kötü senaryo olarak kirli su atıksu arıtma tesisine gönderilmiştir.

Sistem sınırları ise Şekil 3.23.'te görüldüğü gibi atığın hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidrokömürün enerji geri kazanımına kadar tüm aşamaları içermektedir.



Şekil 3.23. Yaşam döngü analizi sistem sınırı

Yapılan HTK deneyleri çalışmaları sonrası hidrokömürlerde en yüksek enerji değeri elde edilen mutfak atıkları için karbonizasyon işlemi sonrasında hava, su ve toprak emisyonlarının sayısal verileri kullanılmıştır.

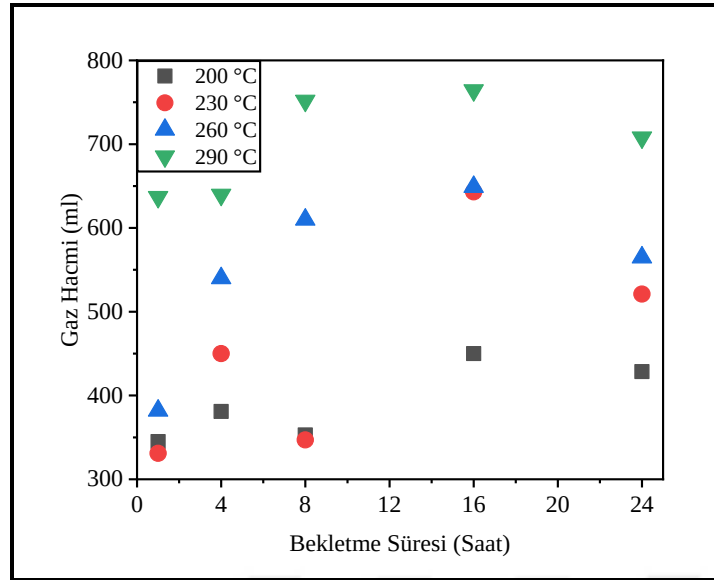
BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

HTK prosesinin ana ürünü hidrokömür olmak ile birlikte, proses sonrası oluşacak atıksu ve gaz ise yan ürünlerdir. Biyokütle türüne bağlı olarak ürün dağılımı değişiklik göstermektedir. Genelde atıksu yüksek miktarda organik ve inorganik içermekte olup biyolojik olarak arıtılabilme özelliğine sahiptirler (Funke ve ark., 2010; Ramke ve ark., 2009). Bu çalışmada elde edilen proses ürünleri; gaz, sıvı ve hidrokömür özellikleri aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

4.1. Mutfak Atıklarının Hidrotermal Karbonizasyonu

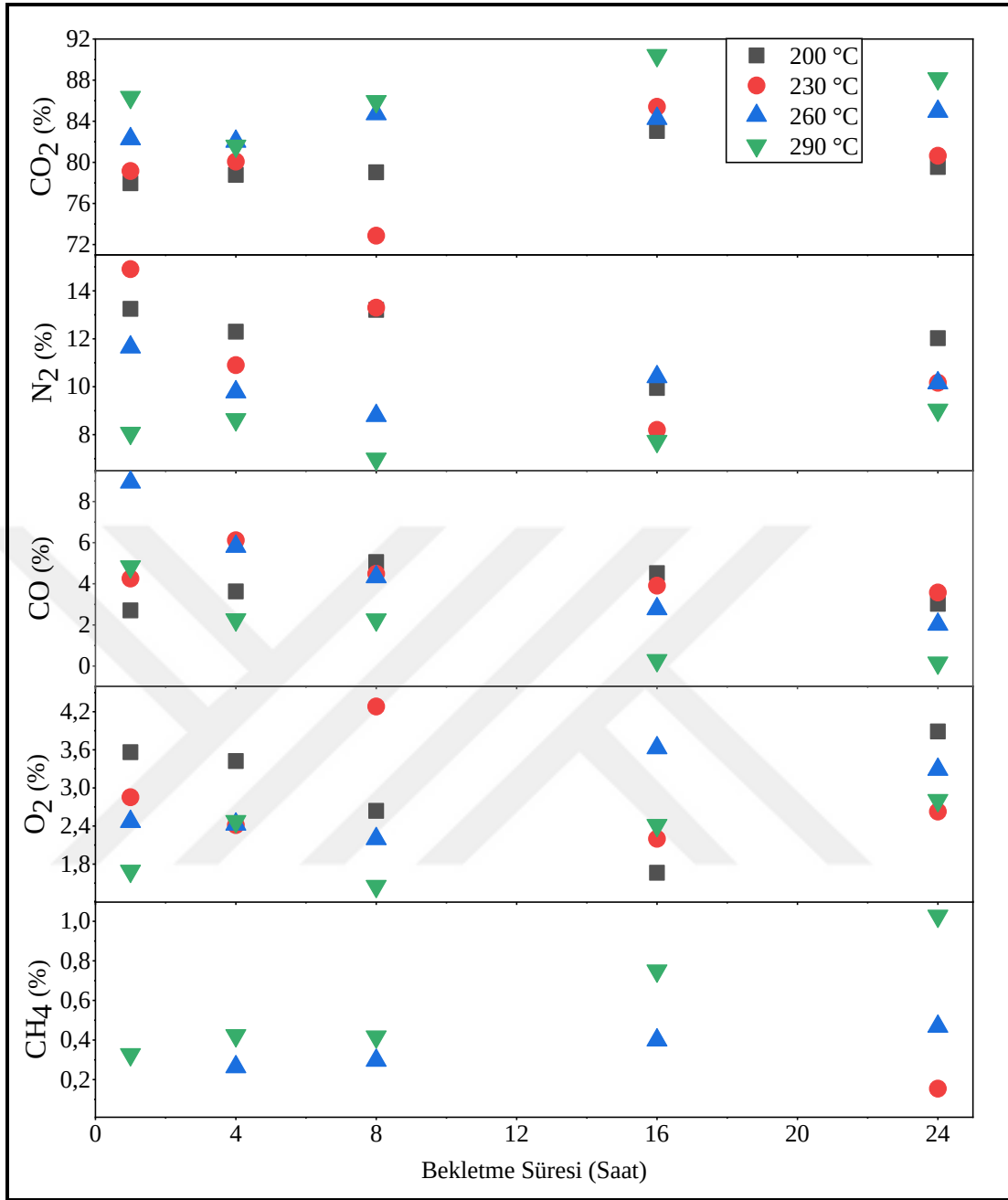
4.1.1.1. HTK sürecinde oluşan gaz içeriği

Mutfak atıklarının hidrotermal karbonizasyon çalışmaları sonrasında ortalama 490 ml gaz çıkışı ölçülmüştür. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça oluşan gaz hacminin arttığı Şekil 4.1.'de görülmektedir. Reaksiyon süresinin gaz hacmi üzerinde büyük bir etkisi olmamıştır.



Şekil 4.1. Mutfak atığı HTK sonrası oluşan gaz hacmi değişimi

HTK sırasında oluşan gaz kompozisyonu biyokütle ve reaksiyon şiddetine bağlı olarak meydana gelen dekarboksilasyon sonucunda %70-90 oranında CO₂ içerir(Ramke ve ark., 2009). HTK reaksiyonunun gaz ürünleri önemli ölçüde CO₂ içerir. İkinci en yoğun içerik olarak N₂ içerirken az miktarda CO, CH₄ ve O₂ gazı içermektedir. Reaksiyon sıcaklığının artması, daha yüksek dekarboksilasyon seviyelerine ve buna karşılık CO₂ artışına neden olmaktadır. Şekil 4.2.'de sıcaklık ve reaksiyon sürelerine bağlı olarak gaz içeriklerinin değişimi görülmektedir. Reaksiyon sonucu oluşan gazlar için gerçekleştirilen analizler CO₂ içeriğinin yaklaşık %81 olduğunu göstermektedir. Oluşan N₂ gazı ortalama %11, O₂ gazı %3 ve CO %4 civarındadır. Düşük sıcaklıklarda metan gazı ölçülmezken 260 °C sıcaklıkta uzun bekleme sürelerinde ve 290 °C sıcaklıktaki tüm bekletme sürelerinde %0,15 – %1 aralığında metan gazı açığa çıkmıştır. Li ve ark., (2013) gıda atıklarının hidrotermal karbonizasyonu sonrası oluşan gazın yüksek sıcaklıklardaki reaksiyonlarda hacimce %85 CO₂ ve %1 eser gazlar (metan, etan, propan, bütan) içerdiğini bildirmiştir.



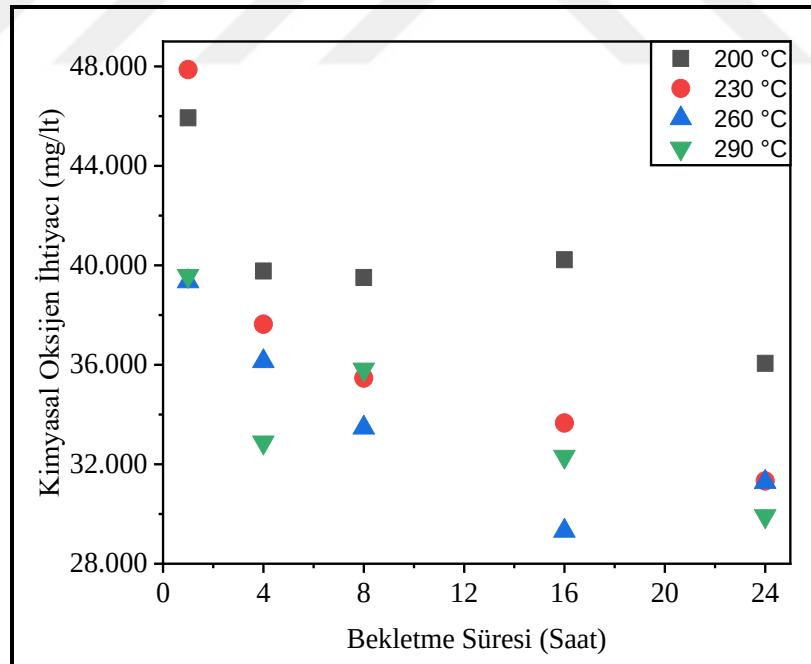
Şekil 4.2. Mutfak atığı HTK sonrası oluşan gaz içeriği

4.1.2. HTK sonrası sıvı ürün özellikleri

Mutfak atıklarının hidrotermal karbonizasyonu sonucu oluşan sıvı ürün 0,45µm çaplı filtreden süzöldükten sonra pH, iletkenlik ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) analizi yapılmıştır. KOİ değerleri ortalaması 36375 mg/l olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça oluşan sıvı ürünün kimyasal oksijen ihtiyacı değerinde azalma

görülmüştür. Şekil 4.3.'te görüldüğü gibi 1 saat ve 24 saatlik deneyler kıyaslandığında her sıcaklık değerinde reaksiyon süresi arttıkça KOİ değerinde azalma gözlemlenmiştir. En yüksek KOİ değeri 230 °C'de 1 saatlik reaksiyon sonrasında 47870 mg/lt olarak ölçülmüştür. Sıcaklık ve reaksiyon süresi arttıkça organik maddelerin parçalanarak karbonun gaz fazına geçişi artmış ve kimyasal oksijen ihtiyacında azalma olmuştur. En düşük KOİ değerleri ise değeri 260 °C'de 16 saatlik reaksiyon sonrasında 29317 mg/lt ve 290 °C'de 24 saatlik reaksiyon sonrasında 29920 mg/lt olarak ölçülmüştür.

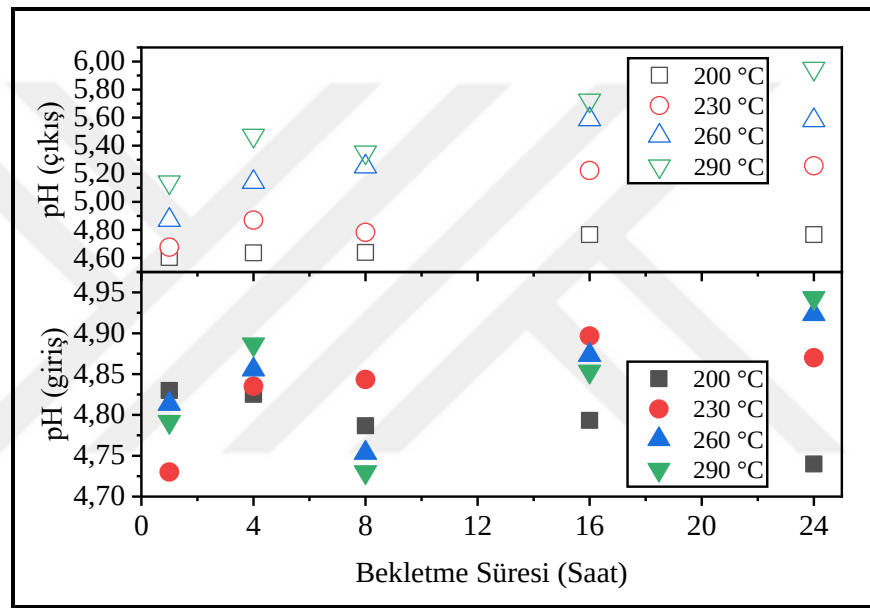
Suda çözünür organikler, gaz, yağ ve kömür oluşumunda ara ürünler olarak kabul edilir. Bu ara ürünler artan sıcaklıkla gaz ürünlerine dönüşür. Daha uzun karbonizasyon süresi, ara ürünlerin gaz bileşiklerine degradasyonunu da artırır. (Erdoğan ve ark., 2015) Erdoğan ve arkadaşlarının portakal kabuğu ile gerçekleştirdikleri 175-260 °C sıcaklıklarda 30-120 dakika süren HTK çalışmaları sonrasında KOİ değerleri hem sıcaklık hem de zamanın artmasıyla azalmıştır.



Şekil 4.3. HTK sonrası oluşan sıvı ürün KOİ değeri

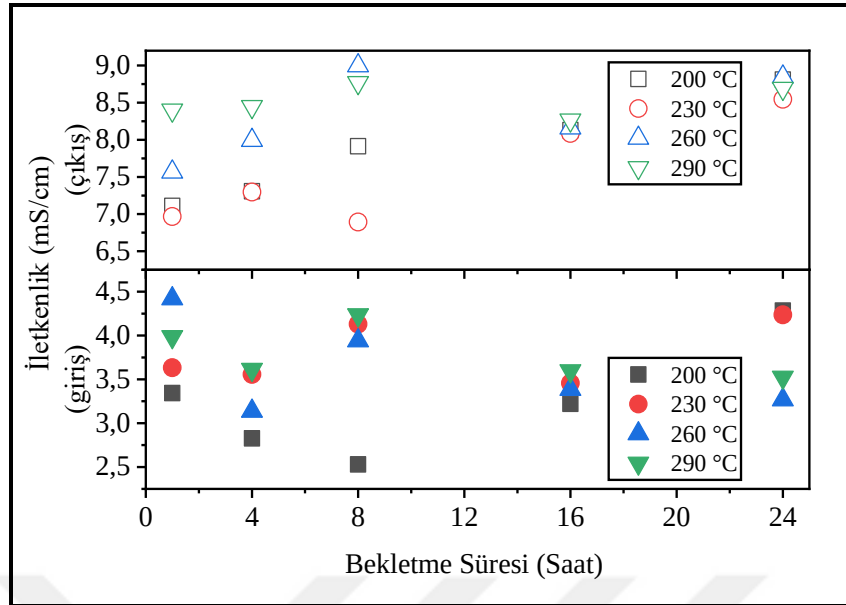
Mutfak atığı ve su karışımının pH ve iletkenlik değerleri reaksiyon öncesi ve sonrasında ölçülmüştür. pH değerleri, Şekil 4.4.'te verildiği gibi reaksiyon öncesi ve

sonrasında tüm deney şartlarında asidik aralıkta bulunmaktadır. pH değerleri, reaksiyon öncesi 4,73-4,94 aralığında ölçülmekle birlikte HTK öncesi ortalama pH 4,83 olarak hesaplanmıştır. HTK sonrası ölçülen pH değerleri 4,20-5,95 aralığında olup ortalama değer 5,09 olarak bulunmuştur. Mutfak atıklarının hidrotermal işlemleri, düşük pH değerlerine sahip bir sıvı ürün oluşturmaktadır (Yin ve ark., 2017). Tüm sıcaklık değerleri ve bekletme süreleri için reaksiyon sonrası pH değerleri artmıştır. pH artışı, organik asitlerin ayrışarak sıvıya geçmesinden veya asidik bileşiklerin buharlaşmasından kaynaklanabilir (Sun ve ark., 2013).



Şekil 4.4. HTK öncesi ve sonrası pH değerleri

HTK öncesi ve sonrası iletkenlik değerleri Şekil 4.5.'te verilmiştir. Proses suyunun iletkenlik değeri hidrotermal karbonizasyon sonrasında artmıştır. En yüksek iletkenlik değerleri 260 °C ve 290 °C sıcaklıklardaki reaksiyonlarda ölçülmüştür. İletkenlikteki artış bazı çözülmüş makromoleküler organik bileşiklerin küçük ve inorganik moleküllere ayrışmasına bağlanabilir (Sun ve ark., 2013).



Şekil 4.5. HTK öncesi ve sonrası iletkenlik değerleri

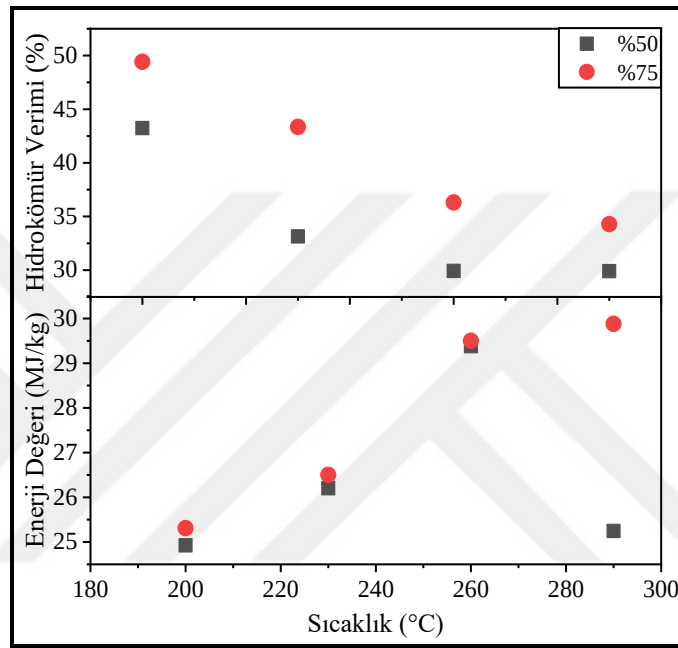
4.1.3. Hidrokömür özellikleri

Mutfak atıklarının hidrotermal karbonizasyon çalışmalarında atık/su oranı optimizasyonu için 1 saatlik deneyler, farklı sıcaklıklarda %50 ve %75 atık/su oranlarında gerçekleştirilmiştir. Tüm sıcaklıklarda %75 katı oranında elde edilen hidrokömürlerin enerji değerleri daha yüksektir. 200 °C sıcaklıkta 1 saatlik HTK ile elde edilen hidrokömürlerin enerji içeriği %50 katı oranında $24,93 \pm 0,25$ MJ/kg, %75 katı oranında $25,31 \pm 0,09$ MJ/kg olarak ölçülmüştür. 290 °C sıcaklık ve 1 saatlik reaksiyonda ise %50 katı oranında $25,25 \pm 0,19$ MJ/kg ve %75 katı oranında $29,88 \pm 0,11$ MJ/kg enerji değeri elde edilmiştir. Hidrokömür verimleri ve buna bağlı olarak enerji verimleri her sıcaklıkta %75 katı oranında %50 katı oranından daha fazla olduğu hesaplanmıştır. 290 °C sıcaklıkta 1 saatlik HTK sonrasında %50 katı oranında %29,90 olan hidrokömür verimi %75 katı oranında %34,29 a yükselirken enerji verimleri sırasıyla %40,41 ve %54,84 olarak hesaplanmıştır.

Volpe ve Fiori (2017), yaptıkları çalışmada atık/su oranı ne kadar yüksek olursa, karbonizasyon derecesinin, hidrokömür enerji değerlerinin ve hidrokömür veriminin o kadar yüksek olduğunu bulmuşlardır. Katı oranı ve sıcaklığın artması daha yüksek

karbon içeriğine ve dolayısıyla daha yüksek enerji değerlerine sahip kömür oluşumunu desteklemektedir.

Mutfak atığı farklı oranlarda hidrokömür verimleri ve enerji değerleri Şekil 4.6.'da verilmiştir. Enerji değerleri ve hidrokömür verimlerinin %50 katı oranına göre daha fazla olması nedeniyle çalışmaya %75 atık oranı ile devam edilmiştir.



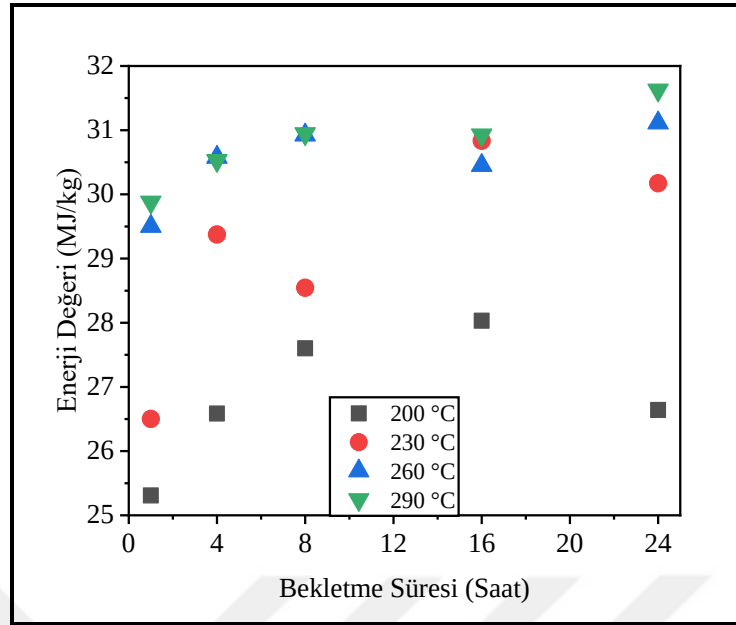
Şekil 4.6. Mutfak atığı farklı oranlarda hidrokömür verimleri ve enerji değerleri

Mutfak atıkları için %75 katı/su oranı seçildikten sonra gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon deney şartları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Mutfak atıklarının HTK deney şartları

Bekleme Süresi (Saat)	1	4	8	16	24
Sıcaklık (°C)	200	230	260	290	
Katı/Su Oranı (%)	75				

Mutfak atığının hidrotermal karbonizasyonunda %75 katı oranı ile yapılan çalışmalar sonucunda oluşan hidrokömürün enerji değeri sonuçları Şekil 4.7.'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Hidrokömür enerji değerleri

Şekil 4.7.'de görüleceği gibi %75 katı oranında elde edilen hidrokömür enerji değerleri üzerinde sıcaklık ve bekletme süresindeki artışların olumlu bir etkisi olmuştur. Özellikle 260 °C ve 290 °C sıcaklıklarda 16 ve 24 saat bekletme sürelerinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen hidrokömürlerin enerji değerleri kısa süreli ve 200 °C sıcaklıkta elde edilene göre oldukça yüksektir. 200 °C sıcaklıkta 1 saatlik reaksiyonda $25,31 \pm 0,09$ MJ/kg olan enerji değeri, yukarıda bahsedilen yüksek sıcaklık ve uzun bekletme süresi şartlarında ortalama 31 MJ/kg olarak ölçülmüştür.

230 °C sıcaklık değeri için artan bekletme süreleri ile enerji değerleri $26,50 \pm 0,21$ MJ/kg'dan $30,19 \pm 0,16$ MJ/kg'a artış gösterirken sabit bekletme süresi 24 saat için 200 °C'den 290 °C'ye artan sıcaklıklarda hidrokömürün enerji değerleri $26,64 \pm 0,18$ MJ/kg'dan $31,63 \pm 0,19$ MJ/kg'a kadar artış göstermiştir. En yüksek hidrokömür enerji değeri 290 °C sıcaklıkta 24 saat bekletme süresinde $31,63 \pm 0,19$ MJ/kg olarak elde edilmiştir.

Ölçülen enerji içeriği değerlerinin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. McGaughy ve Toufiq Reza, yemekhaneden aldıkları çoğunlukla yeşil sebzeler, tavuk eti, domates sosu ve makarnadan oluşan mutfak atıkları ile yaptıkları çalışmada 30 dakika süren 200 °C, 230 °C ve 260 °C sıcaklıkta Hidrotermal karbonizasyon işlemi

gerçekleştirmiştir. Ham muftak atığı $25,1 \pm 1.0$ MJ/kg üst ısı değere sahipken $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ de $30,5$ MJ/kg değere ulaşmışlardır. 230 ve $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta sırasıyla $32,3 \pm 0,5$ MJ/kg ve $33,1 \pm 0,5$ MJ/kg enerji elde etmişlerdir (McGaughy ve Toufiq Reza, 2018). UI ve arkadaşlarının hazırladığı yemek atıkları yaklaşık 15 MJ/kg enerji değerine sahipken $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki HTK ile sırasıyla 20.81 MJ/kg, 28.98 MJ/kg ve 31 MJ/kg 'a yükseltmişlerdir (UI ve ark., 2018).

$\%50$ katı/su oranında gerçekleştirilen hidrokömürlerin kül içeriği $\%4,50 - \%6,22$ arasında değişmektedir (Tablo 4.2.). $\%75$ katı oranında ise $\%5,10 - \%8,01$ aralığında değişmiştir. Hidrokömürleşmenin ardından kül içeriği azalmıştır. Biyokütledeki inorganiklerin önemli bir kısmı basınç altında sıcak suda çözüldüğünden, nihai hidrokömür ürününde daha az miktarda kül oluşabilir (Sevilla ve Fuertes., 2009a). Sıcaklık artışıyla kül miktarında artış görülmüştür. $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ortalama $\%5,36$ kül oranı hesaplanırken $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ortalama $\%7,04$ olarak bulunmuştur. Yüksek sıcaklıkta kül içeriğinin artmasının nedeni hidrokömürün gözenekli yapısı içinde bir miktar inorganik element emilmesi olabilir. Ayrıca inorganiklerin çözünürlüğündeki azalma ve çökme nedeniyle de artış görülmüş olabilir (Zhang ve ark., 2018).

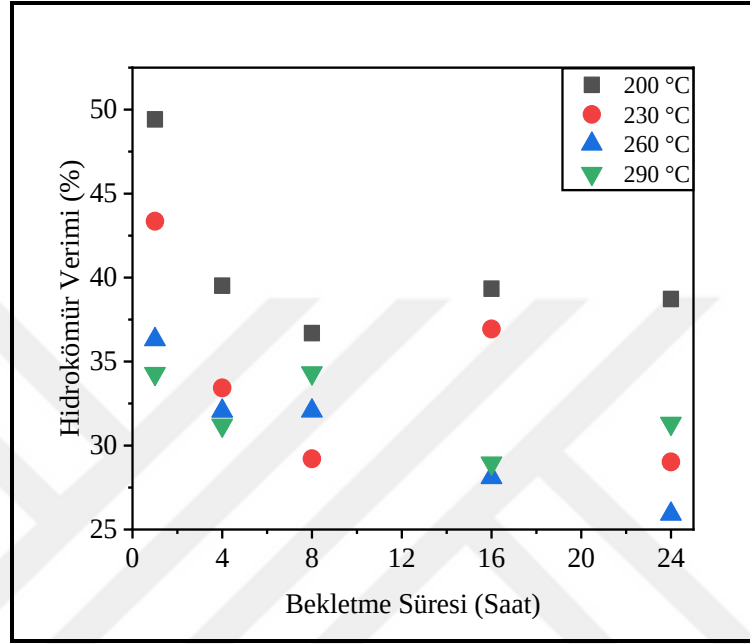
Uçucu madde miktarı her sıcaklıktaki hidrotermal karbonizasyonda reaksiyon süresi 8 saate kadar azalma göstermiş ve 8 saatlik reaksiyonlarda hafif bir yükselme görülmüştür. 16 saatlik reaksiyonlarda tekrar uçucu madde miktarı azalmaya devam etmiştir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça uçucu katı madde oranı azalmıştır. $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 saatlik reaksiyonda $\%94,72$ ve $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 1 saatlik reaksiyonda $\%93,68$ olarak bulunmuştur. $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki reaksiyonlarda 1 ve 24 saat için sırasıyla $\%93,43$ ve $\%91,99$ olarak hesaplanmıştır. Uçucu madde miktarı, hidroliz reaksiyonu nedeniyle azalmış ve reaksiyon sıcaklığı yükseldikçe azalması daha ılımlı hale gelmiştir, bu da sıcaklığın etkisinin zayıflamasına bağlanabilir (Zheng ve ark., 2019).

Tablo 4.2. Mutfak atığı hidrokömürlerinin yaklaşık analiz ve enerji değerleri

Sıcaklık (°C)	Oran (%)	Süre (Saat)	Toplam Katı Madde (%)	Nem Muhtevası (%)	Uçucu Katı Madde (%)	Kül İçeriği (%)	Enerji Değeri (MJ/Kg)
200	50	1	13,15	86,85	95,50	4,50	24,93 ± 0,25
230	50	1	23,80	76,20	95,10	4,90	26,20 ± 0,08
260	50	1	37,26	62,74	93,78	6,22	29,55 ± 0,23
290	50	1	34,07	65,93	94,09	5,91	25,25 ± 0,19
200	75	1	22,76	77,24	94,72	5,28	25,31 ± 0,09
200	75	4	21,55	78,45	94,74	5,26	26,59 ± 0,09
200	75	8	30,36	69,64	94,90	5,10	27,60 ± 0,19
200	75	16	30,52	69,48	94,38	5,62	28,03 ± 0,06
200	75	24	25,36	74,64	94,47	5,53	26,64 ± 0,18
230	75	1	22,06	77,94	94,61	5,39	26,50 ± 0,21
230	75	4	32,31	67,69	94,22	5,78	29,38 ± 0,08
230	75	8	34,09	65,91	94,73	5,27	28,54 ± 0,04
230	75	16	35,19	64,81	94,45	5,55	30,84 ± 0,06
230	75	24	39,40	60,60	94,82	5,18	30,19 ± 0,16
260	75	1	34,79	65,21	93,68	6,32	29,50 ± 0,05
260	75	4	41,74	58,26	94,55	5,45	30,58 ± 0,11
260	75	8	38,57	61,43	93,88	6,12	30,92 ± 0,11
260	75	16	37,60	62,40	93,40	6,60	30,45 ± 0,16
260	75	24	43,88	56,12	93,70	6,30	31,11 ± 0,16
290	75	1	30,52	69,48	93,43	6,57	29,88 ± 0,11
290	75	4	39,87	60,13	93,22	6,78	30,53 ± 0,12
290	75	8	43,60	56,40	93,83	6,17	30,95 ± 0,15
290	75	16	46,57	53,43	92,33	7,67	30,93 ± 0,21
290	75	24	48,53	51,47	91,99	8,01	31,63 ± 0,19

HTK esnasında, hidroliz ve oksijen tüketimi reaksiyonuyla biyokütle bileşeninin bozunmasına bağlı olarak artan reaksiyon sıcaklıklarında hidrokömür verimlerinde azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.8.). 4 saatlik bekletme süresi için reaksiyon sıcaklığının 200 °C'den 290 °C'ye yükselmesi mutfak atığının hidrokömür veriminde %39,51'den %31,21'e bir azalmayla sonuçlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığının etkisi incelendiğinde 200 °C sıcaklık değerinde bekletme sürelerindeki 1 saatten 24 saate olan artışta hidrokömür veriminde %49,42'den %38,73'e kadar azalma gözlemlenmiştir. Benzer sonuçlar literatürde Nakason ve ark., 2017 yaptığı çalışmada işlem sıcaklığının 140 °C'den 200 °C'ye yükselmesi ile hindistan cevizi kabuğu ve pirinç kabuğunun hidrokömür verimleri sırasıyla %77,1'den %67,8'e ve %86,7'den %69,0'a kadar azalma göstermiş ve 1 ila 4 saatlik bekletme süresinde hidrokömür verimleri sırasıyla %70,9'dan %67,8'e, %70,1'den %69,0'a hafif bir azalmayla sonuçlanmıştır. Mısır silajı ile yapılmış bir başka çalışmada da benzer bir şekilde 190 °C'de %71, 250 °C'de %35 verim elde edilmiştir (Mumme ve ark., 2011). Hidrokömür verimindeki azalmalar, muhtemelen, sıcaklıktaki artışların bileşiğin buharlaşması ve çözünmesi potansiyelini artırması ve hammadde hidrolizinin ve dehidrasyonun

kapsamının reaksiyon sıcaklığıyla artması nedeniyle görülmektedir (Li ve ark., 2020). Li ve ark. yaptıkları çalışmada reaksiyon sıcaklığının hem hidrokömür enerji içeriği hem de hidrokömür verimleri üzerinde etkili bir rol oynadığını bildirmiştir (Li ve ark., 2018).

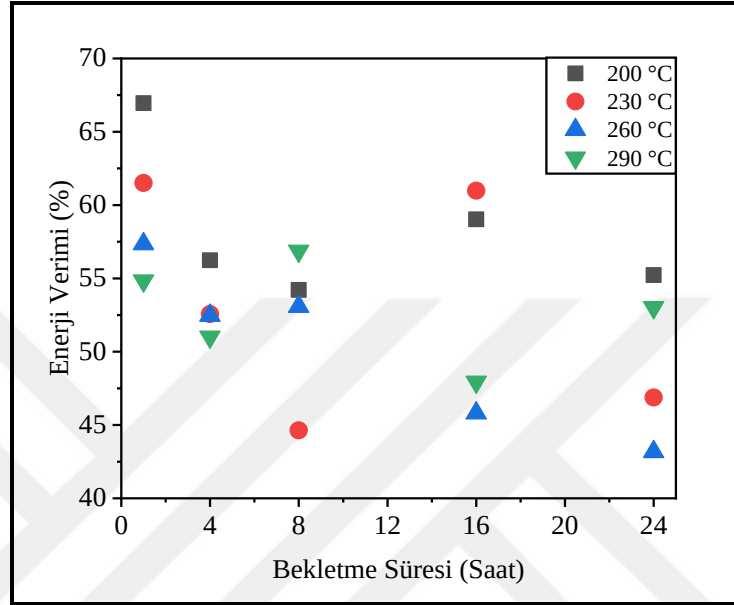


Şekil 4.8. Hidrokömür verimleri

En yüksek hidrokömür veriminin tüm reaksiyon süreleri için 200 °C de elde edildiği görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda hidrokömür verimlerindeki azalmalar enerji veriminde de azalmaya neden olmaktadır. Hidrokömürden elde edilecek enerjiyi en üst seviyeye çıkarmak için hidrokömür verimlerine de dikkat edilmesi gerektiği görülmektedir.

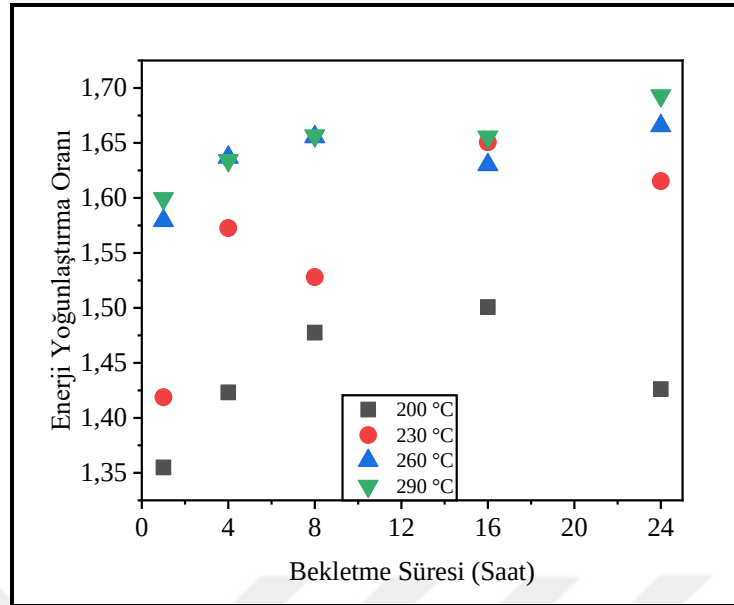
Mutfak atığının enerji verimi değeri sıcaklığın artmasıyla azalmıştır (Şekil 4.9.). Sıcaklığın artmasıyla sıvı ve gaz faza geçen organik içerik katı kütlede azalmaya neden olurken enerji verimi de hidrokömür ağırlığı ile bağlantılı olarak azalmaktadır. 200 °C' den 290 °C' ye kadar artan sıcaklıkta sabit bekletme süresi 1 saat incelendiğinde %66,95'ten %54,84'e doğru bir azalma olduğu görülmektedir. 230 °C sıcaklıkta 8 saatlik reaksiyonda %44,63 olan enerji verimi 16 saatlik reaksiyonda %60,98'e yükselmiştir. En yüksek enerji verimi en düşük sıcaklık ve en kısa süredeki hidrotermal karbonizasyonda elde edilmiştir. Liu ve ark, yaptıkları çalışmada en yüksek enerji

verimini en düşük sıcaklıkta elde etmiştir. Enerji verimi genel olarak sıcaklık arttıkça azalmış ve en düşük enerji veriminin hindistan cevizi lifi için 350 °C sıcaklıkta %55,78 ve okaliptus yaprakları için 375 °C de %42,78 olduğunu bildirmişlerdir (Liu ve ark., 2013).



Şekil 4.9. Hidrokömür enerji verimleri

Hidrokömürlerin enerji yoğunlaşması, dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarının neden olduğu katı kütlenin azalması, yüksek karbon içeriği ve oksijen içeriğinin azalmasıyla ortaya çıkması sonucunda meydana gelir. Hidrokömür ile ilişkili enerji yoğunlaştırma oranları farklı bekletme süresinde 200 °C sıcaklıkta 1 saatlik reaksiyonda 1,35 olan enerji yoğunlaştırma oranı 290 °C 1 saatlik karbonizasyonda 1,60'a yükselmiştir. En yüksek enerji yoğunlaştırma oranı en yüksek sıcaklık ve bekletme süresi olan 290 °C 24 saatlik reaksiyonda 1,69 olarak bulunmuştur. Şekil 4.10.'da farklı bekletme süresinde farklı sıcaklıklarda gerçekleşen deneylerin enerji yoğunlaştırma oranları verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere artan sıcaklıklarda enerji yoğunlaştırma oranları önemli bir artış göstermiştir.



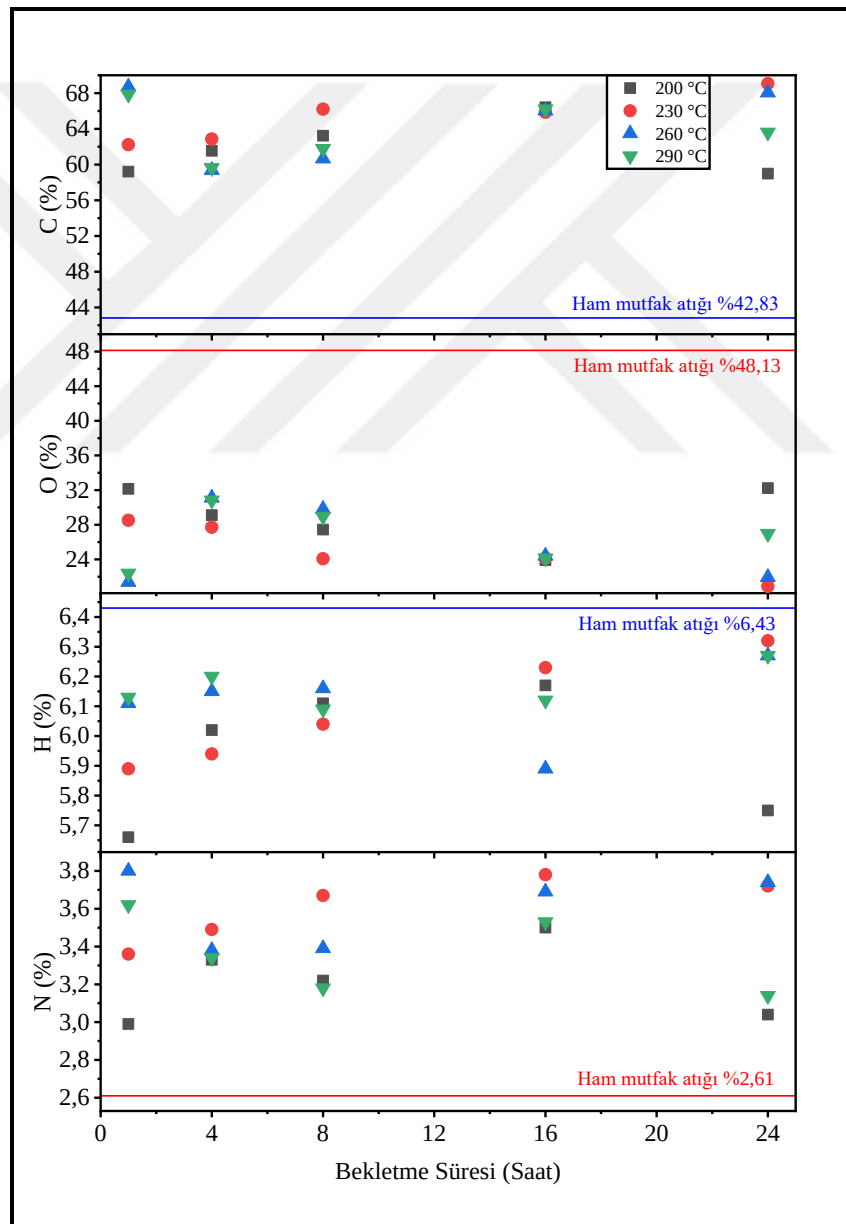
Şekil 4.10. Hidrokömür enerji yoğunlaştırma oranları

Literatüre bakıldığında, UI ve arkadaşlarının yemek atıkları ile yaptıkları çalışmada incelenen sıcaklık aralığı (200-300 °C) için enerji yoğunlaşma oranı 1,83 ile 2,08 arasında ve enerji verimi %12,81 ile %10,92 arasında değişmiştir (UI ve ark., 2018). Zheng ve arkadaşları, kampüs kantininden topladıkları pirinç ve sebze miktarı yüksek olan az miktarda soya, domuz eti, balık ve kemikten oluşan mutfak atığı ile HTK çalışması yapmışlardır. 180 °C, 230 °C ve 280 °C sıcaklıktaki çalışmalarda elde ettikleri enerji yoğunlaştırma oranları sırasıyla 1,23 - 1,37 - 1,40 olarak verilmiştir (Zheng ve ark., 2019).

Karbona kıyasla daha yüksek oksijen ve hidrojen oranı, bir yakıtın enerji değerini, karbon-oksijen ve karbon-hidrojen bağlarında bulunan daha düşük enerji nedeniyle karbon-karbon bağlarına göre azaltır (McKendry, 2002). Hidrotermal karbonizasyon sırasında meydana gelen dehidrasyon ve dekarboksilasyon, H/C (hidrojen/karbon) ve O/C (oksijen/karbon) oranlarını düşürerek biyokütleyi karbonize eden işlem adımlarıdır (Funke ve Ziegler, 2010).

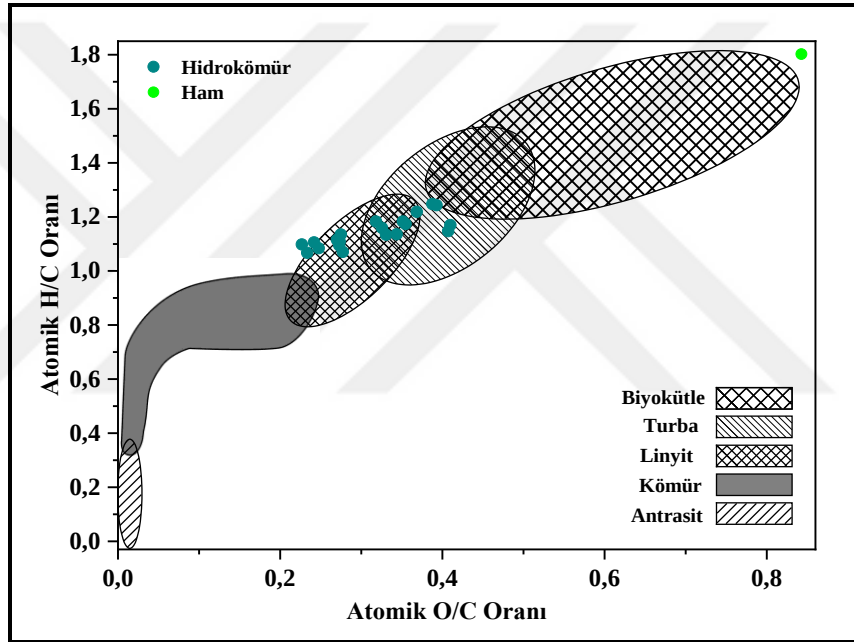
Hidroksil grupları genellikle dehidrasyon yoluyla uzaklaştırılırken, karboksil ve karbonil grupları dekarboksilasyona girer. Elementel analizin sonuçları Şekil 4.11.'de verilmiştir. Üretilen hidrokömürlerin karbon içerikleri atık biyokütleye kıyasla tüm

deneylerde yüksek çıkmıştır. Hidrokömür örneklerinde hidrojen ve oksijen değerleri biyokütleyle oranla azalış gösterirken karbon içeriği artmıştır. Mutfak atıklarından elde edilen hidrokömürlerin karbon içeriği %59 - %69 arasında değişmektedir. %75 katı oranıyla yapılan hidrotermal karbonizasyon çalışmaları sonrası elde edilen hidrokömürlerin elementel analiz sonuçlarında karbon ortalama %63,87 oranla en yüksek içeriğe sahipken oksijen %26,60 ayrıca hidrojen %6,08 ve azot %3,45 olarak bulunmuştur. En yüksek karbon içeriği 230 °C sıcaklıkta 24 saatlik reaksiyonda %69,07 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.11. Hidrokömür elementel analiz sonuçları

Şekil 4.12.'de görülen Van Krevelen diyagramı, ham mutfak atığı ve hidrokömürlerinin H/C ve O/C atomik oranlarının değişimini gösterir. Şekilden H/C ve O/C oranlarının ham atıktan hidrokömürlere değişiminin dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonu yollarını izlediği, demetanizasyon reaksiyonunun ihmal edilebilir bir etki aldığı görülebilir. Oluşan hidrokömürlerin turba ve linyit bölgelerinde bulunduğu görülmektedir. Düşük O/C ve H/C atomik oranlara sahip bir katı yakıt, daha az duman ve su buharı salınımı nedeniyle temiz yakıt olarak kabul edilebilir (Liu ve ark., 2013). Ayrıca yanma işlemi sırasında daha az enerji kaybı olacaktır.

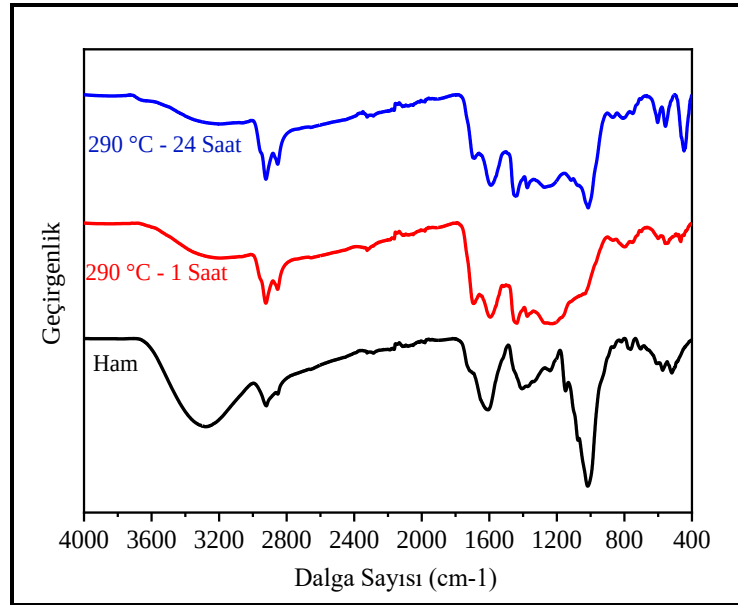


Şekil 4.12. Mutfak atığı ve hidrokömürlerinin Van Krevelen Diyagramı

Mutfak atıklarının hidrokömürlerinde en yüksek enerji değerleri 290 °C sıcaklıktaki reaksiyonlarda elde edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında ham mutfak atığına kıyasla elde edilen hidrokömürlerin ve bekletme süresinin etkisinin incelenebilmesi için FTIR, XRD ve SEM analizleri ham mutfak atığı, 290 °C sıcaklıkta 1 saatlik ve 24 saatlik reaksiyonlarda elde edilen hidrokömürlere uygulanmıştır.

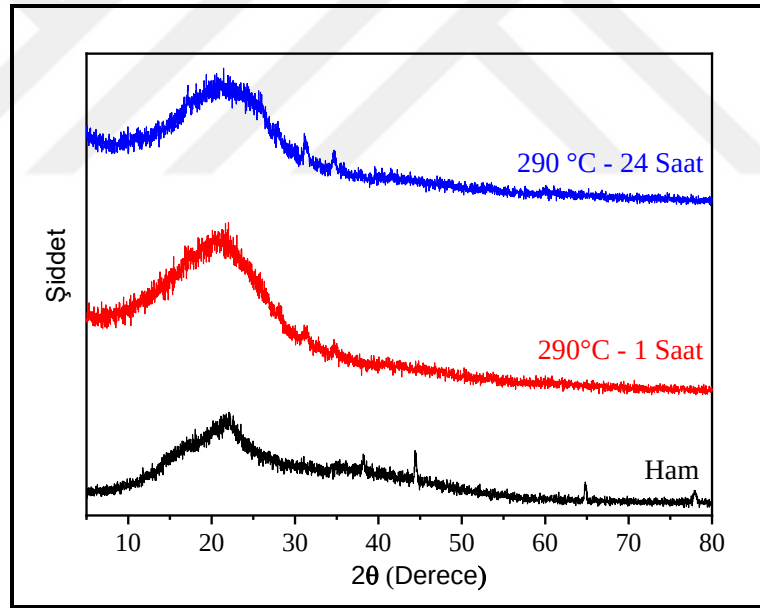
Şekil 4.13.'te ham mutfak atığı ve hidrokömürlerinin FTIR analiz sonuçları verilmiştir. 3570-3200 cm^{-1} aralığındaki geniş adsorpsiyon bantları esas olarak hidroksil gruplarındaki (-OH) titreşimlerinden kaynaklanır (Coates, 2006; Nandiyanto ve ark.,

2019). Şekilde ham mutfak atığında görülen 3280 cm^{-1} 'deki bant hidrotermal karbonizasyon işleminden sonra daha az yoğun hale gelmiştir. Hidrokömürlerdeki pik yoğunluğunun azalması dehidrasyon reaksiyonunun oluştuğunu gösterir (Chen ve ark., 2018; Wang ve ark., 2018a; He ve ark., 2019, Zheng ve ark., 2019). Hidroksil aralığındaki pikte 1 saatlik reaksiyonda büyük bir azalma görülürken 24 saatlik reaksiyonda neredeyse kaybolmuştur. -OH aralığındaki pikin kaybolması hidrokömürde su olmadığını göstermektedir (Ul ve ark., 2018). $2935\text{-}2915\text{ cm}^{-1}$ ve $2865\text{-}2845\text{ cm}^{-1}$ bant aralığı asimetrik ve simetrik olmak üzere metilen (-C-H) gruplarındaki titreşimi temsil eder (Coates, 2006; Nandiyanto ve ark., 2019). Şekilde 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} de görülen piklerin hidrokömürlerde daha belirgin hale gelmesi hidrotermal karbonizasyon işlemi sonrası alifatik yapıların varlığına atfedilebilir (He ve ark., 2019; Wang ve ark., 2018a). Özellikle, 24 saatlik reaksiyonun göreceli olarak daha yüksek enerji değerine katkıda bulunan C ve H içeriğinde artış sağladığını göstermektedir (Zheng ve ark., 2019). Hidrokömürlerde 1690 cm^{-1} de görülen pik, bir karboksil, karbonil veya ester grubuna karşılık gelir ve hidrokömür yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığını gösterir (Wang ve ark., 2018a). 1445 cm^{-1} de hidrokömürlerde görülen pik, HTK dan sonra artan aromatik bileşiklerde C=C bağının gerilme titreşimini göstermektedir (He ve ark., 2019).



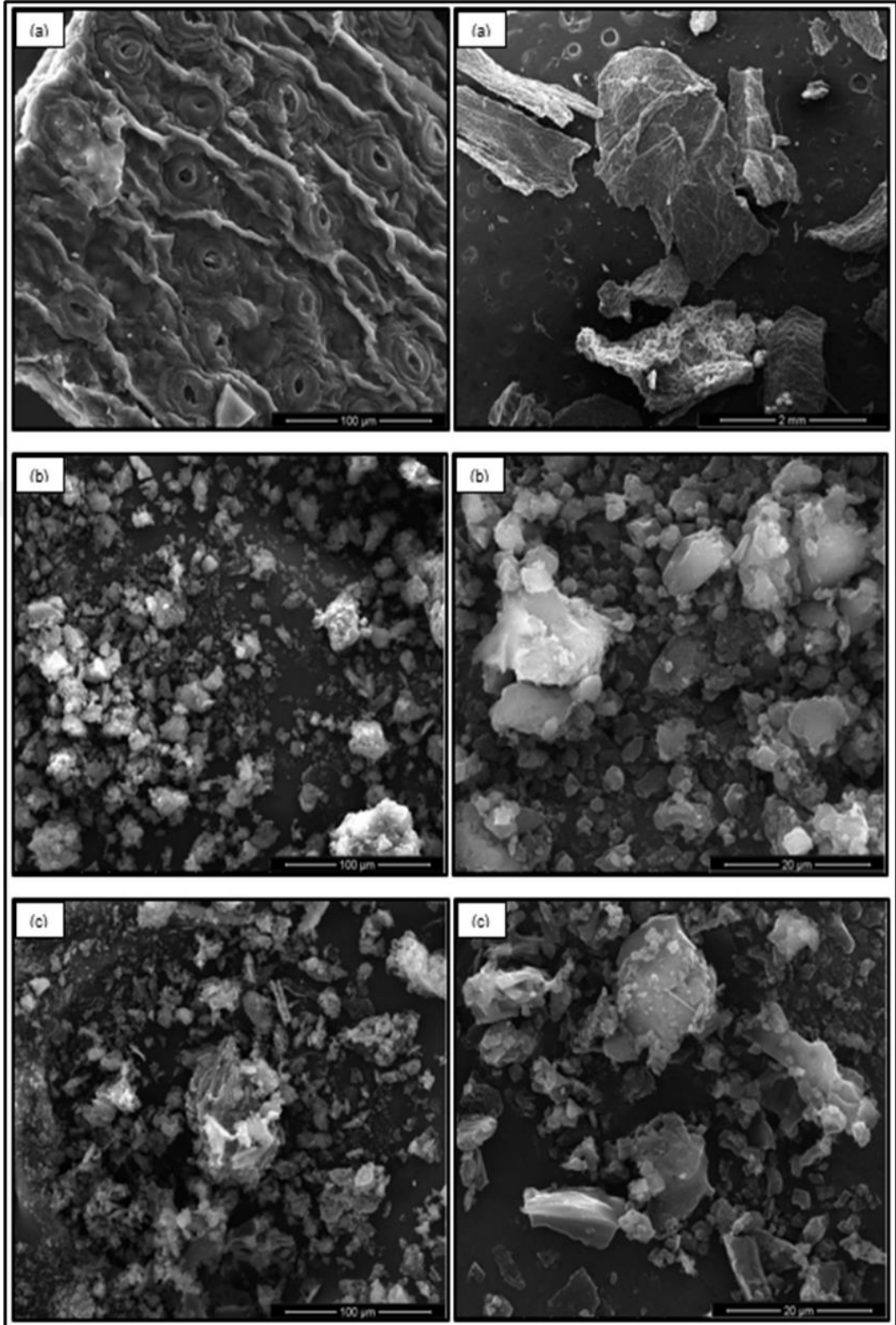
Şekil 4.13. Mutfak atığı ve hidrokömürlerinin FTIR Spektrumu

Ham mutfak atığı ve hidrokömürlerinin XRD sonuçları Şekil 4.14.'te verilmiştir. Hidrokömürlerde $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$ arasındaki geniş bant ham mutfak atığı ve hidrokömürlerde görülmektedir. Geniş karakteristik özellik, amorf fazın ana varlığını göstermektedir (Saqib ve ark., 2018). Sıcaklık ve bekleme süresi arttıkça daha basık hale gelen bir pik görülmektedir. Pik zirvesinin 1 saatlik reaksiyon sonrası elde edilen hidrokömürde daha dar oluşması ile birlikte 24 saatlik reaksiyonda daha yüksek 2θ açısına kayması, karbon numunelerinin daha fazla grafitleştiğini ve kristalli grafit boyutunun daha büyük olduğunu göstermektedir (Guntagerng ve ark., 2018). Hidrokömürde $2\theta = 31,2^\circ$ ve $34,7^\circ$ 'lerde zayıf pikler oluştuğu görülmektedir. Ham mutfak atığında görülen $38,2^\circ$ ve $44,5^\circ$ 'lerdeki pikler ise hidrotermal karbonizasyon sonrasında kaybolmuştur. XRD sonuçları hidrokömürlerdeki yapısal değişikliği desteklemektedir. Niteliksel olarak hidrokömürlerin kolayca sıkıştırılabilen, koyu kahverengi - siyah renkli ve yüksek enerji yoğunluklu bir toz olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.14. Mutfak atığı ve hidrokömürlerinin XRD grafiği

SEM görüntüleri, farklı bekletme sürelerinde üretilen hidrokömürler arasında fark sergiliyor ve HTK işleminden dolayı lignoselülozik yapının bozulduğunu gösteriyor. Şekil 4.15.'te görüldüğü gibi ham mutfak atığı nispeten düzgün yapıyken hidrokömürlerin mikro yapısı oldukça farklıdır. Hidrokömürde parçalanmış yapılar görülebilmekte ve bekletme süresi arttıkça morfolojik yapının değiştiği görülmektedir.



(a) Ham mutfak atığı, (b) 290 °C 1 saat HTK, (c) 290 °C 24 saat HTK

Şekil 4.15. Mutfak atığı SEM görüntüleri

Mutfak atığının ham hali ve 24 saat bekletme süresinde farklı sıcaklıklar (200 °C, 230 °C, 260 °C, 290 °C) ile elde edilen hidrokömürlere BET analizi yapılmıştır. Kömürün mikroskobik parçacıklarının boyutu ve şekli doğrudan gözenekliliğini ve yüzey alanını etkiler. Brunauer-Emmett - Teller (BET) analizi ile yapılan yüzey alanı analizlerinin sonuçları Tablo 4.3.'te gösterilmektedir.

Tablo 4.3. Mutfak Atığının farklı sıcaklıklarda bulunan yüzey alanı sonuçları

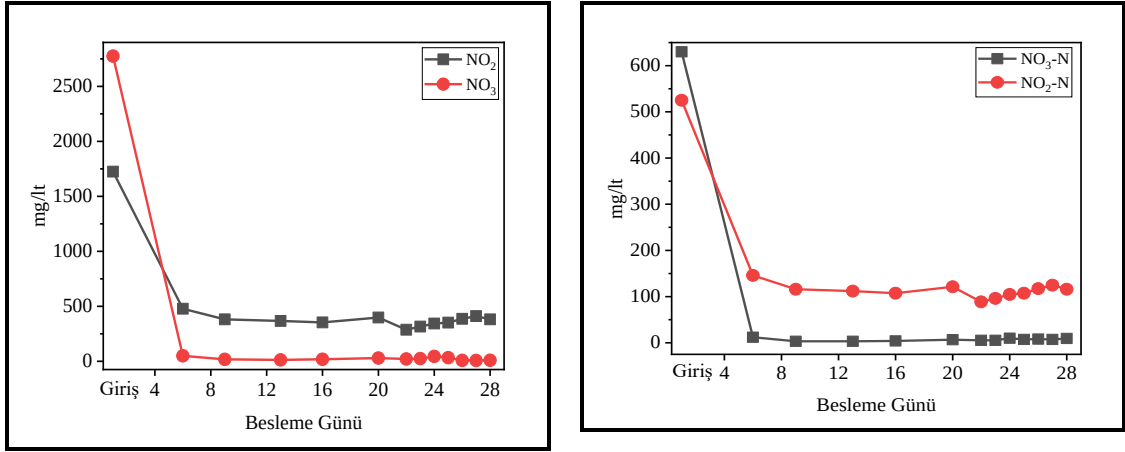
Mutfak Atığı	Ham Hali	200 °C	230 °C	260 °C	290 °C
Yüzey Alanı (m ² /g)	1,065	1,207	1,339	6,967	8,835

Yapılan BET analizinde de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla yüzey alanı artmıştır. 260 °C ve 290 °C de elde edilen hidrokömürlere bakıldığında ham mutfak atığına göre önemli derecede yüzey alanının arttığı görülmektedir. Yüzey alanının artması gözenekliliğin sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığını göstermektedir. Artan gözeneklilik iyi bir adsorblama özelliğine sahiptir. Yapılan BET analizinin sonucu mutfak atığının nispeten aktif karbon özelliği göstereceğine işaret etmektedir.

4.1.4. Anaerobik arıtma çalışması

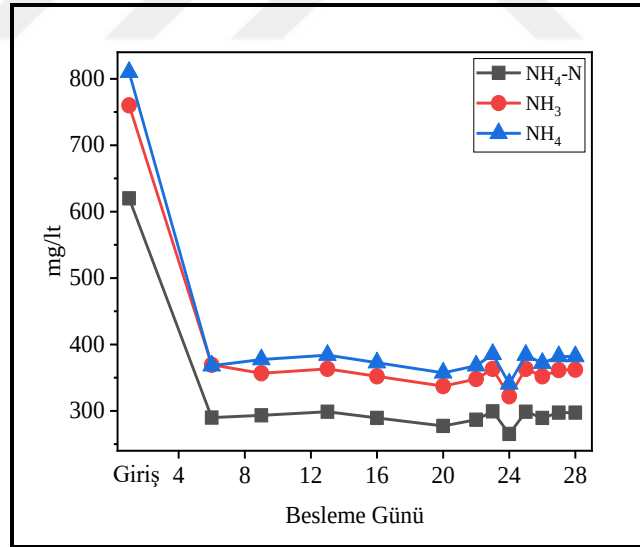
Mutfak atıklarının HTK sı sonrası oluşan atıksuya anaerobik arıtım çalışması gerçekleştirilmiş ve 50000 mg/l civarındaki HTK atıksuyunun kimyasal oksijen ihtiyacı değeri 2000 mg/l seviyesine indirilmiştir. çKOİ değeri ise HTK suyunda 18000 mg/l iken anaerobik arıtım sonrası 800 mg/l değerleri ölçülmüştür.

Mutfak atıklarının HTK sı sonrası oluşan atıksuyun anaerobik arıtım çalışması sürecinde ölçülen parametrelerin grafikleri verilmiştir. Anaerobik arıtım sürecinde NO₂, NO₃, NO₂-N ve NO₃-N değerleri Şekil 4.16.'da verilmiştir.



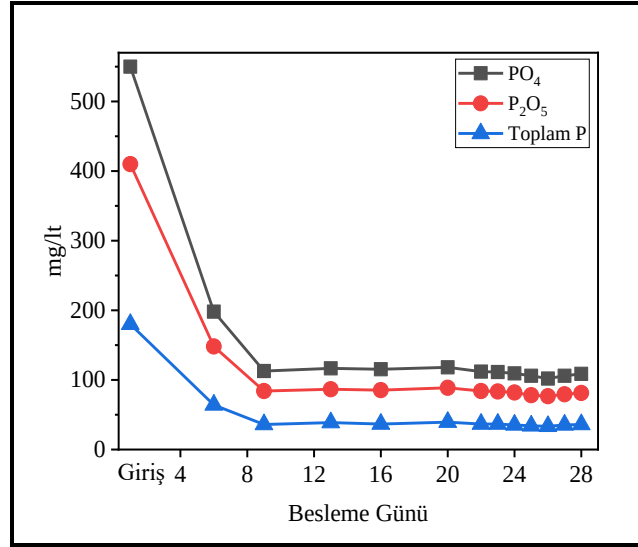
Şekil 4.16. Anaerobik arıtım sürecinde NO_2 , NO_3 , $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ değerleri

Anaerobik arıtım öncesi HTK atıksuyun Nitrit ve Nitrat konsantrasyonu sırasıyla 2750- 1750 mg/l olarak ölçülmüştür. Anaerobik arıtım sonucunda Nitrit değeri 381 mg/lt Nitrat değeri ise 9,3 mg/l olarak ölçülmüştür. Başlangıçta $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonu sırasıyla 650-540 mg/l olan HTK atıksuyunun anaerobik arıtım sonucunda konsantrasyon değerleri 140-20 mg/l değerine düşmüştür.



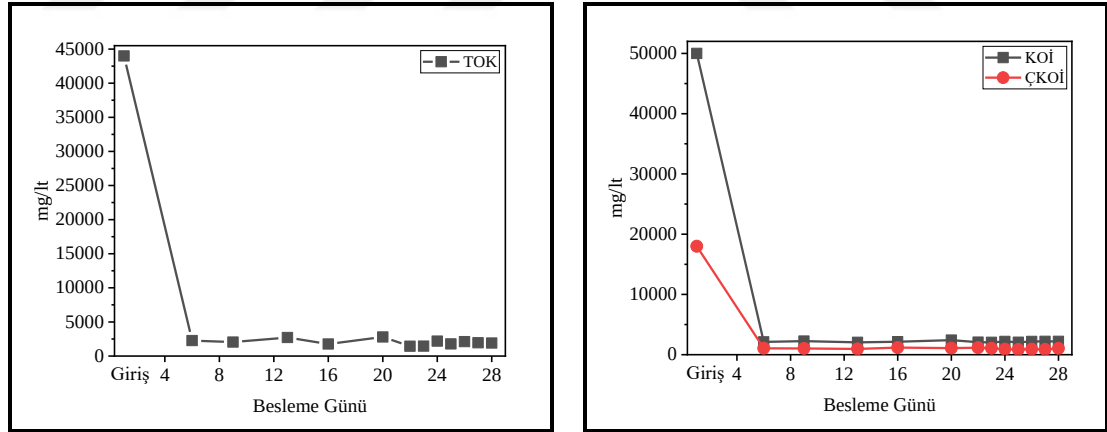
Şekil 4.17. Anaerobik arıtım sürecinde $\text{NH}_4\text{-N}$, NH_3 ve NH_4 değerleri

$\text{NH}_4\text{-N}$, NH_3 , NH_4 parametreleri HTK atıksuyunda sırayla 620, 760, 810 mg/l olarak ölçülmüştür. İki buçuk aylık ölçümler sonucunda $\text{NH}_4\text{-N}$, NH_3 , NH_4 parametrelerinin azaldığı kaydedilmiştir (Şekil 4.17.). $\text{NH}_4\text{-N}$ 320 mg/l, NH_3 360 mg/l ve NH_4 380 mg/l olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.18. Anaerobik artım sürecinde PO₄, P₂O₅ ve toplam P değerleri

HTK atıksuyunun anaerobik arıtım öncesi PO₄, P₂O₅, Toplam P değerleri ölçülmüş ve sırayla 550, 410, 170 mg/l olarak kaydedilmiştir. Anaerobik arıtım sonucunda ise ölçülen parametre değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Şekil 4.18.'de görüldüğü gibi PO₄ 120 mg/l, P₂O₅ 100 mg/l, Toplam P 40 mg/l olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.19. Anaerobik artım sürecinde TOK, KOİ ve çKOİ değerleri

HTK atıksuyunda Toplam Organik Karbon arıtmadan önce 44000 mg/l olarak ölçülmüştür. 70 günlük arıtım sonucunda Toplam Organik Karbon 2000 mg/l nin altına düşmüştür (Şekil 4.19.).

Standart metotlar ile yapılan kimyasal oksijen ihtiyacı ve çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı deneyi metan reaktörünün yirmi dört saat sonunda giderim veriminin karşılaştırılması için yapılmıştır. Reaktöre verilen günlük organik yükleme 4500 mg/l çKOİ değerinde olup reaksiyon sürecinin tamamlanması ile arıtılan atık suyun çKOİ değeri 800-1100 mg/l, KOİ değeri 2000-2500 mg/l olarak değişkenlik göstererek sonuçlanmıştır. Yaklaşık iki buçuk ay reaktör işletilerek çalışma sonlandırılmıştır.

4.1.5. Anaerobik arıtma suyuyla bitki yetiştirilmesi

Mutfak atığının HTK sonrası oluşan atıksuyuna uygulanan anaerobik arıtım sonrası bitki besleme suyu olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Marulların bir grubu içme suyu ile bir grubu HTK suyu ile beslenmiştir. Deneyler kontrol amacıyla ikişer numune ile gerçekleştirilmiştir. Marulların 30. ve 60. günlerdeki gelişimi Şekil 4.20.'de görülmektedir.



Şekil 4.20. Marulların yetiştirilmesi

Marulların 90 gün gelişimi izlendikten sonra ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.21.). Yapılan çalışmalar neticesinde içme suyu ile beslenen ve anaerobik arıtılmış HTK suyu ile beslenen marullar arasında herhangi bir fark gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.21. Ölçümler öncesi marul örnekleri

Marullar 65 °C de kurutulduktan sonra kuru ağırlıkları ölçülmüştür. Marul yetiştirilmesi sonrası yapılan ölçüm sonuçları Tablo 4.4.'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Yetiştirilen marulların ölçüm sonuçları

Parametreler	İçme Suyu ¹	İçme Suyu ²	HTK Suyu ¹	HTK Suyu ²
Uzunluk (cm)	40	40	35	40
Yaprak sayısı	9	9	10	13
En büyük yaprak uzunluğu (cm)	12	10	13	12
En büyük yaprak genişliği (cm)	6	6	8	6
Ağırlık (gr)	7,40	6,84	8,75	7,96
Kuru ağırlık (gr)	0,49	0,40	0,55	0,56

4.1.6. Yaşam döngü analizi

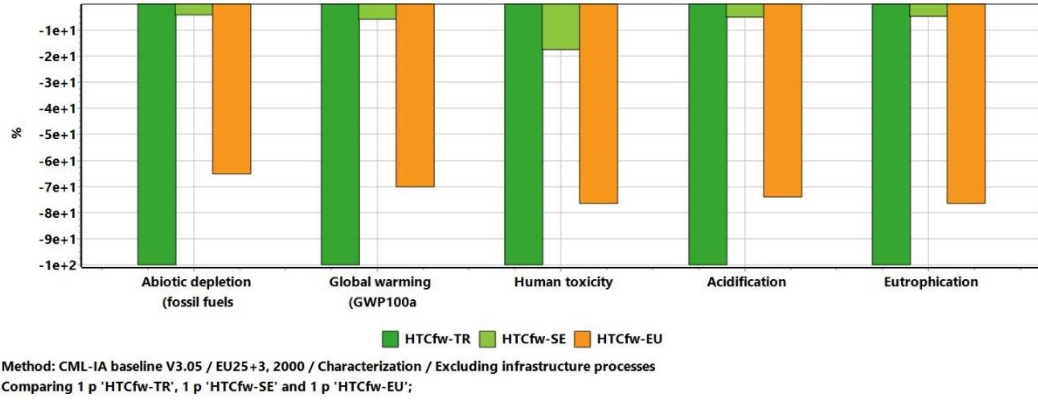
Yaşam döngüsü analiz sonuçlarına göre, mutfak atıkları hidrokömürlerinden en yüksek kalorifik değere sahip %75 katı oranı ile 24 saat 290 °C sıcaklıkta elde edilen sonuçlar bazında çevresel etki değerlendirmesi yapılmıştır. Tablo 4.5.'te, her bir etki kategorisi için YDA karakterizasyon analizinin sonuçları gösterilmiştir. Her iki durum için etki kategorileri gözden geçirildiğinde, HTK ve anaerobik çürütme proseslerinin kombinasyonunun, enerji geri kazanım potansiyelleri nedeniyle yakmaya göre daha az çevresel etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Elektrik üretimi için taşkömürü, doğal gaz ve linyit gibi fosil yakıtların kullanımı, abiyotik tükenme üzerinde en fazla

olumsuz etkiye sahip olarak kabul edilmektedir. Küresel ısınma etkisi kategorisi yanma sırasında açığa çıkan fazla miktarda fosil CO₂ ve HTK ve anaerobik çürütmede atmosfere salınan CH₄ emisyonlarından etkilenmektedir. İnsan Toksisite Potansiyelleri, sonsuz bir zaman için toksik maddelerin durumu, maruz kalma düzeyi ve etkilerini tanımlar ve 1,4-diklorobenzen eşdeğeri/kg emisyon olarak ifade edilir (Goedkoop ve diğerleri, 2004). Antimon, hidrojen florür, selenyum ve krom VI, yakma ile ilgili temel endişelerdir. HTK-anaerobik çürütme, biyogaz ve hidrokömür formundaki elektrik ikameleri nedeniyle bu etki kategorisinde en iyi alternatiftir. Berilyum, selenyum, cıva ve antimon, yakma işlemi sırasında elektrik tüketiminden kaynaklanan başlıca kirleticilerdir ve tatlı su, deniz ve karasal ekotoksositeye neden olurlar. Ötrofikasyon kategorisinde yükler azot oksitler, kimyasal oksijen ihtiyacı ve yüzey sularına fosfor emisyonlarından kaynaklanmaktadır. Asitlenme açısından ana kirleticiler, enerji tüketimi nedeniyle yakma için asitlendirme etki kategorisinin yüksek seviyeye çıkmasıyla enerji üretilirken ortaya çıkan azot oksitler ve kükürt dioksit emisyonlarıdır. HTK-anaerobik çürütme yönteminde nispeten yüksek enerji geri kazanım yüzdesi nedeniyle daha düşüktür.

Tablo 4.5. YDA karakterizasyon analizinin sonuçları

Etki Kategorisi	Birim	HTK-Anaerobik Çürütme	Yakma
Abiyotik tükenme	kg Sb eşdeğeri	-1,52E-04	4,19E-05
Abiyotik tükenme (fosil yakıtlar)	MJ	-7,07E+03	2,96E+02
Küresel ısınma (GWP100a)	kg CO ₂ eşdeğeri	-6,18E+02	5,18E+02
Ozon tabakasının incilmesi (ODP)	kg CFC-11 eşdeğeri	-1,98E-05	3,28E-06
İnsan toksisitesi	kg 1,4-DB eşdeğeri	-2,48E+02	6,52E+03
Tatlı su sucul ekotoksosite	kg 1,4-DB eşdeğeri	-3,44E+02	4,14E+04
Deniz sucul ekotoksosite	kg 1,4-DB eşdeğeri	-9,87E+05	2,38E+08
Karasal ekotoksosite	kg 1,4-DB eşdeğeri	-1,29E+00	6,27E-01
Fotokimyasal oksidasyon	kg C ₂ H ₄ eşdeğeri	-1,16E-01	7,74E-03
Asitleştirme	kg SO ₂ eşdeğeri	-3,07E+00	2,30E-01
Ötrofikasyon	kg PO ₄ --- eşdeğer	2,15E+00	3,03E-01

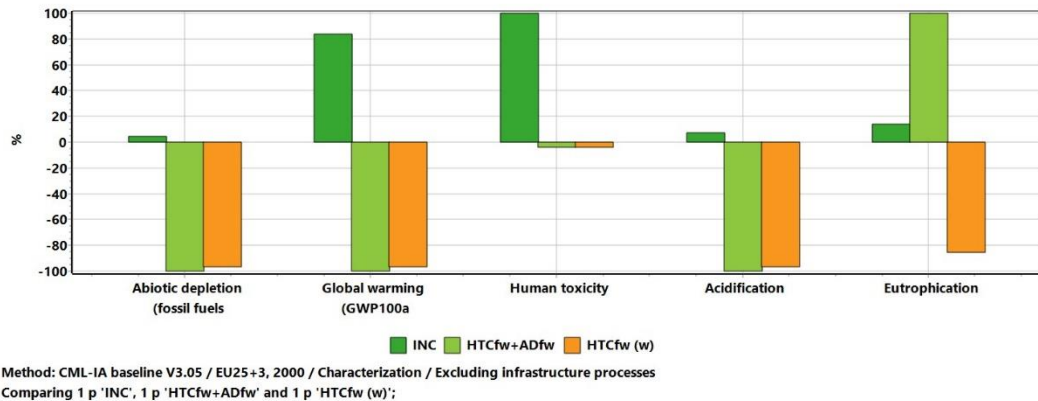
Tablo 4.5. Şekil 4.22., ve Şekil 4.23., sırasıyla senaryo analizini ve duyarlılık analizi karakterizasyon sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.22. Duyarlılık analizi 1 için YDA karakterizasyon sonuçları

İlk duyarlılık analizine göre, elektrik üretim yöntemi fosil yakıtlardan düşük karbonlu ve yenilenebilir enerji kaynaklarına geçildiğinde önemli emisyon değişiklikleri görüldü. Yüksek karbonlu Türk elektriği, süreçlerden enerji geri kazanımı nedeniyle çevresel yükü azaltmaktadır. İsveç daha temiz enerji kaynakları kullandığından HTK'nın çevresel etkileri olumlu olmakla beraber Türkiye'ye göre çok daha azdır. Türkiye elektriği ile yapılan çalışma sonucunda HTK kullanılarak çevresel etkilerin azalacağı Şekil 4.22.'de görülmektedir.

Duyarlılık analizi 2 de HTK'den gelen atık su senaryosu değiştirilerek enerji üretimi için anaerobik çürütme yerine, etkilerinin görülmesi için en kötü senaryo seçilerek kirli su atıksu arıtma tesisine gönderilmiştir.



Şekil 4.23. Duyarlılık analizi 2 için YDA karakterizasyon sonuçları

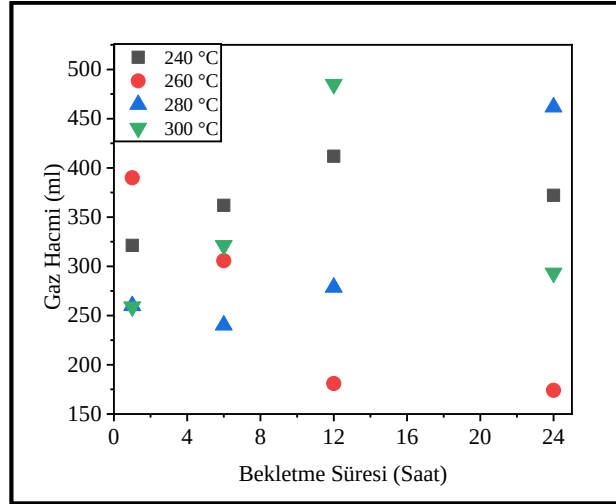
İkinci duyarlılık analizi, atık su anaerobik çürütme olmadan doğrudan arıtma tesisine gönderilse bile, HTK'nin hidrokömürden enerji geri kazanımı nedeniyle hala yakmadan daha iyi olduğunu göstermiştir. Şekil 4.23.'de görüldüğü gibi çevresel etkiler HTK ve anaerobik çürütme uygulandığında sadece HTK uygulanmasına göre daha azdır. Anaerobik çürütme ile elde edilen elektrik nedeniyle oluşan fark bu durumu ifade etmektedir. Ötrofikasyona etki incelendiğinde HTK ve anaerobik çürütmenin çevresel etkisinin daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun nedeni HTK anaerobik arıtma sonrası sisteme dahil olan fosfat yükü ile açıklanabilir.

HTK ile ilgili sonuçları diğer çalışmalar tarafından doğrulanmıştır (Ahamed ve diğerleri, 2016; Owsianiak ve diğerleri, 2016). Ahmet et al. (2016), bir gıda atığından enerji biyodizelinin ürün olarak biyo-yag ve hidrokömür içeren sistemin, gıda atıkları için yakma yerine tercih edilen seçim olduğunu bildirmiştir. Owsianiak ve ark. (2016) ayrıca, katı yakıt olarak hidrokömür kullanıldığında enerji geri kazanımlı biyoatıkların HTK'sinin, coğrafi konuma ve kullanılan atık yönetim sistemine bağlı olarak ilgi çekici bir arıtma seçeneği olabileceği sonucuna varmıştır.

4.2. Belediye Katı Atıklarının Hidrotermal Karbonizasyonu

4.2.1. HTK sürecinde oluşan gaz içeriği

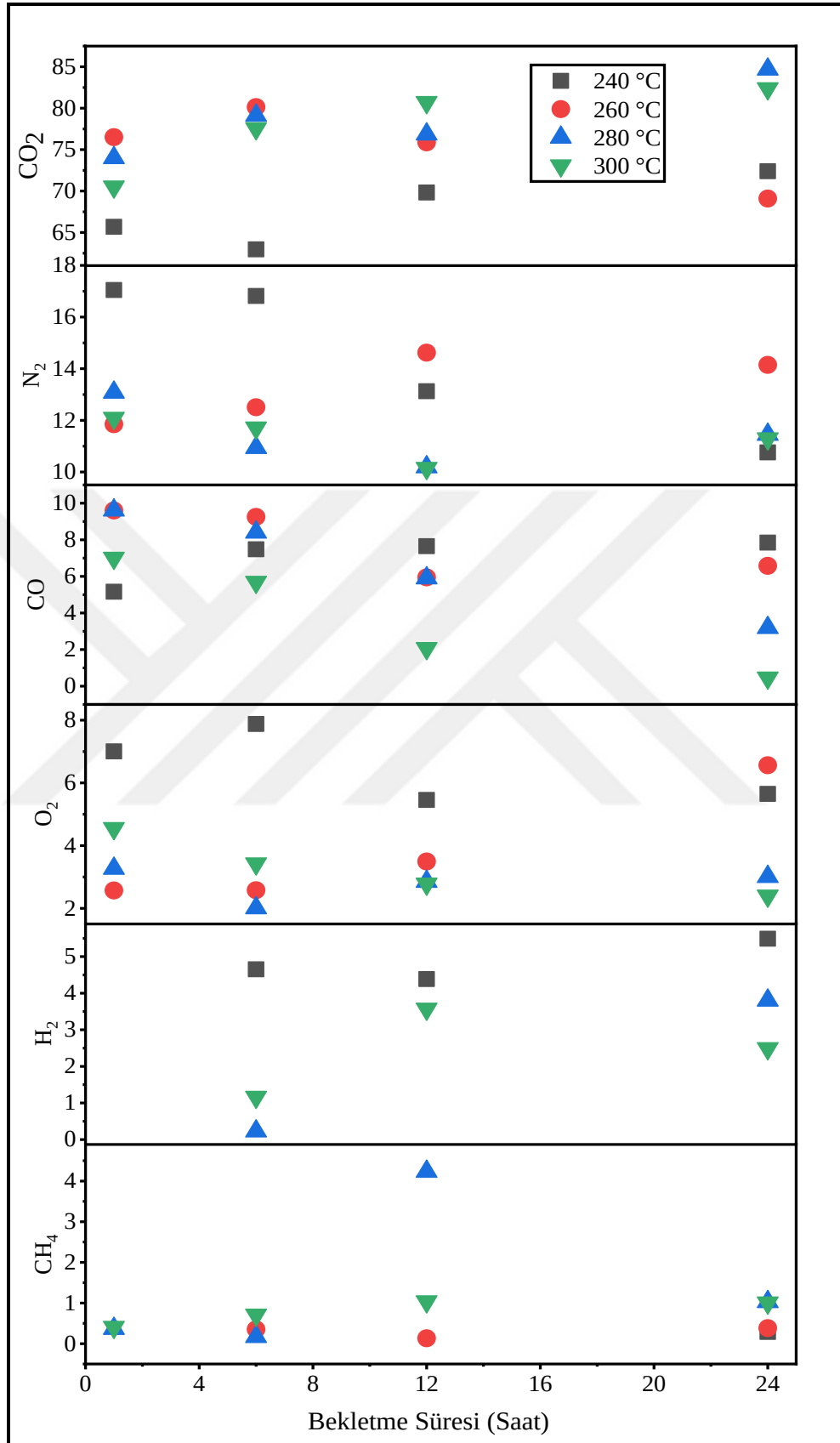
Belediye katı atıklarının hidrotermal karbonizasyonunda ortalama 320 ml gaz hacmi ölçülmüştür. Şekil 4.24.'te görüldüğü gibi gaz hacmi sıcaklık ve bekletme süresi karşısında farklı değişimler göstermiştir. Gaz verimleri HTK proses şartlarında önemli ölçüde değişmektedir ve aynı deneysel koşullar altında bile değişebilir (Funke ve Ziegler, 2010). Gaz hacmindeki değişimlerin nedeni belediye katı atıklarının tam bir homojenlik sağlayamaması da olabilir. Genel olarak, artan reaksiyon sıcaklıkları gaz veriminde artışlara yol açar. Gaz üründe ana bileşen CO₂ olmakla beraber CO, CH₄, H₂ ve diğer gaz halindeki hidrokarbonlar da açığa çıkar (Child, 2014).



Şekil 4.24. HTK sonrası oluşan gaz hacmi değişimi

Şekil 4.25.'te görüldüğü gibi belediye katı atıklarının hidrotermal karbonizasyonu sırasında oluşan gaz ürün yüksek oranda CO₂ içermekte olup geri kalanı CO, N₂, CH₄ ve O₂'den oluşmaktadır. Dekarboksilasyon, CO₂ varlığını açıklamaya yardımcı olabilecek önemli bir HTK mekanizmasıdır. Dekarboksilasyonun sıcaklığa duyarlı olduğu ve proses sıcaklıkları arttıkça arttığı da bilinmektedir. Bu durum, oksijenin hammaddeden uzaklaştırılmasından dekarboksilasyonun sorumlu olması nedeniyle özellikle önemlidir (Child, 2014). Bu nedenle Funke ve Ziegler, gaz halindeki ürünlerin, özellikle CO₂'nin ölçümünün, reaksiyon ilerlemesi ile ilgili faydalı bilgiler veren potansiyel bir proses kontrol parametresi sağlayabileceğini bildirmiştir (Funke ve Ziegler, 2010).

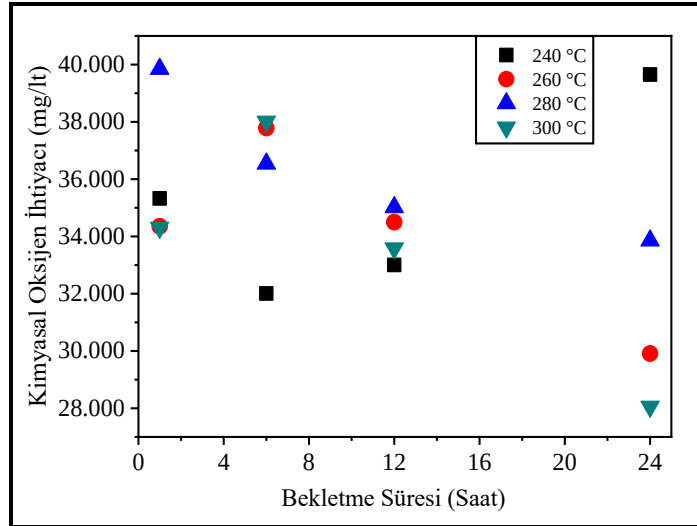
Belediye atıklarının HTK sonrası oluşan gaz içeriği Şekil 4.25.'te gösterilmiştir. Gaz içeriğinin büyük kısmı CO₂ den oluşmaktadır. 240-300 °C değişen sıcaklıklar arasında hidrokömür oluşumu esnasında ortalama olarak %70-80 aralığında CO₂ açığa çıkmıştır. Diğer oluşan gaz yüzdeleri incelendiğinde CO %5-10, N₂ %10-15, CH₄ %0-2 ve O₂ %1-10 aralığında değişkenlik göstermiştir. En yüksek CO₂ değerleri 280 °C - 300 °C sıcaklıklarda 12 saat ve 24 saatlik reaksiyonlar sonrası ölçülmüştür. Bu da hidrokömürlerin karbon içeriğindeki artışla ve dekarboksilasyon işleminin gerçekleşmesiyle açıklanabilir.



Şekil 4.25. HTK sonrası oluşan gaz içeriği

4.2.2. HTK sonrası sıvı ürün özellikleri

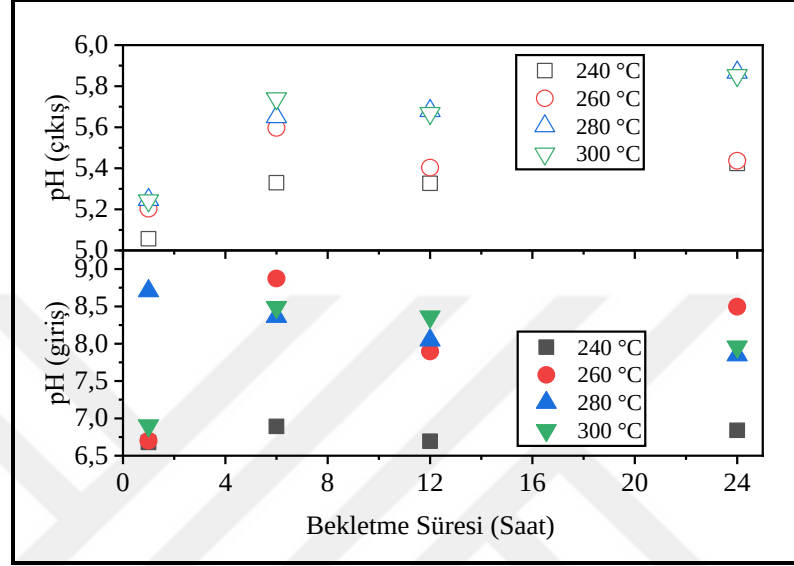
Katı atıkların hidrotermal karbonizasyonu sonrası oluşan sıvı ürüne KOİ analizleri yapılmıştır. Şekil 4.26.'da görüldüğü gibi genelde sıcaklık arttıkça KOİ değerinde azalma gözlemlenmiştir. 240 °C de yapılan deneylerde KOİ değeri, 6 saatlik deneylerde düşerken bekletme süresi yükseldikçe artış göstermiştir. 260 °C, 280 °C ve 300 °C sıcaklıktaki reaksiyonlar sonucunda süre arttıkça KOİ değerinde azalma görülmüştür. Bu sonuç 260 ve 280 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen 1 saatlik reaksiyonlar sonucu elde edilen sıvı ürünün KOİ değerlerinde geçerli değildir. Deneylerde kullanılan numune içeriğindeki organik madde yükü KOİ değerinde değişikliğe neden olmaktadır. En yüksek KOİ değeri 280 °C sıcaklıkta 1 saatlik reaksiyon sonucu 39847 mg/lt olarak ölçülmüştür. En düşük KOİ değeri 300 °C sıcaklıkta 24 saatlik reaksiyon sonucu 28060 mg/lt olarak ölçülmüştür. Katı atıkların düzenli depolandığı alanlarda 5 yıldan az genç depo sahalarındaki sızıntı sularının KOİ değeri 6000-60000 mg/lt aralığındadır (Kurniawan ve ark., 2010). Katı atıkların depo alanına gönderilerek uzun yıllar bozunmalarını beklemek yerine hidrotermal karbonizasyonu ile enerji elde edilmesi sonucu oluşan sıvı ürün sızıntı suyu arıtma tesislerinde arıtılabilir.



Şekil 4.26. HTK sonrası oluşan sıvı ürün KOİ değeri

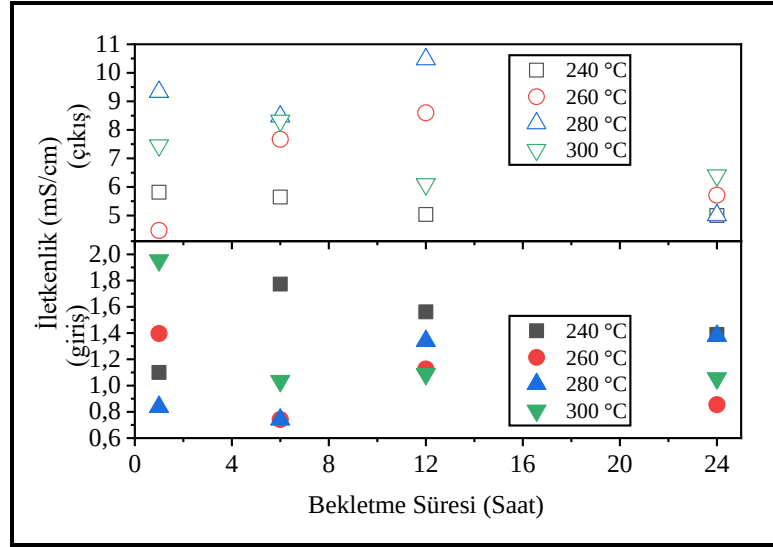
Belediye katı atıklarının hidrotermal karbonizasyonu sonrası tüm sıcaklık ve bekletme sürelerinde proses suyunun pH değeri düşmüştür (Şekil 4.27.). Her bekletme süresi için sıcaklık arttıkça pH düşmüştür. Bekletme süresinin önemi ise sadece 24 saatlik

yüksek sıcaklıklarda görülmektedir. Suyun sürekli ısıtılması, oluşan ara bileşeni (oligomerler ve glikoz) asetik asit, laktik asit, levulinik asit vb. gibi organik asitlere ayrıştırır. Sıcaklığın artmasıyla proses suyunun pH'ının düşmesinin nedeni bu durumla açıklanabilir (Saqib ve ark., 2019).



Şekil 4.27. HTK öncesi ve sonrası pH değerleri

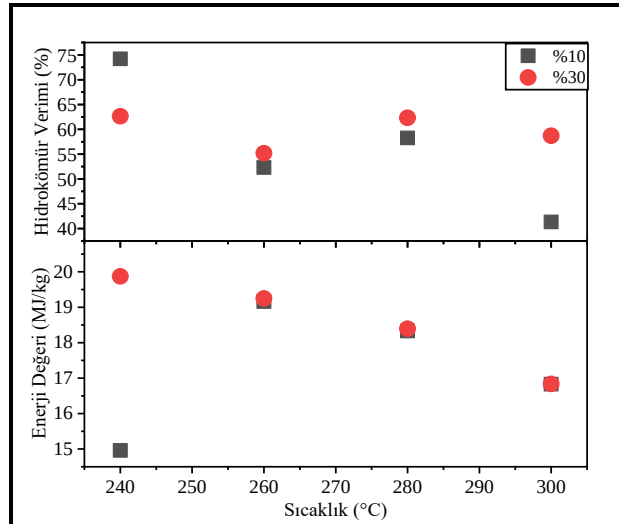
Hidrotermal karbonizasyon sonrası tüm sıcaklık ve bekletme sürelerinde iletkenlik artmıştır (Şekil 4.28.). İletkenlik değerinin yüksek sıcaklıkta artması sıvı faza salınan metallerin iletkenlik artışına neden olmasına bağlanabilir (Sun ve ark., 2013). İletkenlikte artış belediye katı atıklarındaki metallerin sıcaklıkla salınmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.28. HTK öncesi ve sonrası iletkenlik değerleri

4.2.3. Hidrokömür özellikleri

Katı atık hacmi fazla olduğu için mutfak atıklarına göre daha düşük hammadde/su oranlarında çalışılmıştır. Belediye katı atığı atık/su oranı optimizasyonu için 1 saatlik deneyler aynı sıcaklıklarda %10 ve %30 atık oranlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.29. Farklı katı/su oranlarında hidrokömür verimleri ve enerji değerleri

Şekil 4.29.'da yapılan çalışmaların enerji değerleri ve hidrokömür verimleri görülmektedir. Enerji değerleri 240 °C'de belirgin bir farkla, diğer sıcaklıklarda ise %30 oranda daha yüksektir. Hidrokömür verimi ise 240 °C hariç tüm sıcaklıklarda

%30 atık oranı için daha yüksektir. Oktaviananda ve ark. biyokütlenin hidrotermal arıtmasında sıcaklık ve biyokütle/su oranının hidrokömür verimi ve özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada biyokütle-su oranının artmasıyla verimin de artmasının daha yüksek biyokütle konsantrasyonunda biyokütle bozunma miktarının daha az olduğu anlamına geldiğini belirtmişlerdir. Düşük konsantrasyonlarda çözücünün (su), muhtemelen çözücü gücündeki azalmaya bağlı olarak biyokütleyi çözemediğini ifade etmişlerdir (Oktaviananda ve ark., 2017).

Yüksek enerji değerleri ve hidrokömür verimleri nedeniyle çalışmalara %30 oranı ile devam edilmiştir. Ayrıca atık oranının artması ile su oranının azalması ve atıksu oluşumunun minimumda tutulması göz önünde bulundurulmuştur.

Yapılan çalışmalardaki deney koşulları Tablo 4.6.'da verilmiştir.

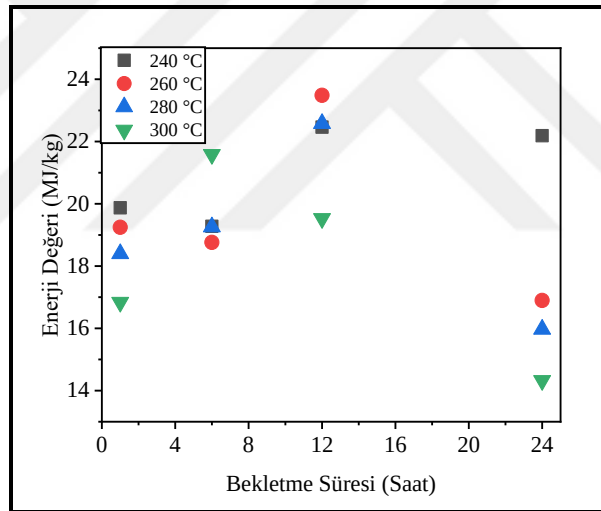
Tablo 4.6. Belediye katı atıklarının HTK deney şartları

Bekleme Süresi (Saat)	1	6	12	24
Sıcaklık (°C)	240	260	280	300
Katı/Su Oranı (%)	30			

Belediye atıklarının hidrotermal karbonizasyonunda %30 katı oranı ile yapılan çalışmalar sonucunda oluşan hidrokömürün enerji değerleri Şekil 4.30.'da verilmiştir. 300 °C sıcaklık hariç tüm sıcaklık değerlerinde 12 saatlik reaksiyon süresine kadar sıcaklık arttıkça enerji değeri artmıştır. 24 saatlik reaksiyonlarda enerji değerlerinin 12 saate göre daha düşük olduğu görülmüştür. 300 °C sıcaklıktaki deneylerde ise 6 saatlik reaksiyondan sonra enerji değerinde azalma görülmüştür. Bu durum yüksek sıcaklık ve uzun bekletme süresinde gerçekleşen deneylerde karbon içeriğinin gaz ve sıvı faza geçmesine bağlanabilir. Gaz fazda CO₂ içeriği 300 °C sıcaklıkta reaksiyon süresi arttıkça artmıştır.

240 °C sıcaklıkta gerçekleşen hidrotermal karbonizasyon ile 1 saatlik reaksiyonda enerji değerleri $19,87 \pm 2,09$ MJ/kg ölçülürken 24 saatlik reaksiyonda $22,19 \pm 1,78$ MJ/kg'lara kadar artış göstermiştir. 24 saatlik reaksiyonlarda sıcaklık arttıkça enerji değeri düşmüştür. 240 °C sıcaklıkta $22,19 \pm 1,78$ MJ/kg olan enerji değeri 300 °C sıcaklıkta $14,32 \pm 0,35$ MJ/kg olarak ölçülmüştür.

En yüksek hidrokömür enerji değeri 260 °C sıcaklıkta 12 saat bekletme süresinde yapılan çalışmada $23,49 \pm 2,01$ MJ/kg olarak elde edilmiştir (Şekil 4.30.). Lu ve arkadaşları Japonya, Hindistan ve Çin'in belediye atığı kompozisyonuna göre hazırladıkları atıklara 220 °C de yarım saat süren HTK uygulamışlardır. Japonya belediye atığı ham halinde 16,1 MJ/kg enerjiye sahipken HTK sonrası 16,4 MJ/kg ölçülmüştür. Hindistan için HTK öncesi 15,7 MJ/kg olan enerji değeri HTK sonrası 17,9 MJ/kg a çıkmıştır. Çin belediye atığı kompozisyonundaki atık için ham hali 17,6 MJ/kg ve HTK sonrası 24,9 MJ/kg olarak ölçülmüştür (Lu ve ark., 2011). Ülkelerin atık kompozisyonları farklılık göstermekte ve oluşan hidrokömürün enerji değeri de içeriğe göre değişmektedir. Yapılan çalışmada elde edilen enerji değerleri Şekil 4.30.'da verilmiştir. Belediye katı atığının ham hali $12,18 \pm 0,41$ MJ/kg iken en yüksek hidrokömür enerji değeri $23,49 \pm 2,01$ MJ/kg olarak ölçülmüştür.



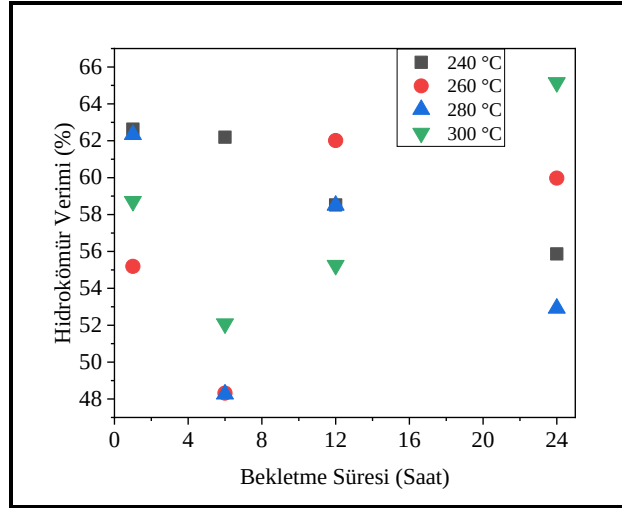
Şekil 4.30. Hidrokömür enerji değerleri

Belediye katı atıklarının %10 ve %30 katı/su oranında gerçekleştirilen hidrokömürlerin yaklaşık analiz sonuçları Tablo 4.7.'de verilmiştir. Hidrokömürleşmenin ardından kül içeriği artmıştır. HTK reaksiyon sıcaklığındaki bir artış, daha yüksek sıcaklıklarda uçucu madde arttıkça biyokütledeki organik madde kaybının artmasına ve dolayısıyla sıcaklık arttıkça hidrokömür veriminin azalmasına neden olmaktadır (Kannan ve ark., 2017).

Tablo 4.7. Belediye katı atığı hidrokömürleri yaklaşık analiz ve enerji değerleri

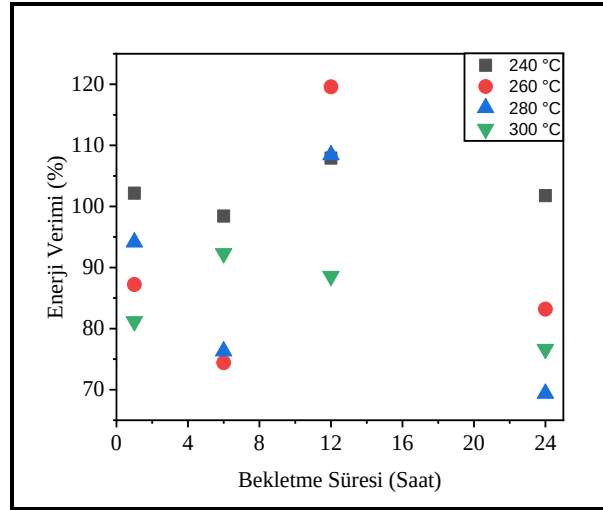
Sıcaklık (°C)	Oran (%)	Süre (Saat)	Toplam Katı Madde (%)	Nem Muhtevası (%)	Uçucu Katı Madde (%)	Kül İçeriği (%)	Enerji Değeri (MJ/Kg)
240	10	1	35,10	64,90	35,39	64,61	14,96 ± 0,60
260	10	1	52,35	45,80	34,05	65,95	19,96 ± 0,87
280	10	1	45,81	54,19	59,22	40,78	18,33 ± 0,74
300	10	1	96,62	3,38	28,35	71,65	16,83 ± 0,39
240	30	1	46,02	53,98	86,35	13,65	19,87 ± 2,09
240	30	6	67,75	32,25	33,95	66,05	19,28 ± 2,24
240	30	12	64,01	35,99	74,07	25,93	22,46 ± 1,59
240	30	24	63,35	36,65	72,30	27,70	22,19 ± 1,78
260	30	1	52,16	47,84	78,90	21,10	19,25 ± 2,28
260	30	6	49,11	50,89	64,21	35,79	18,76 ± 1,62
260	30	12	67,54	32,46	45,70	54,30	23,49 ± 2,01
260	30	24	52,83	47,17	44,96	55,04	16,89 ± 2,05
280	30	1	67,15	32,85	41,27	58,73	18,40 ± 1,23
280	30	6	53,42	46,58	78,08	21,92	19,26 ± 1,34
280	30	12	65,48	34,52	65,54	34,46	22,58 ± 1,77
280	30	24	61,36	38,64	62,87	37,13	15,97 ± 2,38
300	30	1	66,44	33,56	29,53	70,47	16,84 ± 2,08
300	30	6	70,47	29,53	62,34	37,66	21,59 ± 1,80
300	30	12	64,26	35,74	69,31	30,69	19,53 ± 1,70
300	30	24	66,20	33,80	70,27	29,73	14,32 ± 0,35

Belediye katı atıklarından elde edilen hidrokömürlerin verimleri Şekil 4.31.'de verilmiştir. 6 saatlik bekletme süresi için reaksiyon sıcaklığının 240 °C'den 300 °C'ye yükselmesi belediye katı atığının hidrokömür veriminde %62,19'dan %52,08'e önemli bir azalmayla sonuçlanmıştır. Bir diğer sonuçta 24 saatlik bekletme süresi için reaksiyon sıcaklığının 240 °C'den 300 °C'ye yükselmesi belediye katı atığının hidrokömür veriminde %55,86'dan %65,16'ya önemli artışla sonuçlanmıştır. Reza ve arkadaşları yaptıkları çalışmada belediye atığının organik içeriğine HTK uygulamışlardır. 2 saatlik HTK sürecinde 250 °C de %63,1 olarak bulunan hidrokömür verimi 300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyde %48,1 e kadar düşmüştür (Reza ve ark., 2016).



Şekil 4.31. Hidrokömür verimleri

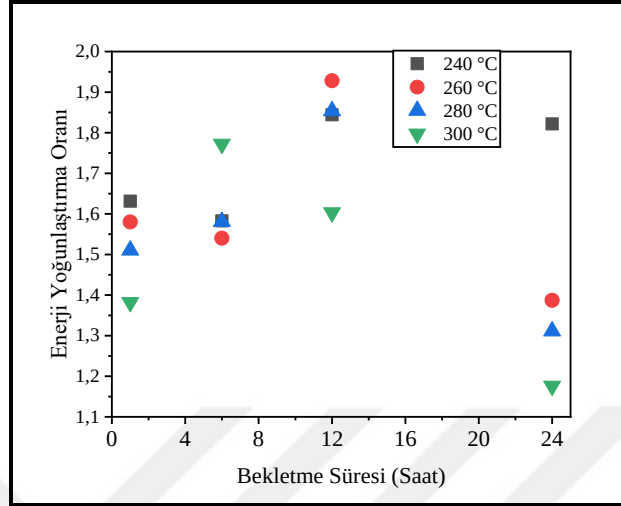
Belediye katı atığının enerji verimi değeri sıcaklığın artmasıyla azalmıştır (Şekil 4.32.). 240 °C’ den 300 °C’ ye kadar artan sıcaklıkta sabit bekletme süresi 1 saat incelendiğinde %102,17’den %81,17’ye doğru bir azalma olduğu görülmektedir. Enerji verimi hesabında etkenlerden biri hidrokömür verimidir. Sıcaklık arttıkça hidrokömür verimi ve dolayısı ile enerji verimi de azalmıştır.



Şekil 4.32. Hidrokömür enerji verimleri

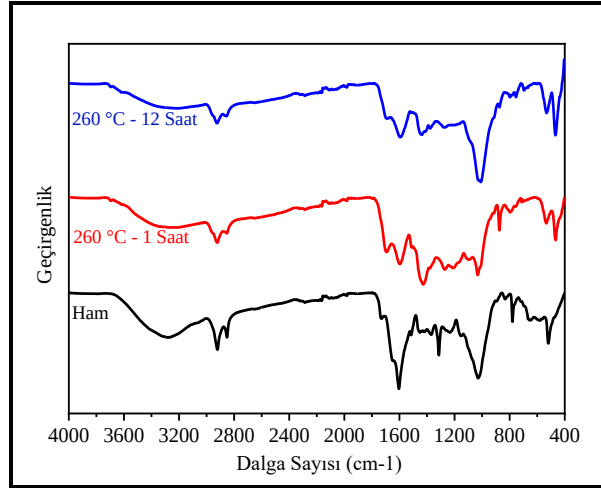
Hidrokömür ile ilişkili enerji yoğunlaştırma faktörleri farklı bekletme süresinde 240 °C’den, 300 °C’ye artan sıcaklıklarda sırasıyla 1.63’ten 1.18’e kadar belirgin bir azalış göstermektedir. Şekil 4.33.’te 24 saat bekletme süresinde farklı sıcaklıklarda

gerçekleşen deneylerin enerji yoğunlaştırma oranları verilmiştir. Şekil 4.33.'te görüleceği üzere artan sıcaklıklarda enerji yoğunlaştırma değerleri azalış göstermiştir.



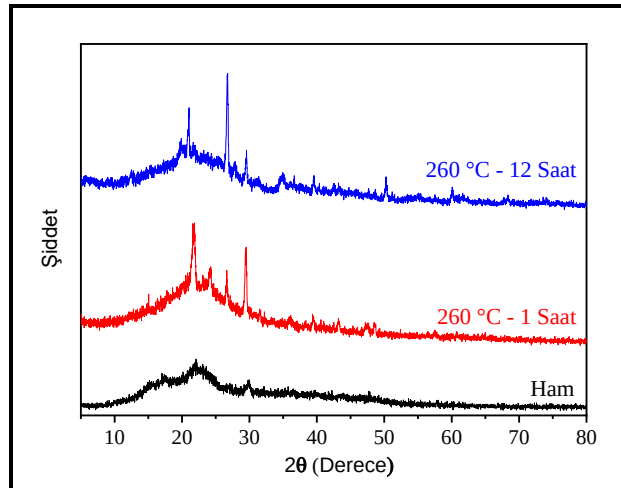
Şekil 4.33. Hidrokömür enerji yoğunlaştırma oranları

Belediye katı atığının 260 °C sıcaklıkta 12 saatlik ve 1 saatlik HTK sı sonrası elde edilen hidrokömürlerin ve ham belediye katı atığının FTIR spektrumları Şekil 4.34.'de görülmektedir. 3100–3500 cm^{-1} 'de geniş bant, alifatik –OH'a karşılık gelir. Biyokütlerde bu pik, genellikle nem ve karbonhidratları gösterir. Bu pikin kaybolması, hidrokömürlerin hidrofobikliğini gösterir. 1000, 1400–1600 cm^{-1} civarındaki tüm bağlar, HTK sırasında meydana gelen aromatisasyon ve yoğunlaşma reaksiyonlarını gösterir (Reza ve ark., 2016). Şekilde 3280 cm^{-1} de görülen pik, sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Bu durum HTK adımlarından dehidrasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. 1430 cm^{-1} 'deki bant aromatik gruplarda C=C gerilmesine bağlıdır (Wang ve ark., 2018a) ve karbonizasyon işleminden sonra biraz artmıştır. 1 saatlik reaksiyon ile elde edilen hidrokömürde daha net olarak görülmektedir. 1430 cm^{-1} ve 870 cm^{-1} 'de bulunan FTIR absorpsiyonları sırasıyla furan çekirdeğine veya heteroaromatik halka C=C germe titreşimine ve düzlemde gelen aromatik C-H bağlarını temsil etmektedir (Lin ve ark., 2017). Şekilde görüldüğü gibi bu iki pik hidrokömürlerde ham belediye katı atığına göre daha etkili hale gelmiştir.



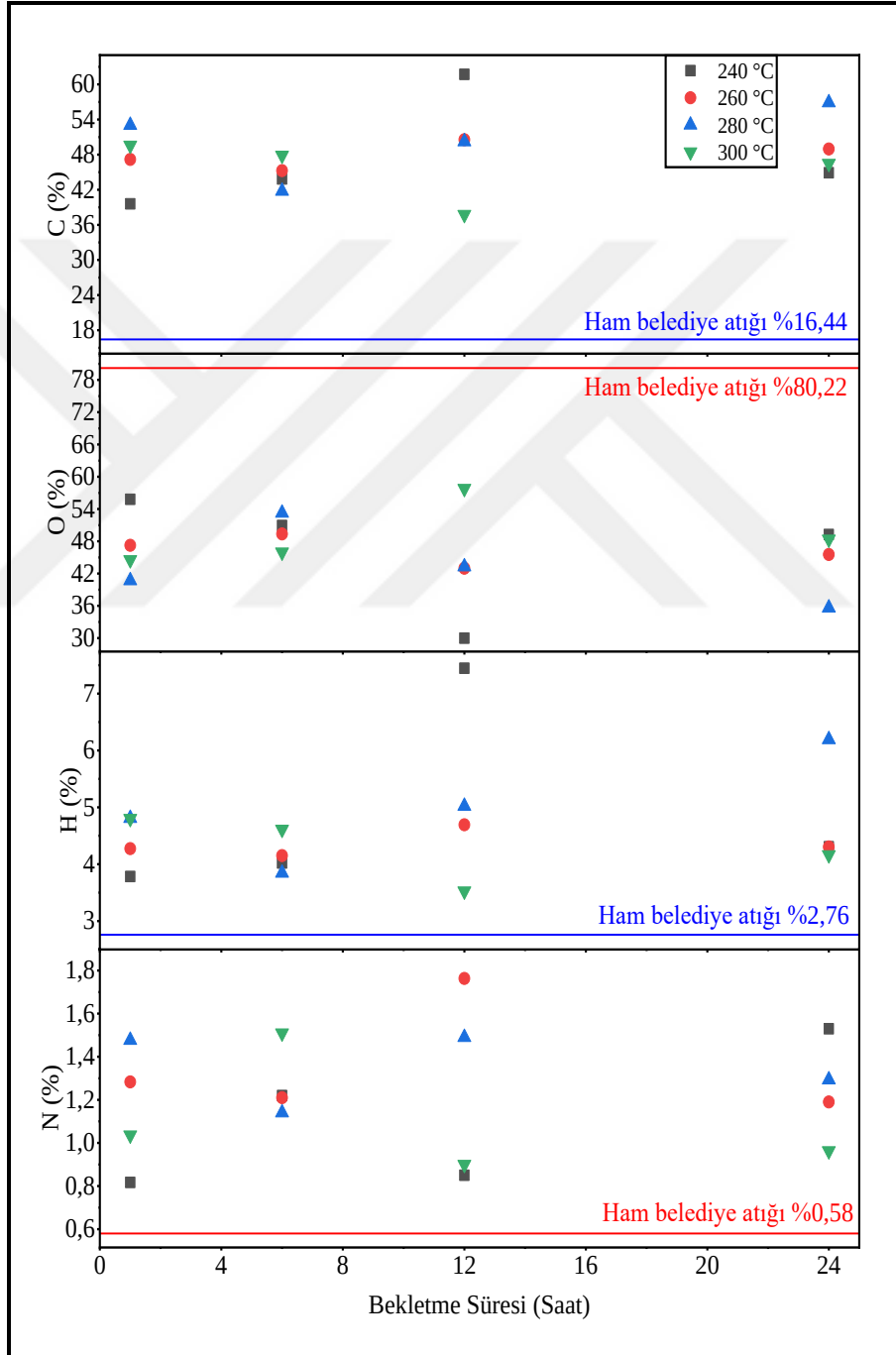
Şekil 4.34. Belediye katı atığı ve hidrokömürlerinin FTIR Spektrumu

Şekil 4.35.'te belediye katı atığı XRD sonuçlarına bakıldığında ham belediye katı atığında olmayan bazı piklerin hidrokömürlerde oluştuğu görülmektedir. 1 saatlik HTK sonrası oluşan hidrokömürde $2\theta = 21,8^\circ$ ve $24,2^\circ$ de pik oluşmuştur. 12 saat reaksiyonda $2\theta = 20,95^\circ$ de pik oluştuğu görülmektedir. Bu tepe noktası grafit yapısına atfedilir. Grafit, karbonun en kararlı kristal allotropudur. Karakteristik tepe noktası 26.5° 'dir, ancak hidrokömürlerde tutulan polar gruplardan gelen oksijen işlevsellikleri nedeniyle sola kaymıştır (Atallah ve ark., 2019). $2\theta = 26,6^\circ$ ve $29,5^\circ$ de 1 saatlik ve 12 saatlik HTK sonrası elde edilen hidrokömürlerde pik oluşmuştur.



Şekil 4.35. Belediye katı atığı ve hidrokömürlerinin XRD grafiği

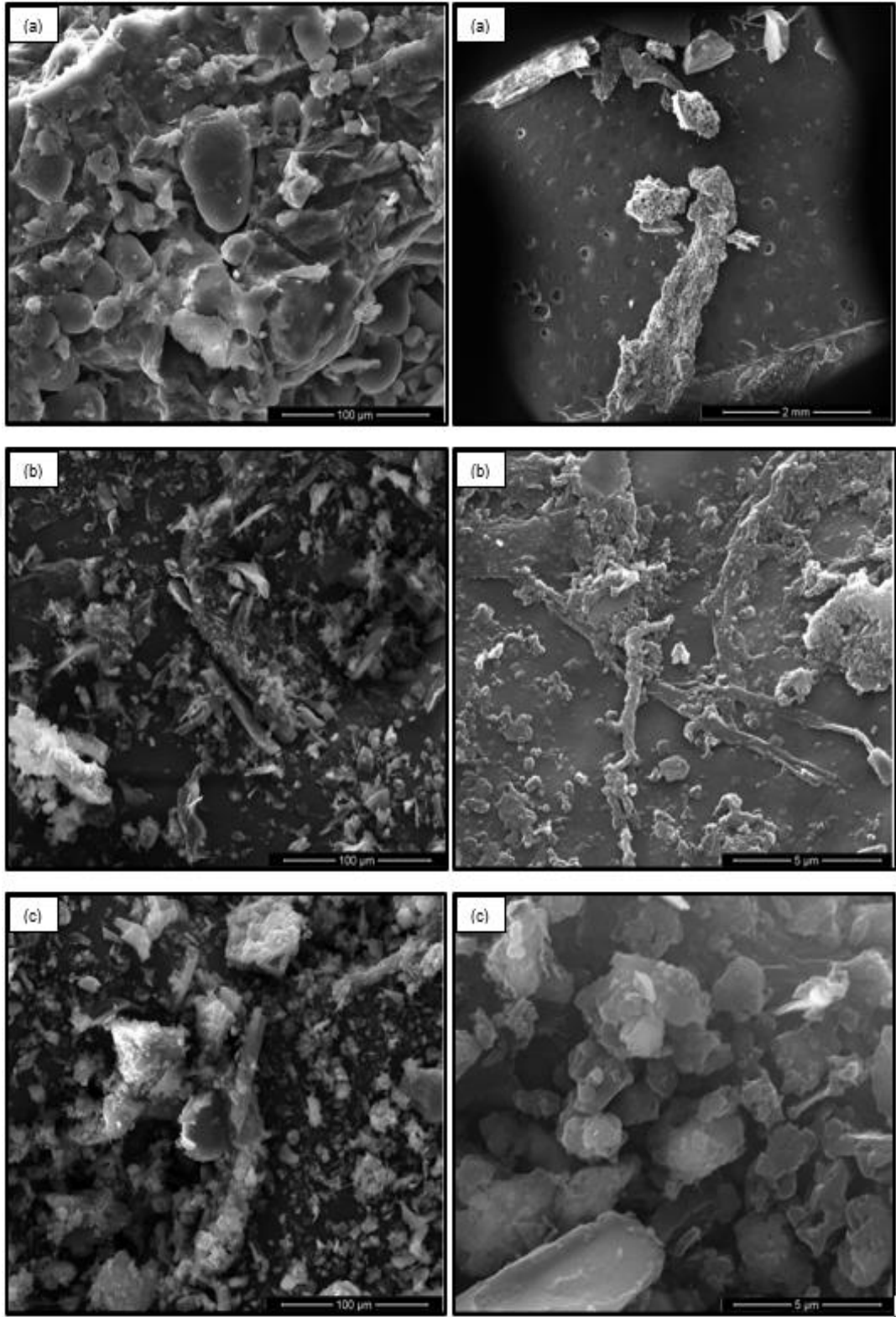
Üretilen hidrokömürlerin karbon içerikleri biyokütle kıyasla yapılan deneylerde yükselme ve azalma göstermiştir. Karbon içeriği artan sıcaklarda 24 saat sabit bekletme süresinde %44,90'dan %46,49'a kadar artış göstermiştir. Hidrokömür örneklerinde azot, hidrojen ve oksijen değerleri biyokütleyle oranla azalış göstermiştir (Şekil 4.36.).



Şekil 4.36. Belediye katı atığının hidrokömür elementel analiz sonuçları

Belediye katı atığı hidrokmürlerinin mikro yapısı SEM deneyleri yapılarak değerlendirilmiştir. Ham belediye katı atığı ve çeşitli çalışma koşullarında elde edilen hidrokmürlerin SEM görüntüleri Şekil 4.37.'de gösterilmektedir. SEM mikrografları, hidrokmür yüzey morfolojisinin özelliklerini ortaya koymaktadır. İlk bakışta ham atığa kıyasla hidrokmürler, çalışma koşullarına bakılmaksızın farklı görünüyor. 260 °C'lik HTK tutma sıcaklığında, karbonizasyon işlemi, hidrokmürün gelişmiş yüzey yapısından da anlaşılacağı üzere, hidrokmürün yüzey morfolojisinin dönüşümü ile sonuçlanmıştır. Özellikle, daha yüksek bekletme süresinde 12 saatlik reaksiyonda mikroküreler görülmektedir.

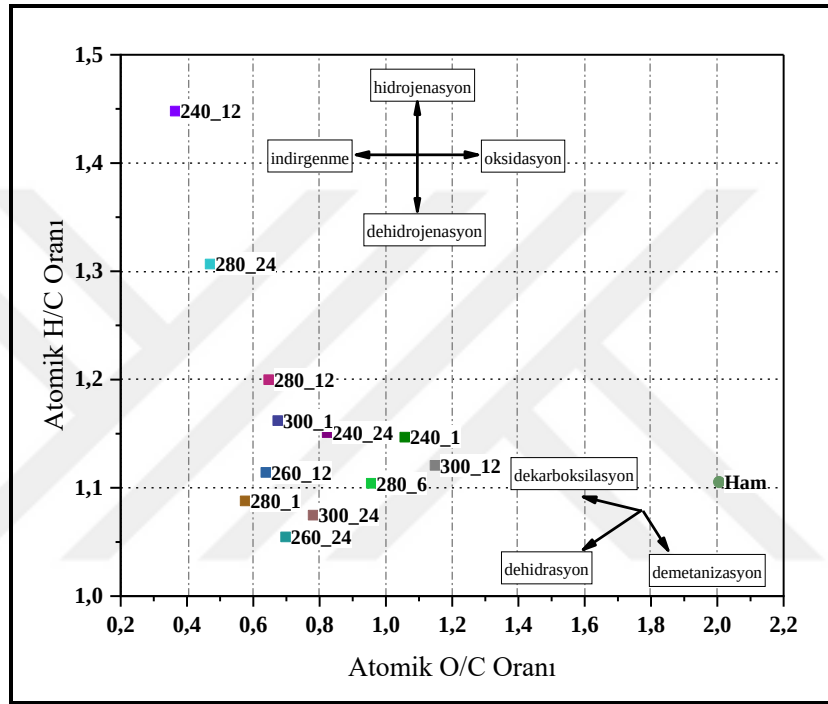




(a) Ham atık, (b) 260°C 1 saat HTK, (c) 260°C 12 saat HTK

Şekil 4.37. Belediye katı atığı SEM görüntüleri

Belediye katı atığı ve hidrokömürleri için atomik H/C ve O/C oranları Şekil 4.38.'de gösterilmiştir. Ayrıca demetanizasyon, dehidrasyon ve dekarboksilasyon yolları da şekilde gösterilmiştir. Tüm hidrokömürlerde O/C oranının ham belediye katı atığından düşük olduğu görülmektedir. 260 °C ve 300 °C sıcaklıkta 24 saatlik reaksiyonlarda H/C oranı ham belediye katı atığından düşük olduğu görülmektedir. Bu durum dehidrasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.38. Belediye katı atığı ve hidrokömürlerinin Van Krevelen Diyagramı

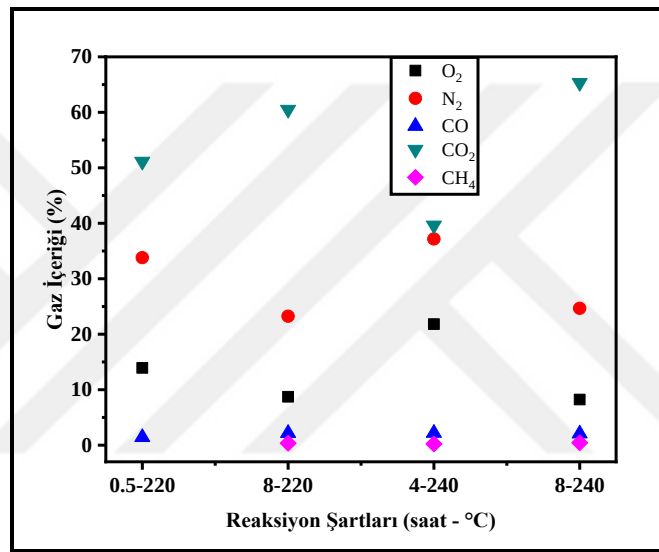
4.3. Arıtma Çamurlarının Hidrotermal Karbonizasyonu

4.3.1. HTK sürecinde oluşan gaz içeriği

Arıtma çamurlarının hidrotermal karbonizasyonu sırasında Şekil 4.39.'da görüldüğü gibi oluşan gaz ürünün kompozisyonu yüksek oranda CO₂ içermekte olup geri kalanı CO, N₂, CH₄ ve O₂'den oluşmaktadır. Değişen reaksiyon şartlarında hidrokömür oluşumu esnasında ortalama olarak %40-65 aralığında CO₂ ölçülmüştür. CO₂ nin ana bileşen olması literatürdeki çalışmalara benzerdir. Funke ve ark. (2013), digestat ile yaptıkları HTK sonrası oluşan gaz üründe %66,7 CO₂ ve %0,9 CH₄ ölçmüşlerdir. Fakkaew ve ark. (2017), fekal çamurun HTK sı sonrası gaz içeriğinde %61,9 CO₂

bildirmişlerdir. Oluşan diğer gazların hacimsel yüzdeleri incelendiğinde CO %0-5, N₂ %25-35, CH₄ %0-2 ve O₂ %8-23 aralığında değişkenlik göstermiştir.

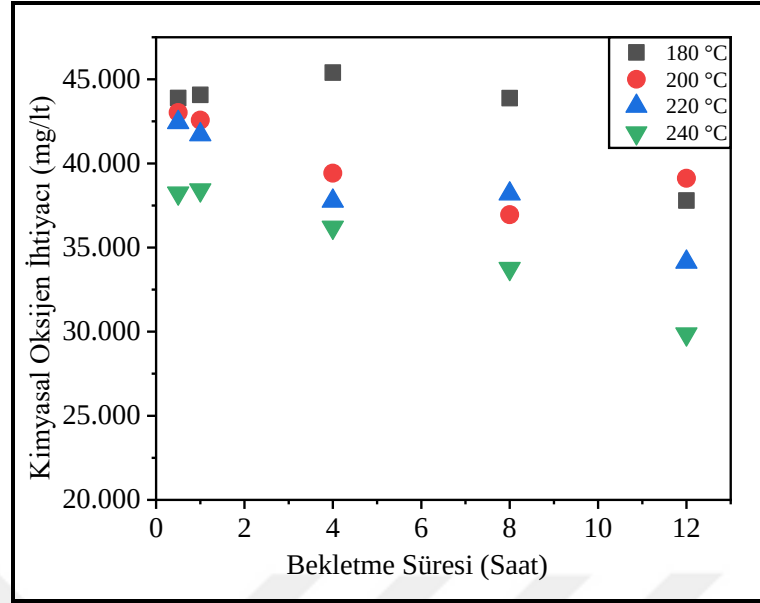
180 °C ve 200 °C sıcaklıklardaki reaksiyonlar sonrası yeterli gaz oluşmadığından gaz kompozisyonu yapılamamıştır. 40-60 ml gaz toplanabilmiş olan 220 ve 240 °C sıcaklıklarda reaksiyon süresinin gaz kompozisyonuna etkisi şekilde gösterilmiştir. 30 dk lık reaksiyonda CH₄ oluşmamış ve her iki sıcaklıkta da bekletme süresinin artmasıyla CO₂ oranı artmış, N₂ ve O₂ azalmıştır.



Şekil 4.39. Reaksiyon şartlarıyla gaz içeriğinin değişimi

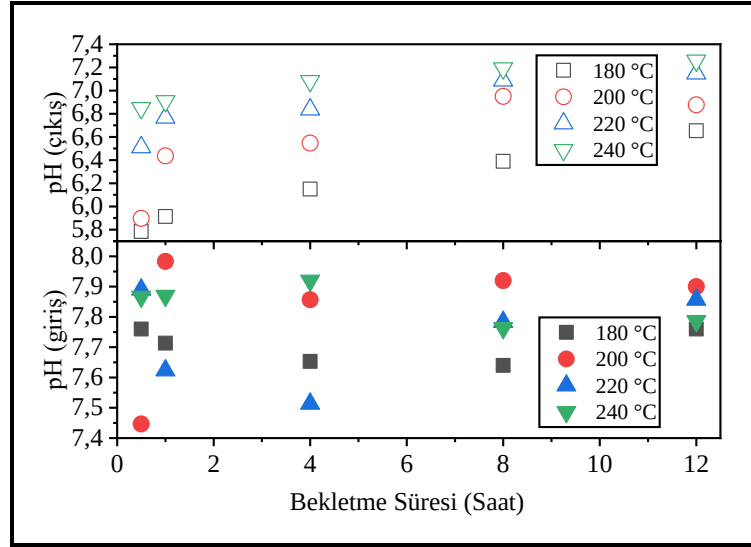
4.3.2. HTK sonrası sıvı ürün özellikleri

Arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonu sonrası elde edilen sıvı ürüne KOİ analizi yapılmıştır. En düşük KOİ değeri 240 °C sıcaklığa 12 saatlik reaksiyon sonucunda 29860 mg/l olarak ölçülmüştür. En yüksek KOİ değeri ise 180 °C sıcaklığa 4 saatlik reaksiyon sonucunda 45397 mg/l olarak ölçülmüştür. Tüm deneyler sonucunda yapılan ölçümlerden elde edilen ortalama KOİ değeri 39342 mg/l olarak bulunmuştur.



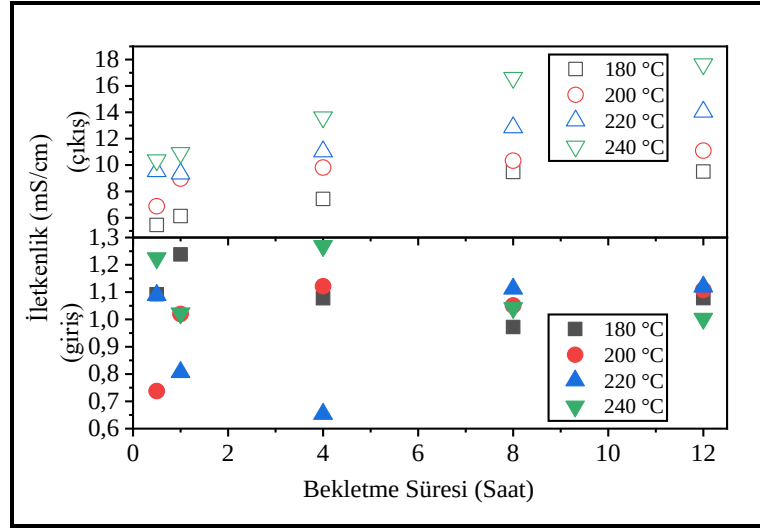
Şekil 4.40. HTK sonrası oluşan sıvı ürün KOİ değeri

Şekil 4.40.'ta sıcaklık arttıkça ve bekletme süresi arttıkça KOİ değerinde azalma eğilimi olduğu görülmektedir. 12 saatlik reaksiyon süresinde 180 °C sıcaklıktaki hidrotermal karbonizasyon çalışması ve 220 °C sıcaklıkta 8 saatlik reaksiyon hariç tüm analiz sonuçlarında sıcaklık artışı ile KOİ değerlerinde azalma görülmektedir. Bekletme süresi ve sıcaklık arttıkça elde edilen sıvı ürün daha az kirletici yüke sahip olmaktadır. Xu ve Jiang, (2017) a göre bu durum, çamurdaki az çözünür makromoleküler organik maddelerin artan sıcaklık ve basınç ile mikromoleküler organik maddeleri yavaş yavaş hidrolize ettiğini doğrulamaktadır. Katı ürünlerin kütlesi azalmış ve hidrotermal sıvıdaki organik maddelerin ayrışma oranı organik maddelerin hidroliz hızından daha hızlı olmuştur. Escala ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada arıtma çamurunun 190-220 °C sıcaklıkta yaptıkları hidrotermal karbonizasyon sonucunda oluşan sıvı ürünün KOİ değeri 31476-53000 mg/Lt arasında değişmektedir (Escala ve ark.,2013).



Şekil 4.41. HTK öncesi ve sonrası pH değerleri

Arıtma çamurlarının karbonizasyonu sırasında pH değişimleri Şekil 4.41.'de verilmiştir. %50 katı oranında yapılan tüm deneylerde pH değeri düşmüştür. Yüksek sıcaklıklarda organik maddelerin dekarboksilasyonu ve bozunması ile üretilen organik asitlerin varlığı proses suyunun pH'nın düşmesini açıklayabilir (Liu ve ark., 2017b). En yüksek enerji değerlerinin elde edildiği 220 ve 240 °C sıcaklıklardaki 8 ve 12 saatlik reaksiyonlar sonucu proses suyunun pH değeri (7,09-7,26) nötre yakındır. İletkenlik değeri reaksiyon sıcaklığının artmasıyla birlikte artış göstermiştir (Şekil 4.42.). Bu durum bazı organik maddelerin ayrışırken tuzların suda çözünmesine ve sıvı faza metal geçişine bağlanabilir (Sun ve ark., 2013; Escala ve ark., 2013). HTK sonrası proses suyu iletkenlik değerleri 5,45 ile 17,65 mS/cm arasında olup bu sonuçlar Wang ve arkadaşlarının çalışmasındaki değerlere benzerdir (Wang ve ark., 2019a).



Şekil 4.42. HTK öncesi ve sonrası iletkenlik değerleri

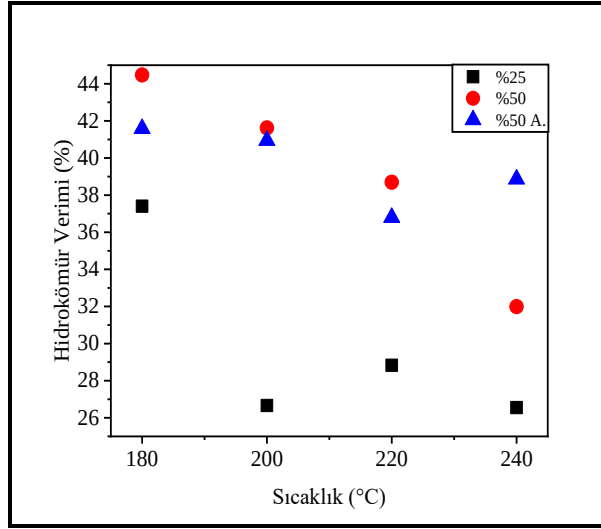
4.3.3. Hidrokömür özellikleri

Katı/su oranı %25 ve %50 oranlar için denemeler yapılmış daha yüksek enerji değerleri sağlaması nedeniyle çalışmalara %50 katı oranıyla devam edilmiştir. Yapılan çalışmalardaki deney koşulları Tablo 4.8.'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Arıtma çamurlarının HTK deney şartları

Bekleme Süresi (Saat)	0,5	1	4	8	12
Sıcaklık (°C)	180	200	220	240	
Katı/Su Oranı (%)	50				

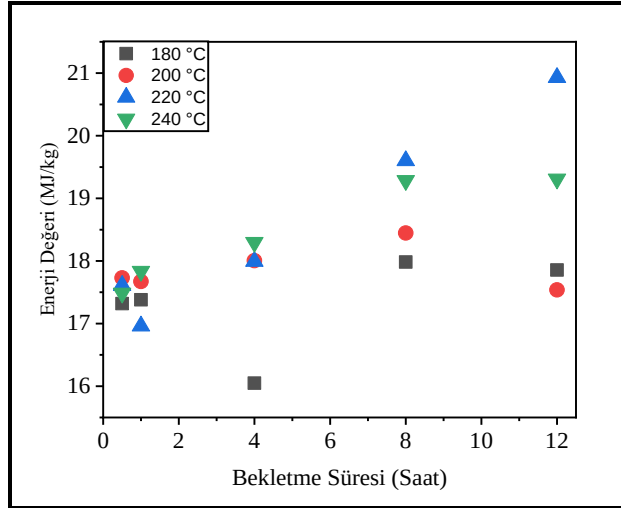
Arıtma çamurlarının hidrotermal karbonizasyon çalışmasında atık/su oranı %25 ve %50 oranlarında 0,5 saat bekleme süresi ve 180 °C, 200 °C, 220 °C ve 240 °C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Her sıcaklıkta %50 oranda elde edilen hidrokömür verimi %25 orana göre daha yüksek olduğu için %50 oranında çalışmaya devam edilmiştir. Arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonunda pH etkisi incelenmek üzere karışıma H₂SO₄ eklenerek pH 2 ye düşürülmüş ve oluşan hidrokömürün enerji değerleri ölçülmüştür. 30 dakika bekleme süresinde %50 oranında gerçekleştirilen bu deneyler Şekil 4.43.'de %50 A. olarak gösterilmiştir. 240 °C hariç tüm sıcaklıklarda asit ilave edilmeyen deneylerin hidrokömür verimlerinin daha yüksek çıkması ve çevresel açıdan daha temiz olan yöntemin tercih edilmesi nedeniyle asit ilavesiz %50 atık oranı ile çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 4.43. Arıtma çamuru/su oranı ve asit varlığında hidrokömür verimi

%50 katı oranı ile yapılan kentsel arıtma çamuru hidrotermal karbonizasyon çalışmaları sonucunda oluşan hidrokömürün yaklaşık analiz sonuçları Tablo 4.9.'da verilmiştir. Elde edilen hidrokömür enerji değerleri 16.96 ± 0.22 MJ/kg ile 20.93 ± 0.23 MJ/kg arasında değişmiştir. Şekil 4.44.'te görüleceği gibi hidrokömür enerji değerleri üzerinde sıcaklık ve bekletme süresindeki artışların kısmen olumlu bir etkisi vardır.

240 °C sıcaklıktaki deneylerde bekletme süresi arttıkça hidrokömür enerji değerleri artmıştır. 0.5 saatlik deneyde oluşan hidrokömürde 17.49 ± 0.14 MJ/kg enerji elde edilirken 12 saatlik deneyde 19.31 ± 0.17 MJ/kg enerji ölçülmüştür. Bekletme süresi 8 saat olan deneylerde 180 °C'den 220 °C'ye artan sıcaklıklarda hidrokömürün enerji değerleri 17.98 ± 0.14 MJ/kg'dan 19.60 ± 0.13 MJ/kg'a kadar artış göstermiştir. En yüksek hidrokömür enerji değeri 220 °C sıcaklıkta 12 saat bekletme süresinde yapılan denemede 20.93 ± 0.23 MJ/kg olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.44. Hidrokömür enerji değerleri

%50 katı/su oranında gerçekleştirilen hidrokömürlerin kül miktarı %40,42 - %48,29 arasında değişmektedir (Tablo 4.9.). Hidrokömürleşmenin ardından kül miktarı artmıştır; 220 °C'de gerçekleştirilen karbonizasyondan elde edilen hidrokömürler dışında her sıcaklıkta reaksiyon süresi arttıkça kül içeriği artmıştır. Hidrokömürlerdeki külün artışı uçucu madde kaybına, organik bileşiklerin sıvı fazda çözünmesine ve HTK sırasında kömür yüzeyindeki tuzların çökmesine bağlanabilir (Zhang ve ark., 2014; Tasca ve ark., 2019).

Tablo 4.9. Arıtma çamuru hidrokömürlerinin yaklaşık analiz ve enerji değerleri

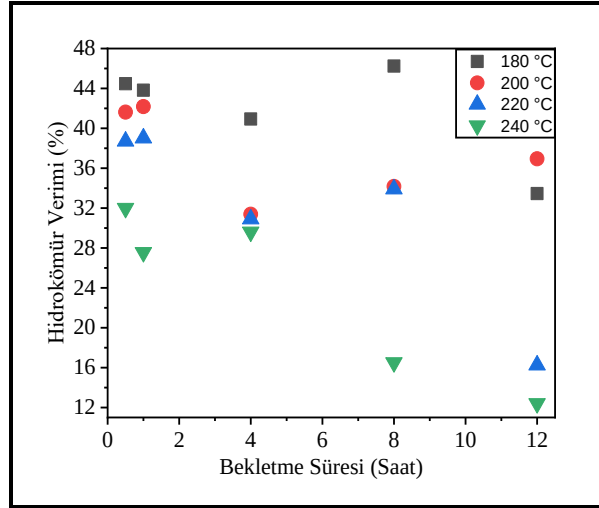
Sıcaklık (°C)	Oran (%)	Süre (Saat)	Toplam Katı Madde (%)	Nem Muhtevası (%)	Uçucu Katı Madde (%)	Kül İçeriği (%)	Enerji Değeri (MJ/Kg)
180	25	0,5	24,13	75,87	57,28	42,72	17,06 ± 0,05
200	25	0,5	36,74	63,26	52,46	47,54	17,25 ± 0,26
220	25	0,5	38,62	61,38	51,41	48,59	17,88 ± 0,31
240	25	0,5	43,86	56,14	48,08	51,92	17,11 ± 0,21
180	50*	0,5	25,78	74,22	66,24	33,76	17,33 ± 0,27
200	50*	0,5	28,76	71,24	62,33	37,67	18,75 ± 0,24
220	50*	0,5	30,08	69,92	59,24	40,76	17,52 ± 0,52
240	50*	0,5	28,9	71,1	54,75	45,25	17,52 ± 0,39
180	50	0,5	22,93	77,07	59,58	40,42	17,32 ± 0,01
180	50	1	30,00	70,00	57,91	42,09	17,38 ± 0,32
180	50	4	32,19	67,81	56,39	43,61	17,27 ± 0,18
180	50	8	32,41	67,59	56,62	43,38	17,98 ± 0,14
180	50	12	38,05	61,95	54,03	45,97	17,86 ± 0,51
200	50	0,5	27,61	72,39	57,22	42,78	17,73 ± 0,24
200	50	1	32,64	67,36	64,11	35,89	17,67 ± 0,52
200	50	4	35,86	64,14	77,96	22,04	18,00 ± 0,33
200	50	8	32,93	67,07	54,1	45,9	18,45 ± 0,33
200	50	12	36,31	63,69	53,67	46,33	17,54 ± 0,23
220	50	0,5	32,73	67,27	53,89	46,11	17,61 ± 0,34

Tablo 4.9. (Devamı)

220	50	1	28,47	71,53	52,29	47,71	16,96 ± 0,22
220	50	4	39,26	60,74	53,08	46,92	17,99 ± 0,15
220	50	8	41,9	58,1	59,42	40,58	19,60 ± 0,13
220	50	12	53,03	46,97	56,18	43,82	20,93 ± 0,23
240	50	0,5	34,46	65,54	51,46	48,54	17,49 ± 0,14
240	50	1	43,07	56,93	55,54	44,46	17,83 ± 0,43
240	50	4	41,42	58,58	52,27	47,73	18,30 ± 0,29
240	50	8	53,35	46,65	86,66	13,34	19,29 ± 0,41
240	50	12	50,88	49,12	51,71	48,29	19,31 ± 0,17

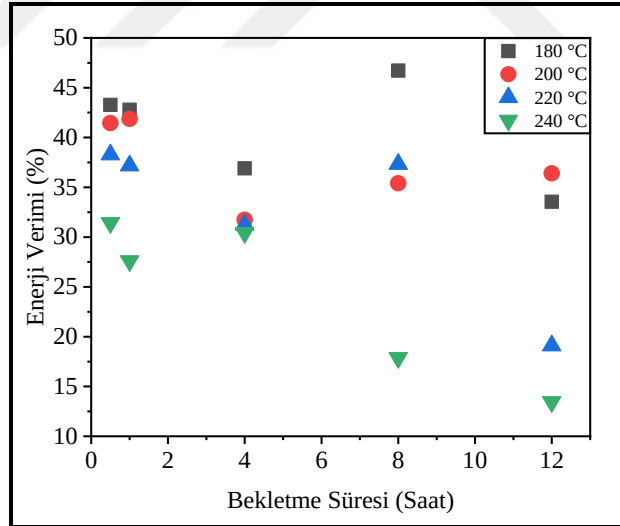
*Mavi renkliler asit varlığında gerçekleştirilen deneyleri göstermektedir.

%50 katı oranı ile gerçekleştirilen deneylerde en yüksek hidrokömür verimi 180 °C'de 8 saat (%46,24) gerçekleştirilen karbonizasyondan ve en düşük verim ise 240 °C'de 12 saat (%12,40) karbonizasyondan elde edilmiştir. En yüksek hidrokömür verimi 180 °C sıcaklıktaki karbonizasyonda görülürken hidroliz ve oksijen tüketimi reaksiyonuyla biyokütle bileşeninin bozunmasına bağlı olarak artan reaksiyon sıcaklıklarında hidrokömür verimlerinde azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.45.). 1 saatlik bekletme süresi için reaksiyon sıcaklığının 180 °C'den 240 °C'ye yükselmesi arıtma çamurunun hidrokömür veriminde %43,82'den %27,55'e önemli bir azalmayla sonuçlanmıştır. Bir diğer sonuçta aynı sıcaklık değerinde (240 °C), bekletme sürelerindeki 0,5 saatten 24 saate olan artışta hidrokömür verimi %31,99'dan %12,40'a azalmıştır. Hidrokömür verimindeki azalma yüksek sıcaklıklarda oksijen ve hidrojen içeriğinin azalmasıyla meydana gelen dehidrasyon, dekarboksilasyon ve uçucu madde dönüşümüne bağlanabilir (Peng ve ark., 2016).



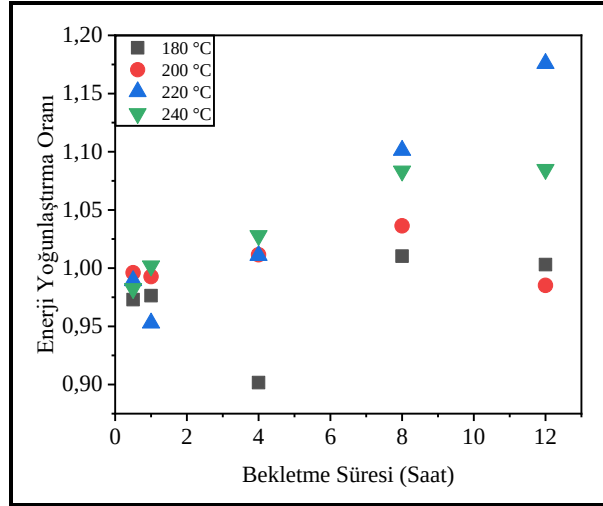
Şekil 4.45. Hidrokömür verimleri

Artan sıcaklıkla birlikte hidrokömür verimine bağlı olarak enerji verimi değerleri azalma göstermiştir (Şekil 4.46.). Aynı şekilde artan bekletme süreleriyle birlikte de azalma gözlemlenmiştir. Sabit sıcaklıkta (180 °C) 0,5 saatten 12 saate artan bekletme süresinde enerji verimi değerleri %43,27'den %33,55'e kadar bir azalış kaydedilmiştir.



Şekil 4.46. Hidrokömür enerji verimleri

Enerji yoğunlaştırma oranı 180 °C sıcaklıkta 0,97 ile 1,01 arasında değişirken 220 °C sıcaklıkta 0,5 saatlik deneyde 0,99 iken 12 saatlik deneyde 1,18 değerine yükselmiştir. Şekil 4.47.'de görüleceği üzere artan sıcaklıklarda enerji yoğunlaştırma değerleri artış göstermiştir.



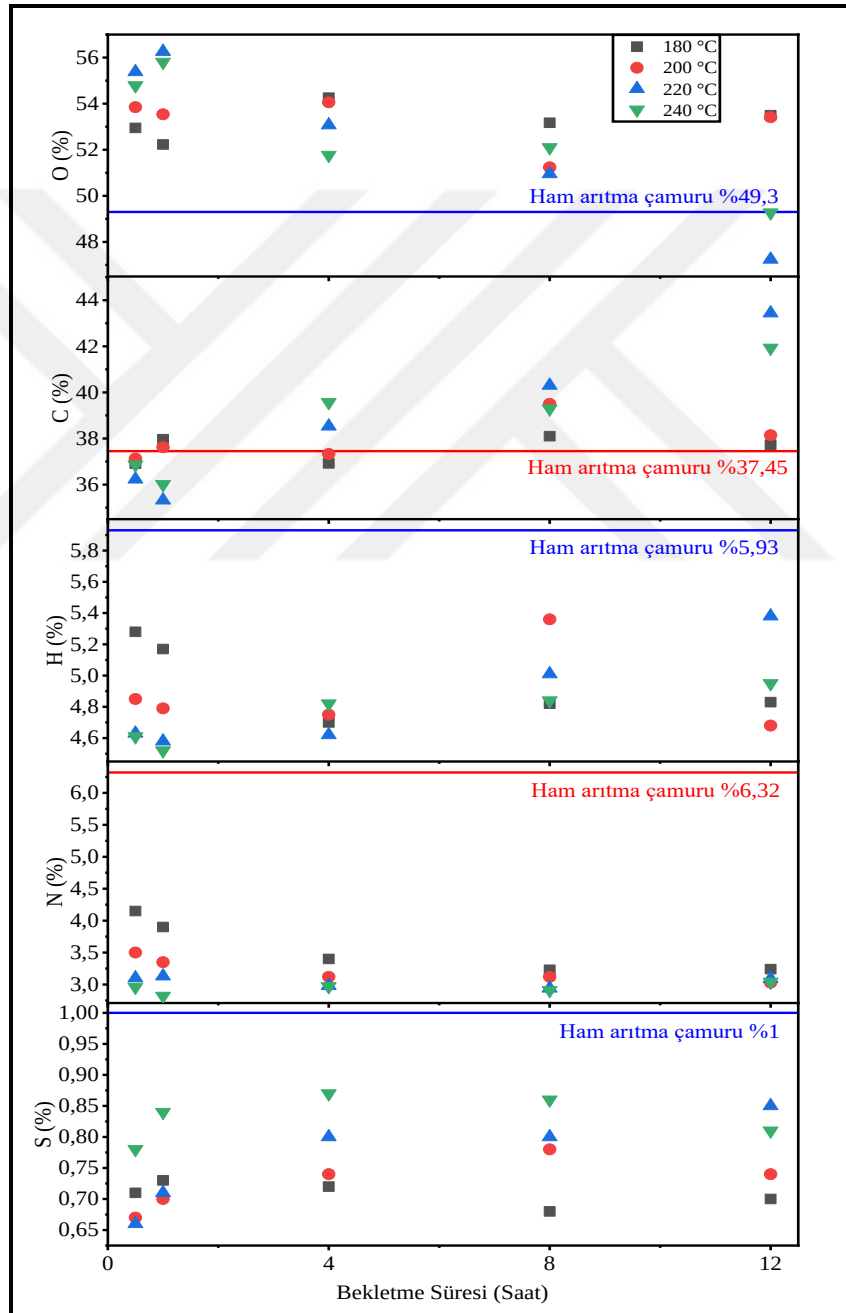
Şekil 4.47. Hidrokömür enerji yoğunlaştırma oranları

Arıtma çamuru hidrokömürlerinin elementel analiz sonuçları Şekil 4.48.’de verilmiştir. Karbon içeriği %35- %43 aralığında değişmektedir. Sıcaklık artışıyla karbon artışı görülürken reaksiyon süresinin artması da karbon oranını olumlu yönde etkilemiştir. Üretilen hidrokömürlerin karbon içerikleri biyokütle kıyasla tüm deneylerde yüksek çıkmıştır. Oksijen içeriği artan sıcaklıkla nispeten azalmaktadır. %0,71 ile %0,81 arasında değişen sülfür içeriği mevcuttur.

Kömürün susuzlaştırılabilirliği 220 °C ve 240 °C sıcaklıklardaki 8 ve 12 saatlik reaksiyonlarda önemli ölçüde artmıştır. Ham kentsel arıtma çamurunda %83,60 olan nem muhtevası 220 °C 12 saatlik reaksiyonda %46,97 ye inmiştir. Nem içeriğindeki azalma fiziksel yapının dönüşümü ve HTK sırasında kimyasal dehidrasyonla hidroksil ve karboksil fonksiyonel gruplarının azalmasıyla açıklanabilir (Escala ve ark., 2013; Zhai ve ark.,2017). Nem muhtevasının düştüğü hidrokömürlerde elementel analiz sonuçlarındaki H/C ve O/C oranlarındaki azalma da bu durumu desteklemektedir.

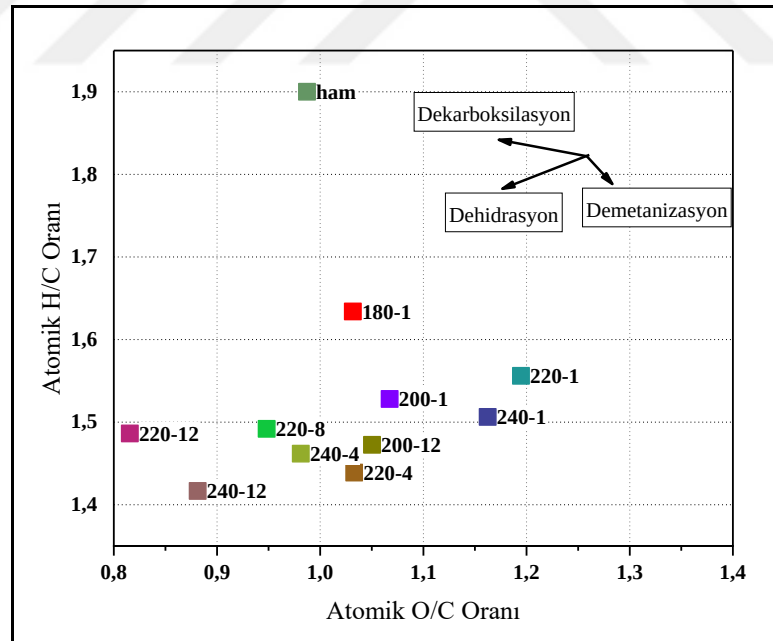
Hidrotermal işlem, hidrokömürlerdeki N, H ve S konsantrasyonlarını sırasıyla minimum %34,34, %9,27 ve %13,00 azalttı. Azot ve kükürt içeriğinin hidrokömürlerde ham kentsel arıtma çamuruna göre daha düşük olması HTK sırasında oluşan azot ve kükürt oksitlerin proses sıvısında çözülerek sıvı ve gaz faza geçmesiyle açıklanabilir (He ve ark., 2013).

Hidrokömürlerdeki karbon içeriği %35 - %43 aralığında değişmektedir. Sıcaklık artışıyla karbon artışı görülürken reaksiyon süresinin artması da karbon oranını olumlu yönde etkilemiştir. 220 °C ve 240 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen 12 saatlik reaksiyonlarda karbon içeriği artarken oksijen içeriği azalmıştır. Ayrıca tüm sıcaklıklar için 8 ve 12 saatlik reaksiyonlarda karbon içeriği artmıştır. Oksijen içeriği artan sıcaklıkla nispeten azalmaktadır.



Şekil 4.48. Hidrokömür elementel analiz sonuçları

En yüksek enerji değerine sahip olan hidrokömür karbon içeriği ham arıtma çamuruna göre %15,99 artmıştır. Ayrıca ham arıtma çamuruna göre %21,79 ve %17,39 daha düşük H/C ve O/C atomik oranlarına sahiptir. H/C ve O/C oranlarındaki azalma, yüzeydeki oksijenli fonksiyonel grupların kaybı anlamına gelir ve oksijen fonksiyonel grupları hidrofilik olduğundan hidrokömürün hidrofobikliğini artırır (Fang ve ark., 2018). Ham kentsel arıtma çamuruna göre H/C oranları tüm hidrokömürlerde azalmıştır (Şekil 4.49.) O/C oranları 8 saatte (200 °C ve 220 °C sıcaklıkta) ve 12 saatte (220 °C ve 240 °C sıcaklıkta) elde edilen hidrokömürlerde düşmüştür. En düşük O/C oranı ise en yüksek enerji değerine sahip olan 220 °C sıcaklıkta 12 saatlik reaksiyon sonucu elde edilmiştir. Organik materyalin karbon bakımından zengin materyale kimyasal dönüşümü veya kömürleşme süreci, van Krevelen diyagramı kullanılarak sunulabilir. Arıtma çamuru ve hidrokömürleri için atomik H/C ve O/C oranları Şekil 4.49.'da gösterilmiştir. Ayrıca demetanizasyon, dehidrasyon ve dekarboksilasyon yolları da gösterilmiştir. O/C oranlarının Hidrotermal karbonizasyondan sonra her reaksiyon koşulu için dekarboksilasyon nedeniyle düştüğü görülmüştür.



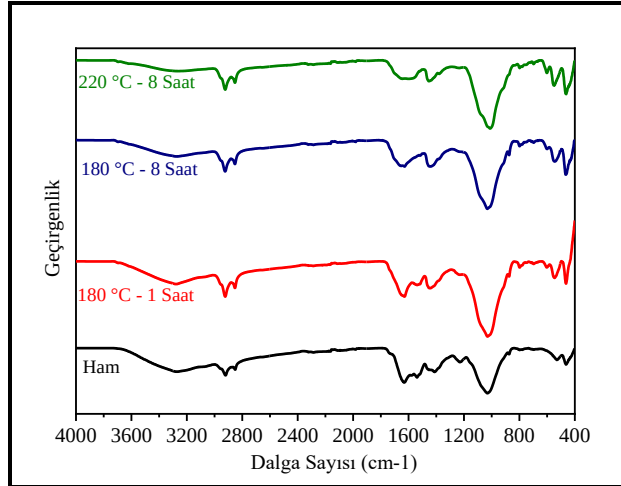
Şekil 4.49. Arıtma Çamuru ve hidrokömürlerinin Van Krevelen Diyagramı

Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektrumu, ham kentsel arıtma çamurunun ve farklı reaksiyon süresi ve sıcaklıktaki hidrokömürlerinin fonksiyonel gruplarını göstermektedir (Şekil 4.50.). Şekilde görüldüğü gibi farklı hidrokömürler benzer ana

fonksiyonel gruplara sahip olmakla beraber bazı piklerin yoğunluğunda farklılıklar bulunmaktadır. 3280 cm^{-1} 'de bulunan absorbans pikleri, hidroksil veya karboksil fonksiyonel gruplardaki O-H germe titreşimini temsil ederken 3000 ile 2800 cm^{-1} arasındaki pikler alifatik karbon -CH_x germe titreşimine atfedilmiştir (Gai ve ark., 2016). Hidrokömürlerin 3000 ile 2800 cm^{-1} arasındaki pik yoğunluğundaki hafif artış alifatik bileşiklerin HTK işleminden sonra elde edildiğini gösterir (Peng ve ark., 2016). Ham çamurla karşılaştırıldığında, 3280 cm^{-1} 'deki pik, dehidrasyon süreci nedeniyle hidrokömürlerde daha az yoğun hale gelmiştir. Şekilde görüldüğü gibi metilen gruplarının asimetrik 2925 cm^{-1} ve simetrik 2850 cm^{-1} -C-H gerilmesini ifade eden iki tepe noktasında pikler hidrokömürlerde belirginleşmiştir (He ve ark., 2013). 1645 cm^{-1} 'de bulunan pik, keton ve amid gruplarında C-O'nun gerilme titreşimini ifade etmektedir (Tasca ve ark., 2019).

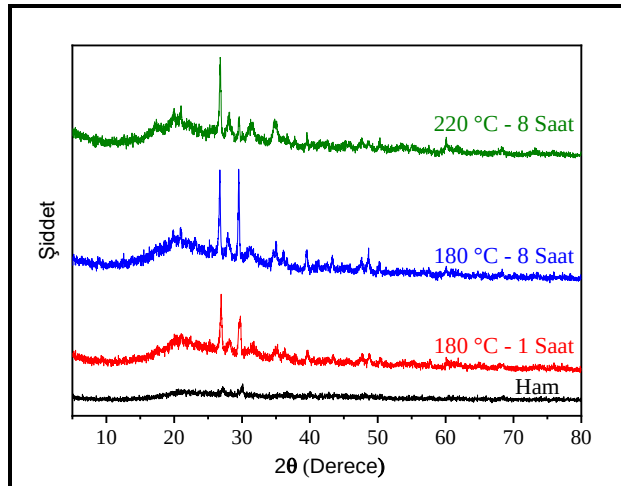
1535 cm^{-1} 'deki pik sıcaklık ve reaksiyon süresi arttıkça azalmıştır. Bu azalma dekarboksilasyon reaksiyonlarıyla karboksilik gruplarda -C=O asimetrik gerilmesine bağlanmıştır (He ve ark., 2013).

Ham çamurla karşılaştırıldığında reaksiyon süresi arttıkça hidrokömürlerde pik etkinliğinde azalma görülmektedir. Hidrokömürlerde belirginleşen 1450 cm^{-1} 'deki pik, hidrokömürlerdeki karboksilik grubun varlığını göstermektedir (Zhang ve ark., 2017b). 1230 cm^{-1} 'deki pikin yoğunluğu HTK sonrası azalmış ve lignoselülozik bileşenlerin bozulmasından kaynaklandığı düşünülmüştür (Zhang ve ark., 2017b). 1030 cm^{-1} 'deki yoğunluğun HTK ile artışı alkolün dehidrasyon reaksiyonu ile C-O-C alifatik eterleri ve C-O-C gerilmesine atfedilebilir. Ayrıca arıtma çamurunda SiO_2 varlığını düşündüren Si-O gerilmesinin titreşimine bağlanabilir (He ve ark., 2013; Peng ve ark., 2016).



Şekil 4.50. Arıtma çamuru ve hidrokömürlerinin FTIR Spektrumu

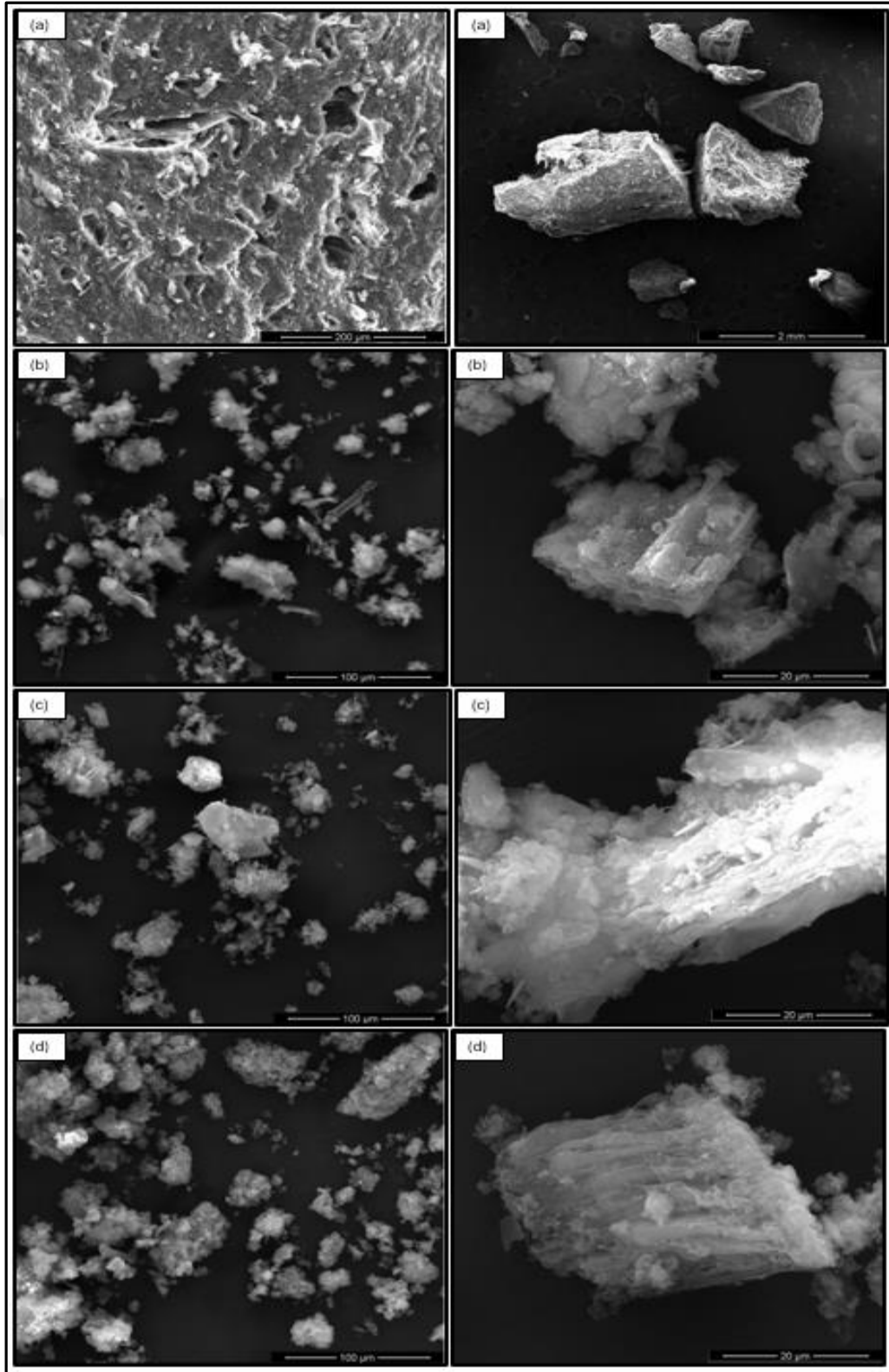
Arıtma çamurunun XRD sonuçlarına bakıldığında ham arıtma çamurunda zayıf olan veya bulunmayan piklerin hidrokömürlerde olduğu görülmektedir (Şekil 4.51.). Hidrokömürlerde görülen $2\theta = 26,8^\circ$ ve $29,5^\circ$ deki güçlü karakteristik pikler ve $2\theta = 20^\circ$, 21° , 35° , $39,5^\circ$, 50° , 60° ve 68° de görülen zayıf pikler SiO_2 (kuvars) kristalitlerine karşılık gelmektedir (Liu ve ark., 2017a; Onchoke ve ark., 2017). $2\theta = 26,8^\circ$ ve $29,5^\circ$ de oluşan pikler 180°C de gerçekleştirilen HTK sonrası daha belirgindir ayrıca sıcaklık arttıkça pik yüksekliği artmıştır. $2\theta = 60^\circ$ de görülen pik 220°C sıcaklıkta 8 saatlik reaksiyonda elde edilen hidrokömürde daha belirgindir. Tüm hidrokömürlerinin ham arıtma çamuruna göre farklı piklere sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.51. Arıtma çamuru ve hidrokömürlerinin XRD Grafiği

Elde edilen hidrokömür, siyah renkli ufalanabilen bir katı formundaydı. Hidrotermal karbonizasyon sırasında kentsel arıtma çamurunun morfolojisindeki görünür değişiklikleri doğrulamak için, ham arıtma çamuru ve farklı koşullarda elde edilen hidrokömürlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.52.'de gösterildiği gibi incelenmiştir. Ham arıtma çamuru gözenekli bir yüzey ile nispeten pürüzsüz bir yapıya sahiptir. Hidrokömürün mikro yapısı, hidrotermal karbonizasyon sırasında çamurun organik bileşeninin buharlaşması/ayrışması nedeniyle oldukça farklıdır. Arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonu sonrası oluşan hidrokömür, mezogözenekli dokular sergilemektedir (He ve ark., 2019).

180 °C sıcaklıkta elde edilen hidrokömürler mikro parçalara ayrılmış durumdadır. Reaksiyon süresi arttıkça parçalanma gözle görülür şekilde artmıştır. 220 °C sıcaklıktaki hidrokömürde 180 °C sıcaklığa göre daha çok parçalanma ve bulamaç benzeri yapı görülmektedir. Bunun nedeni hidroliz, dehidrasyon ve yoğunlaşma polimerizasyonu gibi 180 °C'de meydana gelen şiddetli hidrotermal reaksiyonlar ile 220 °C de dekarboksilasyon ve özellikle aromatisasyon gibi reaksiyonların başlaması olabilir (Wang ve ark., 2017; He ve ark., 2019). Sıcaklık ve reaksiyon süresi arttıkça yüzey morfolojisinin değiştiği görülmektedir. Hidrokömürlerde yüzey alanı, gözeneklilik ve gözenek hacminde artış görülür (Child; 2014).



(a) Ham Arıtma Çamuru, (b) 180 °C 1 saat HTK, (c) 180 °C 8 saat HTK, (d) 220 °C 8 saat HTK

Şekil 4.52. Arıtma çamuru SEM görüntüleri

4.4. HTK Sonrası Oluşan Atıksuyun Yeniden Kullanımı

Atıkların hidrotermal karbonizasyon çalışmaları sonrasında hidrokömürden en yüksek enerji elde edilen deney şartları belirlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen hidrokömürlerin enerji değerleri, Enerji Değeri¹ olarak Tablo 4.10.'da verilmiştir. Çalışmada açığa çıkan atıksuyun değerlendirilmesi ve daha az suyun kirletilmesi amacıyla HTK sonrası oluşan atıksu, saf su yerine kullanılarak aynı şartlarda HTK işlemi gerçekleştirilerek resirkülasyon deneyleri yapılmıştır. Aynı sıcaklık, reaksiyon süresi ve katı/su oranında gerçekleştirilen deneyler sonucunda resirkülasyonun enerji değerine etkisi incelenmiştir. Resirkülasyon deneyleri HTK çalışmaları bittikten sonra yapılmıştır. Çalışmalar arasında zaman farkı olmasından dolayı sonuçların gerçekçi olması amacıyla her atık tipi için en yüksek enerji değerinin elde edildiği şartlarda HTK deneyleri tekrar yapılmıştır. Karşılaştırma amacıyla optimum şartlarda tekrarlanan deneyler sonucunda elde edilen hidrokömürlerin enerji değerleri tabloda Enerji Değeri² olarak verilmiştir. Resirkülasyon deneyinde saf su yerine atıksu kullanılarak elde edilen hidrokömürün enerji değeri tabloda Enerji Değeri³ olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre enerji değerlerinde büyük bir fark olmamakla beraber oluşan atıksuyun bu yönde değerlendirilebileceği görülmüştür. Aynı oran, süre ve sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Tablo 4.10.'da verilmiştir.

Tablo 4.10. HTK suyunun resirkülasyonu sonucu elde edilen enerji değerleri

ATIK CİNSİ	SICAKLIK (°C)	ORAN (%)	SÜRE (saat)	ENERJİ DEĞERİ ¹ (MJ/kg)	ENERJİ DEĞERİ ² (MJ/kg)	ENERJİ DEĞERİ ³ (MJ/kg)
Mutfak Atığı	260	75	1	29,50	29,40	29,02
Belediye katı atığı	260	30	12	23,49	23,54	20,30
Aritma Çamuru	220	50	8	19,60	16,06	16,49

(*)Enerji değeri¹ ve Enerji değeri² saf su ve atık ile gerçekleştirilen HTK deney sonrası elde edilmiştir. Enerji değeri³ HTK atıksuyu ve atık ile gerçekleştirilen HTK deney sonuçlarında elde edilmiştir.

BÖLÜM 5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile mutfak atığı, belediye katı atığı ve kentsel arıtma çamuru gibi arıtılması zor atıklar, karbon içeriğince zenginleştirilmiş hidrokömüre dönüştürülmüştür. Hidrotermal karbonizasyon işlemi sırasında değişen sıcaklık (180 °C, 200 °C, 220 °C, 230 °C, 240 °C, 260 °C, 280 °C, 290 °C, 300 °C), bekletme süresi (30 dk, 1, 4, 6, 8, 12, 16, 24 saat) ve atık/su (%10, %25, %30, %50, %75) oranı gibi proses parametrelerinin hidrokömür kalitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ham atıklar ile en yüksek enerji değerinin elde edildiği hidrokömürlerin enerji değerleri, yaklaşık ve elementel analiz sonuçları Tablo 5.1.'de verilmiştir. Hidrokömürlerin hidrokömür verimi (HV), enerji yoğunlaştırma oranı (EYO) ve enerji verimi (EV) tabloda görülmektedir. En yüksek enerji içeriği mutfak atığı ile yapılan çalışmada %75 katı oranında 24 saat ve 290 °C sıcaklıkta $31,63 \pm 0,19$ MJ/kg olarak bulunmuştur. Tabloda en yüksek enerji değeri olarak seçilen belediye katı atığı %30 katı oranında 12 saat 260 °C sıcaklıkta elde edilen hidrokömür ve kentsel arıtma çamuru için %50 katı oranında 12 saat 220 °C sıcaklıkta oluşan hidrokömür özellikleri verilmiştir.

Tablo 5.1. Atık ve hidrokömür karşılaştırma tablosu

Numune	Yaklaşık Analiz Sonuçları (%)		Elementel Analiz Sonuçları (%)				Hidrokömür Özellikleri			
	Nem İçeriği	Kül İçeriği	C	H	N	O	Enerji Değeri (MJ/kg)	HV (%)	EYO	EV (%)
Ham mutfak atığı	89,14	8,02	42,83	6,43	2,61	48,13	$18,68 \pm 0,22$	-	-	-
Mutfak atığı hidrokömürü	51,47	8,01	63,61	6,27	3,14	26,98	$31,63 \pm 0,19$	31,32	1,69	53,03
Ham katı atık	72,52	35,64	16,44	2,76	0,58	80,22	$12,18 \pm 0,22$	-	-	-
Katı atık hidrokömürü	32,46	54,30	50,55	4,69	1,76	43,00	$23,49 \pm 2,01$	62,01	1,93	119,58
Ham arıtma çamuru	83,60	26,40	37,45	5,93	6,32	50,3	$17,80 \pm 0,14$	-	-	-
Arıtma çamuru hidrokömürü	46,97	43,82	43,44	5,38	3,09	47,24	$20,93 \pm 0,23$	16,25	1,18	19,10

Deneysel çalışma sırasında elde edilen önemli bulgular şu şekilde özetlenebilir:

- Birincil deney değişkenleri incelendiğinde sıcaklık, bekletme süresi ve atık/su oranlarındaki artışlar ile hidrokömür enerji değerlerinde artış gözlemlenmiştir.
- Tüm atık türleri için yüksek atık/su oranında elde edilen hidrokömürler daha yüksek enerji verimi ile sonuçlanmıştır. Ayrıca hidrokömüre dönüşen atık miktarının artarak harcanan su miktarının minimumda tutulması için uygun atık/su oranının seçilmesi önemlidir.
 - Mutfak atıklarının hidrotermal karbonizasyonunda %75 katı oranı ile yapılan 1 saatlik deneyler sonucunda elde edilen enerji verimi, %50 katı oranı ile yapılan çalışmalara göre %25,39 daha fazla olmuştur. Sıcaklığın enerji değerine etkisinin bekletme süresine kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek enerji değerine en yüksek sıcaklık ve bekletme süresinde ulaşılmıştır. %75 katı oranıyla 290 °C sıcaklıkta 24 saat süren hidrotermal karbonizasyon sonunda enerji değeri ham haline göre %69,28 artarak $31,63 \pm 0,19$ MJ/kg olarak ölçülmüştür. Ayrıca en yüksek enerji yoğunlaştırma oranı da 290 °C sıcaklık ve 24 saatlik HTK ile elde edilmiş ve 1,69 olarak hesaplanmıştır.
 - Belediye katı atıklarının HTK sında %30 katı oranıyla 1 saat reaksiyon süresinde farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalar sonucu elde edilen enerji verimleri %10 katı oranıyla yapılan çalışmalara kıyasla yaklaşık %5 fazladır. Enerji değeri ise %30 katı oranında %6 daha fazladır. Karışık katı atığın HTK sı ile elde edilen enerji değerlerinin ortalaması ham haline göre %59,48 artış göstermiştir. En yüksek enerji değeri olan $23,49 \pm 2,01$ MJ/kg %30 katı oranıyla 260 °C 12 saatlik reaksiyon sonucunda elde edilmiş ve ham atığa oranla %92,91 artış görülmüştür. En yüksek enerji verimi (%119,58) ve enerji yoğunlaştırma oranı (1,93) da 260 °C sıcaklıkta 12 saatlik reaksiyon sonrası oluşan hidrokömürde elde edilmiştir.
 - Arıtma çamurlarının HTK sında %25 ve %50 katı oranları ile çalışmalar yapılmıştır. %25 katı oranıyla yapılan çalışmada enerji verimi ortalama %29,04 iken %50 oranında yapılan çalışmalarda %38,61 olarak bulunmuş ve çalışmalara %50 katı oranıyla devam edilmiştir. Asit varlığında arıtma

çamurunun HTK sı incelenmek üzere %50 katı oranındaki deneyler 0,5 saat reaksiyon süresinde asit ilavesiyle pH 2 seviyelerinde tekrarlanmıştır. Asit eklenen ve eklenmeyen deneyler arasında enerji değeri, enerji verimi ve hidrokömür verimleri açısından önemli bir fark görülmemiştir. Hidrokömür verimleri 240 °C sıcaklık hariç diğer sıcaklıklarda daha yüksek olduğu için asit ilavesiz olarak çalışmalara devam edilmiştir. Ayrıca, kimyasal ilavesinin arıtma çamurunun ticari boyutlu HTK sistemlerinde ekonomik bir yük olacağı düşünülmektedir.

- HTK sürecinde sıcaklığın artması ile atığın hidroliz reaksiyonu ile bozunmasında katıdan sıvı faza geçiş görülmektedir. Gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardan dehidrasyon atığın susuzlaştırılabilirliğini arttırmış ve bu nedenle hidrokömür verimleri azalmıştır. Reaksiyon koşulları sağlandığında gerçekleşen dehidrasyon ve dekarboksilasyon ile hidrokömürlerdeki enerji ve karbon içeriğinde artış sağlanmıştır. Özellikle reaksiyon sıcaklığı ve bekletme süresindeki artış ile daha yüksek kalorifik değere fakat daha düşük kütle verimine sahip hidrokömürler elde edilmiştir.
 - Mutfak atığının hidrokömür verimi sıcaklık ve bekletme süresinin artması ile azalmıştır. En yüksek hidrokömür verimi %75 katı oranında 200 °C de 1 saatlik deneyde %49,42 olarak hesaplanmıştır. Bu deney sonucunda elde edilen hidrokömür aynı zamanda en düşük enerji değerine ($25,31 \pm 0,09$ MJ/kg) sahiptir. En yüksek enerji verimi ise %75 katı oranında 200 °C sıcaklıkta 1 saatlik reaksiyon sonrasında %66,59 olarak hesaplanmıştır. Mutfak atıklarının hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen hidrokömürler ham atığa oranla ortalama %56,85 daha fazla enerji değerine sahiptir. Karbon içeriği açısından incelendiğinde de hidrokömürler ham atığa oranla ortalama %49,13 daha fazla karbon içeriğine sahiptir. En yüksek karbon içeriği olan %69,07 230 °C sıcaklıkta 24 saatlik reaksiyon ile elde edilmiş olup ham haline göre karbon içeriği %61,26 oranında artmıştır.
 - Belediye atıkları karbon içeriği açısından incelendiğinde elde edilen hidrokömürlerin ortalama karbon değeri ham haline göre %2,93 artış görülmüştür. En yüksek karbon içeriği ise %30 katı oranıyla 240 °C

sıcaklıkta 12 saatlik reaksiyon sonucu elde edilmiş ve %61,71 olarak ölçülmüştür. Ham katı atığa göre %32,75 artış sağlanmıştır. En yüksek hidrokömür verimi 300 °C sıcaklıkta 24 saatlik reaksiyon sonucu %65,16 olarak hesaplanırken en düşük enerji değeri olan $14,32 \pm 0,35$ MJ/kg da aynı deneyde elde edilmiştir.

- Ham arıtma çamuruna kıyasla hidrokömürlerin ortalama enerji değeri %1,5 artış gösterirken karbon içeriği %2 oranında artmıştır. En yüksek enerji değeri %50 katı oranında 220 °C de 12 saatlik reaksiyon sonrası $20,93 \pm 0,23$ MJ/kg olarak ölçülmüş ve ham arıtma çamuruna oranla %17,61 artış göstermiştir. En yüksek karbon içeriği de aynı deney şartlarında elde edilmiştir. %43,44 olarak ölçülen karbon içeriği ham haline göre %16 artış göstermiştir. En yüksek enerji yoğunlaştırma oranı olan 1,18 değeri yine aynı şartlarda %50 katı oranında 220 °C de 12 saatlik reaksiyon sonrası elde edilmiştir. En yüksek hidrokömür verimi ve enerji verimi sırasıyla %46,24 ve 46,72 olarak hesaplanmış ve %50 katı oranında 180 °C sıcaklıkta 8 saatlik reaksiyon sonucu elde edilmiştir.
- Enerji değerlerindeki artışlar elementel analiz sonuçları ile desteklenmiş ve linyit kömürüne göre daha yüksek karbon içeriğine sahip hidrokarbon elde edilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon işleminde, tüm numunelerin karbon içerikleri giriş maddesine göre artarken, aynı zamanda oksijen miktarında da azalma gözlenmiştir. Hidrokömürün atomik oranlarına göre değer aralıklarının verildiği Van Krevelen diyagramı çizilmiş ve özellikle mutfak atıklarında analiz sonuçlarına karşılık gelen bölgeler linyit ve turba kömürü olarak belirlenmiştir.
- Hidrotermal karbonizasyon reaksiyonu ile atıkta değişimlerin gerçekleşmesi FTIR, SEM, XRD analiz sonuçları ile örtüşmektedir. Atığın kimyasal ve fiziksel yapısının bozularak yeni bir ürüne (hidrokömür) dönüştüğü görülmüştür.
- HTK prosesi sonrası sıvı ürün sonuçlarına bakıldığında pH değerlerinin azaldığı, iletkenlik değerlerinin ise önemli ölçüde arttığı görülmüştür. HTK proses suyu yüksek konsantrasyonlarda KOİ içermektedir. Aynı zamanda, anaerobik arıtılabilirlik testleri ayrışmaya karşı dirençli olan odunsu selülozik malzemeler için biyogaz üretim potansiyelinin mevcudiyetini de göstermiştir.

- HTK işlemi sırasında, başka bir ürün olarak yüksek seviyelerde CO₂ içeren gaz ürünleri üretilmektedir. Gaz ürünlerin miktarları, artan reaksiyon sıcaklıklarında ve bekleme sürelerinde bir artış göstermiştir.
- Yapılan HTK çalışmalarında oluşan atıksu aynı deney şartlarında tekrar kullanılmış ve elde edilen hidrokömürlerin enerji değerleri ölçülmüştür. Enerji değerlerinde çok büyük fark görülmemiştir. HTK işlemi su varlığında gerçekleşmektedir, HTK sonrası oluşan sıvı ürün sürekli olarak sonraki reaksiyonda sıvı içerik olarak kullanılarak sıvı atık miktarı azaltılmış olur.
- Mutfak atıklarının HTK sı sonrası oluşan atıksuya anaerobik arıtım çalışması gerçekleştirilmiş ve 50000 mg/l civarındaki HTK atıksuyunun kimyasal oksijen ihtiyacı değeri 2000 mg/l seviyesine indirilmiştir. çKOİ değeri ise HTK suyunda 18000 mg/l iken anaerobik arıtım sonrası 800 mg/l değerleri ölçülmüştür. Anaerobik arıtım sonucu elde edilen sıvı, bitki beslenmesinde kullanılmıştır. İçme suyu ve HTK suyu ile beslenen marullar arasında büyüme oranı olarak fark görülmemekle beraber besin değerleri açısından da incelenerek ortaya çıkan sıvı atık tekrar değerlendirilebilir.
- Atıkların büyük kısmını oluşturan mutfak atıklarının HTK ile değerlendirilmesi ile enerji değeri yüksek hidrokömür elde edilebileceği gibi sıvı ürün de besin maddesi olarak kullanılabilir. Restoran tipi küçük işletmelerde dahi düşük maliyetle ulaşılabilecek reaktörlerin ülkemizde üretilmesi ve işletilmesi planlanmalıdır.
- Kentsel atıksu arıtma tesislerine kurulacak pilot ölçekli reaktör ile taşıma masrafı olmadan karbon içeriği zenginleştirilmiş hidrokömürler elde edilebilir. Ayrıca hidrotermal karbonizasyonda su gerekli olduğundan kentsel arıtma çamuru susuzlaştırma basamağından önce HTK reaktörüne alınarak karbonizasyon gerçekleştirilebilir.
- Katı atıkların HTK sı çalışmasında kullanılan metal ve camların homojen yapıyı bozması ile yakma deneylerinde kullanılan az miktarlar nedeniyle sonuçlarda sapmalar görülmektedir. Çalışmaların büyük öğütücüler sonrası gerçekleştirilmesi ile atıklardan yüksek enerji değerleri elde edilebileceği görülmektedir. Konuyla ilgili belediye ortaklıklarıyla çalışmalar gerçekleştirilebilir.

- Yaşam döngü analizi çıktılarına göre hidrotermal karbonizasyon sürecinin çevresel etkilerinin yanmaya kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Atıkların hidrotermal karbonizasyonu, geniş ürün yelpazesinin yanında çevre açısından da önemli potansiyele sahip bir dönüşüm sürecidir.

Genel olarak çalışmanın sonuçları, HTK işleminin, özellikle lignoselülozik atık biyokütleden katı yakıt elde etmek için termokimyasal dönüşüm alanında başarılı bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır. Hidrotermal karbonizasyon işleminde tüm numunelerin karbon içerikleri giriş maddesine kıyasla artış gösterirken aynı zamanda oksijen miktarında da azalma gözlenmiştir. Hidrokömür örneklerinin elementel analiz sonuçlarında kükürt miktarı sıfır veya sıfıra yakın çıkmıştır. Linyitin yanması esnasında kükürt oksitler oluşturarak havayı kirlettiği göz önünde bulundurulduğunda çevresel açıdan hidrokömürlerin linyite nazaran daha çevreci bir yakıt olduğu ortaya çıkmaktadır. Linyitin kül miktarına göre hidrokömürün kül içeriğinin düşük olması da hidrokömürün enerji amaçlı kullanımında bir avantaj olarak değerlendirilebilir.

KAYNAKÇA

- Abbasi, T., Abbasi, S. A. 2010. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization, 14, 919-937.
- Adams, P., Bridgwater, T., Lea-Langton, A., Ross, A., Watson, I., 2018. Biomass Conversion Technologies, Greenhouse Gases Balances of Bioenergy Systems, 107-139.
- Akarsu, K., Duman, G., Yilmazer, A., Keskin, T., Azbar, N., Yanik, J., 2019. Sustainable valorization of food wastes into solid fuel by hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology* 292, 121959.
- Akhtar, J., Saidina Amin, N., 2012. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 5101-5109.
- Alves, O., Nobre, C., Durão, L., Monteiro, E., Brito, P., Gonçalves, M., 2021. Effects of dry and hydrothermal carbonisation on the properties of solid recovered fuels from construction and municipal solid wastes. *Energy Conversion and Management* 237, 114101.
- APHA, AWWA, WPCF, 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, Washington, DC.
- Aragón-Briceño, C.I., Pozarlik, A.K., Bramer, E.A., Niedzwiecki, L., Pawlak-Kruczek, H., Brem, G., 2021. Hydrothermal carbonization of wet biomass from nitrogen and phosphorus approach: A review. *Renewable Energy* 171, 401-415.
- Atallah, E., Kwapinski, W., Ahmad, M.N., Leahy, J.J., Zeaiter, J., 2019. Effect of water-sludge ratio and reaction time on the hydrothermal carbonization of olive oil mill wastewater treatment: Hydrochar characterization. *Journal of Water Process Engineering* 31, 100813.
- Ayman Öz, N., 2014. Zeytinyağı Atıksuyunun Anaerobik Arıtımında Ultrases Prosesinin Sistem Dinamiği Üzerine Etkisinin Araştırılması, Proje No: 111Y112.
- Azaare, L., Commeh, M.K., Smith, A.M., Kemausuor, F., 2021. Co-hydrothermal carbonization of pineapple and watermelon peels: Effects of process parameters on hydrochar yield and energy content. *Bioresource Technology Reports* 15, 100720.

- Bach, Q.-V., Skreiberg, Ø., 2016. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 54, 665-677.
- Barber, W.P.F., 2016. Thermal hydrolysis for sewage treatment: A critical review, *Water Research* 104, 53-71.
- Baroutian, S., Gapes, D.J., Sarmah, A.K., Farid, M.M., Young, B.R., 2016. Formation and degradation of valuable intermediate products during wet oxidation of municipal sludge. *Bioresource Technology* 205, 280-285.
- Becker, R., Dorgerloh, U., Helms, M., Mumme, J., Diakit , M., Nehls, I., 2013. Hydrothermally carbonized plant materials: Patterns of volatile organic compounds detected by gas chromatography. *Bioresource Technology* 130, 621-628.
- Belediye Atık İstatistikleri, 2019a, TÜİK Haber Bülteni, Yayın Tarihi: 01 Ekim 2019, Saat:10:00, Sayı:30666, <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Belediye-Atik-Istatistikleri-2018-30666>, Erişim Tarihi: 01.12.2021.
- Belediye Atıksu İstatistikleri, 2019b, TÜİK Haber Bülteni, Yayın Tarihi: 18 Ekim 2019, Saat:10:00, Sayı:30667, <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Belediye-Atıksu-Istatistikleri-2018-30667>, Erişim Tarihi: 01.12.2021.
- Belete, Y.Z., Leu, S., Boussiba, S., Zorin, B., Posten, C., Thomsen, L., Wang, S., Gross, A., Bernstein, R., 2019. Characterization and utilization of hydrothermal carbonization aqueous phase as nutrient source for microalgal growth. *Bioresource Technology* 290, 121758.
- Berge, N.D., Ro, K.S., Mao, J., Flora, J.R.V., Chappell, M.A., Bae, S., 2011. Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams. *Environmental Science & Technology* 45, 5696-5703.
- Berge, N.D., Kammann, C., Ro, K., Libra, J., 2013. Environmental Applications of Hydrothermal Carbonization Technology: Biochar Production, Carbon Sequestration, and Waste Conversion. In: Titirici, M.-M. (Ed.), *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*, First Edition. John Wiley & Sons Ltd, pp. 295-340.
- Berge, N.D., Li, L., Flora, J.R.V., Ro, K.S., 2015. Assessing the environmental impact of energy production from hydrochar generated via hydrothermal carbonization of food wastes. *Waste Management* 43, 203-217.
- Bergius, F., 1913. Production of hydrogen from water and coal from cellulose at high temperatures and pressures. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 32(9), 462-467.
- Berl, E., Schmidt, A., Koch, H., 1932. Über die Entstehung der Kohlen. *Angewandte Chemie*, 45(32), 517-519.

- Bhakta Sharma, H., Panigrahi, S., Dubey, B.K., 2021. Food waste hydrothermal carbonization: Study on the effects of reaction severities, pelletization and framework development using approaches of the circular economy. *Bioresource Technology* 333, 125187.
- Bhatt, D., Shrestha, A., Dahal, R., Acharya, B., Basu, P., MacEwen, R., 2018. Hydrothermal Carbonization of Biosolids from Waste Water Treatment Plant. *Energies* 11, 2286.
- Bobleter, O., Niesner, R., & Röhr, M. (1976). The hydrothermal degradation of cellulosic matter to sugars and their fermentative conversion to protein. *Journal of Applied Polymer Science*, 20(8), 2083-2093.
- Boutaieb, M., Román, S., Ledesma, B., Sabio, E., Guiza, M., Ouederni, A., 2021. Towards a more efficient Hydrothermal Carbonization: Processing water recirculation under different conditions. *Waste Management* 132, 115-123.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.
- Budyk, Y., Fullana, A., 2019. Hydrothermal carbonization of disposable diapers. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 103341.
- Cai, J., Li, B., Chen, C., Wang, J., Zhao, M., Zhang, K., 2016. Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application. *Bioresource Technology* 220, 305-311.
- Castillo M., E.F., Cristancho, D.E., Victor Arellano, A., 2006. Study of the operational conditions for anaerobic digestion of urban solid wastes. *Waste Management* 26, 546-556.
- Celiktas, M.S., Alptekin, F.M., 2019. Conversion of model biomass to carbon-based material with high conductivity by using carbonization. *Energy* 188, 116089.
- Cesaro, A., Belgiorno, V., 2015. Combined Biogas and Bioethanol Production: Opportunities and Challenges for Industrial Application. *Energies* 8, 8121-8144.
- Chang, Z., Long, G., Zhou, J.L., Ma, C., 2020. Valorization of sewage sludge in the fabrication of construction and building materials: A review. *Resources, Conservation and Recycling* 154, 104606.
- Chen, X. Ma, X., Peng, X., Lin, Y., Yao, Z. 2018. Conversion of sweet potato waste to solid fuel via hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, 249: 900-907.
- Chen, Y., Yi, L., Li, S., Yin, J., Jin, H., 2020. Catalytic gasification of sewage sludge in near and supercritical water with different catalysts. *Chemical Engineering Journal* 388, 124292.

- Child, M., 2014. Industrial-Scale Hydrothermal Carbonization of Waste Sludge Materials for Fuel Production. Master Sci. Thesis 1-109.
- Christodoulou, A., Stamatelatou, K., 2015. Overview of legislation on sewage sludge management in developed countries worldwide. *Water Science and Technology* 73, 453-462.
- Chung, J., Lee, M., Ahn, J., Bae, W., Lee, Y.-W., Shim, H., 2009. Effects of operational conditions on sludge degradation and organic acids formation in low-critical wet air oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 162, 10-16.
- Coates, J., 2006. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 10815-10837.
- Danso-Boateng, E., Holdich, R.G., Shama, G., Wheatley, A.D., Sohail, M., Martin, S.J., 2013. Kinetics of faecal biomass hydrothermal carbonisation for hydrochar production. *Appl. Energy*, 111, 351-357.
- Danso-Boateng, E., Shama, G., Wheatley, A.D., Martin, S.J., Holdich, R.G., 2015. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production. *Bioresource Technology* 177, 318-327.
- Das, T., Saikia, B.K., Dutta, D.K., Bordoloi, D., Baruah, B.P., 2015. Agglomeration of low rank Indian coal fines with an organic binder and the thermal behavior of the agglomerate produced: Part I. *Fuel* 147, 269-278.
- Djandja, O.S., Yin, L.-X., Wang, Z.-C., Duan, P.-G., 2021. From wastewater treatment to resources recovery through hydrothermal treatments of municipal sewage sludge: A critical review. *Process Safety and Environmental Protection* 151, 101-127.
- Durdević, D., Trstenjak, M., Hulenić, I., 2020. Sewage sludge thermal treatment technology selection by utilizing the analytical hierarchy process. *Water (Switzerland)* 12, 1255.
- Erdogan, E., Atila, B., Mumme, J., Reza, M.T., Toptas, A., Elibol, M., Yanik, J., 2015. Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic digestibility of process liquor. *Bioresour. Technol.* 196, 35-42.
- Escala, M., Zumbühl, T., Koller, C., Junge, R., Krebs, R., 2013. Hydrothermal carbonization as an energy-efficient alternative to established drying technologies for sewage sludge: A feasibility study on a laboratory scale. *Energy and Fuels* 27, 454-460.
- Fakkaew, K., Koottatep, T., Polprasert, C., 2017. Faecal sludge treatment and utilization by hydrothermal carbonization. *J. Environ. Manage.* 216, 421-426.

- Fang, J., Zhan, L., Ok, Y.S., Gao, B., 2018. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *J. Ind. Eng. Chem.* 57, 15-21.
- Fonts, I., Gea, G., Azuara, M., Ábrego, J., Arauzo, J., 2012. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2781-2805.
- Fu, M.-M., Mo, C.-H., Li, H., Zhang, Y.-N., Huang, W.-X., Wong, M.H., 2019. Comparison of physicochemical properties of biochars and hydrochars produced from food wastes. *Journal of Cleaner Production* 236, 117637.
- Fuertes, A.B., Arbestain, M.C., Sevilla, M., MacIá-Agulló, J.A., Fiol, S., López, R., Smernik, R.J., Aitkenhead, W.P., Arce, F., MacIas, F., 2010. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Aust. J. Soil Res.* 48, 618-626.
- Funke, A., Ziegler, F., 2010. "Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4, 160 - 177.
- Funke, A., Reeb, F., Kruse, A., 2013. Experimental comparison of hydrothermal and vapothermal carbonization. *Fuel Processing Technology* 115, 261-269.
- Gai, C., Chen, M., Liu, T., Peng, N., Liu, Z., 2016a. Gasification characteristics of hydrochar and pyrochar derived from sewage sludge. *Energy* 113, 957-965.
- Gai, C., Guo, Y., Liu, T., Peng, N., Liu, Z., 2016b. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of hydrochar derived from sewage sludge, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 3363-3372.
- Gao, N., Li, Z., Quan, C., Miskolczi, N., Egedy, A., 2019. A new method combining hydrothermal carbonization and mechanical compression in-situ for sewage sludge dewatering: Bench-scale verification. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 139, 187-195.
- Gao, N., Kamran, K., Quan, C., Williams, P.T., 2020. Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 79, 100843.
- Gollakota, A. R. K., Kishore, N., Gu, S., 2018. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(April), 1378-1392.
- Guntagerng, K., Panomsuwan, G., Eiad-ua, A., 2018. Fundamental Study of Carbon Materials Derived from Empty Fruit Bunch via Hydrothermal Carbonization 15, 779-786.

- Gupta, D., Mahajani, S.M., Garg, A., 2019. Effect of hydrothermal carbonization as pretreatment on energy recovery from food and paper wastes. *Bioresource Technology* 285, 121329.
- He, C., Giannis, A., Wang, J.-Y., 2013. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Applied Energy* 111, 257-266.
- He, C., Chen, C.-L., Giannis, A., Yang, Y., Wang, J.-Y., 2014. Hydrothermal gasification of sewage sludge and model compounds for renewable hydrogen production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39, 1127-1142.
- He, C., Zhang, Z., Ge, C., Liu, W., Tang, Y., Zhuang, X., Qiu, R., 2019. Synergistic effect of hydrothermal co-carbonization of sewage sludge with fruit and agricultural wastes on hydrochar fuel quality and combustion behavior. *Waste Manag.* 100, 171-181.
- Hitzl, M., Corma, A., Pomares, F., Renz, M., 2015. The hydrothermal carbonization (HTC) plant as a decentral biorefinery for wet biomass. *Catalysis Today* 257, 154-159.
- Hoekman, S.K., Broch, A., Robbins, C., 2011. Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass, *Energy Fuels*, 25, 1802-1810.
- Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S.-H., Antonietti, M., Titirici, M.-M., 2010. Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. *Advanced Materials* 22, 813-828.
- Hwang, I.-H., Aoyama, H., Matsuto, T., Nakagishi, T., Matsuo, T., 2012. Recovery of solid fuel from municipal solid waste by hydrothermal treatment using subcritical water. *Waste Management* 32, 410-416.
- Idowu, I., Li, L., Flora, J.R.V., Pellechia, P.J., Darko, S.A., Ro, K.S., Berge, N.D., 2017. Hydrothermal carbonization of food waste for nutrient recovery and reuse. *Waste Management* 69, 480-491.
- İstatistiklerle Çevre, 2018, TÜİK Haber Bülteni, Yayın Tarihi: 05 Haziran 2020, Saat:10:00, Sayı:33675, <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=İstatistiklerle-Cevre-2018-33675>, Erişim Tarihi: 01.12.2021.
- Jahirul, M., Rasul, M., Chowdhury, A., Ashwath, N., 2012. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis-A Technological Review. *Energies* 5, 4952-5001.
- Jain, A., Balasubramanian, R., Srinivasan, M.P., 2016. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal* 283, 789-805.

- Jin, Y., Lu, L., Ma, X., Liu, H., Chi, Y., Yoshikawa, K., 2013. Effects of blending hydrothermally treated municipal solid waste with coal on co-combustion characteristics in a lab-scale fluidized bed reactor. *Applied Energy* 102, 563-570.
- Kabadayi Catalkopru, A., Kantarli, I.C., Yanik, J., 2017. Effects of spent liquor recirculation in hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology* 226, 89-93.
- Kaliyan, N., Vance Morey, R., 2009. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass and Bioenergy* 33, 337-359.
- Kambo, H.S., Dutta, A., 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45, 359-378.
- Kannan, S., Gariepy, Y., Raghavan, G.S.V., 2017. Optimization and Characterization of Hydrochar Derived from Shrimp Waste. *Energy and Fuels* 31, 4068-4077.
- Kantakanit, P., Tippayawong, N., Koonaphapdeelert, S., Pattiya, A., 2018. Hydrochar Generation from Hydrothermal Carbonization of Organic Wastes. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 159, 012001.
- Kelessidis, A., Stasinakis, A.S., 2012. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Management* 32, 1186-1195.
- Khanh Nguyen, V., Kumar Chaudhary, D., Hari Dahal, R., Hoang Trinh, N., Kim, J., Chang, S.W., Hong, Y., Duc La, D., Nguyen, X.C., Hao Ngo, H., Chung, W.J., Nguyen, D.D., 2021. Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge. *Fuel* 285, 119105.
- Kijo-Kleczkowska, A., Środa, K., Kosowska-Golachowska, M., Musiał, T., Wolski, K., 2015. Mechanisms and kinetics of granulated sewage sludge combustion. *Waste Management* 46, 459-471.
- Kim, D., Lee, K., Park, K.Y., 2014. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. *Fuel* 130, 120-125.
- Kim, D., Lee, K., Park, K.Y., 2016. Upgrading the characteristics of biochar from cellulose, lignin, and xylan for solid biofuel production from biomass by hydrothermal carbonization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 42, 95-100.
- Kim, D., Park, S., Park, K.Y., 2017. Upgrading the fuel properties of sludge and low rank coal mixed fuel through hydrothermal carbonization. *Energy* 141, 598-602.

- Knežević, D., Van Swaaij, W., Kersten, S., 2010. Hydrothermal conversion of biomass. II. conversion of wood, pyrolysis oil, and glucose in hot compressed water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 104-112.
- Kurniawan, T.A., Lo, W., Chan, G., Sillanpää, M.E.T., 2010. Biological processes for treatment of landfill leachate. *J. Environ. Monit.* 12, 2032.
- Lee, A., Lewis, D., Kalaitzidis, T., Ashman, P., 2016. Technical issues in the large-scale hydrothermal liquefaction of microalgal biomass to biocrude. *Current Opinion in Biotechnology* 38, 85-89.
- Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M., 2006. Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems - A Review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 11, 403-427.
- Li, L., Diederick, R., Flora, J.R.V., Berge, N.D., 2013. Hydrothermal carbonization of food waste and associated packaging materials for energy source generation. *Waste Management* 33, 2478-2492.
- Li, L., Hale, M., Olsen, P., Berge, N.D., 2014. Using liquid waste streams as the moisture source during the hydrothermal carbonization of municipal solid wastes. *Waste Management* 34, 2185-2195.
- Li, L., Flora, J.R.V., Caicedo, J.M., Berge, N.D., 2015a. Investigating the role of feedstock properties and process conditions on products formed during the hydrothermal carbonization of organics using regression techniques. *Bioresour. Technol.* 187, 263-274.
- Li, R., Wang, L., Shahbazi, A., 2015b. A Review of Hydrothermal Carbonization of Carbohydrates for Carbon Spheres Preparation. *Trends in Renewable Energy* 1, 43-56.
- Li, L., Wang, Y., Xu, J., Flora, J.R.V., Hoque, S., Berge, N.D., 2018. Quantifying the sensitivity of feedstock properties and process conditions on hydrochar yield, carbon content, and energy content. *Bioresource Technology* 262, 284-293.
- Li, L., Flora, J.R.V., Berge, N.D., 2020. Predictions of energy recovery from hydrochar generated from the hydrothermal carbonization of organic wastes. *Renew. Energy* 145, 1883-1889.
- Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., Titirici, M.M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., Emmerich, K.H., 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2, 71-106.
- Lin, Y., Ma, X., Peng, X., Yu, Z., Fang, S., Lin, Y., Fan, Y., 2016. Combustion, pyrolysis and char CO₂-gasification characteristics of hydrothermal carbonization solid fuel from municipal solid wastes. *Fuel* 181, 905-915.

- Lin, Y., Ma, X., Peng, X., Yu, Z., 2017. Hydrothermal carbonization of typical components of municipal solid waste for deriving hydrochars and their combustion behavior. *Bioresour. Technol.* 243, 539-547.
- Liu, Z., Quek, A., Kent Hoekman, S., Srinivasan, M.P., Balasubramanian, R., 2012. Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion. *Bioresource Technology* 123, 646-652.
- Liu, Z., Quek, A., Kent Hoekman, S., Balasubramanian, R., 2013. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel* 103, 943-949.
- Liu, T., Li, Y., Peng, N., Lang, Q., Xia, Y., Gai, C., Zheng, Q., Liu, Z., 2017a. Heteroatoms doped porous carbon derived from hydrothermally treated sewage sludge: Structural characterization and environmental application. *J. Environ. Manage.* 197, 151-158.
- Liu, M., Duan, Y., Bikane, K., Zhao, L., 2017b. Effect of waste liquid produced from the hydrothermal treatment of both low-rank coal and sludge on the slurryability of coal sludge slurry. *Fuel* 203, 1-10.
- Liu, T., Lang, Q., Xia, Y., Chen, Z., Li, D., Ma, J., Gai, C., Liu, Z., 2019. Combination of hydrothermal carbonization and oxy-fuel combustion process for sewage sludge treatment: Combustion characteristics and kinetics analysis. *Fuel* 242, 265-276.
- Liu, X., Zhu, F., Zhang, R., Zhao, L., Qi, J., 2021. Recent progress on biodiesel production from municipal sewage sludge. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110260.
- Low, Y.W., Yee, K.F., 2021. A review on lignocellulosic biomass waste into biochar-derived catalyst: Current conversion techniques, sustainable applications and challenges. *Biomass and Bioenergy* 154, 106245.
- Lu, L., Namioka, T., Yoshikawa, K., 2011. Effects of hydrothermal treatment on characteristics and combustion behaviors of municipal solid wastes. *Appl. Energy* 88, 3659-3664.
- Lu, X., Jordan, B., Berge, N.D., 2012. Thermal conversion of municipal solid waste via hydrothermal carbonization: Comparison of carbonization products to products from current waste management techniques. *Waste Management* 32, 1353-1365.
- Lucian, M., Fiori L., 2017. Hydrothermal carbonization of waste biomass: process design, modeling, energy efficiency and cost analysis, *Energies*, 10, 211, 1-18.
- Lucian, M., Volpe, M., Merzari, F., Wüst, D., Kruse, A., Andreottola, G., Fiori, L., 2020. Hydrothermal carbonization coupled with anaerobic digestion for the valorization of the organic fraction of municipal solid waste. *Bioresource Technology* 314, 123734.

- Magdziarz, A., Mlonka-Mędrala, A., Sieradzka, M., Aragon-Briceño, C., Pożarlik, A., Bramer, E.A., Brem, G., Niedzwiecki, Ł., Pawlak-Kruczek, H., 2021. Multiphase analysis of hydrochars obtained by anaerobic digestion of municipal solid waste organic fraction. *Renewable Energy* 175, 108-118.
- Mahmood, R., Parshetti, G.K., Balasubramanian, R., 2016. Energy, exergy and techno-economic analyses of hydrothermal oxidation of food waste to produce hydrochar and bio-oil. *Energy* 102, 187-198.
- Malhotra, M., Garg, A., 2020. Hydrothermal carbonization of centrifuged sewage sludge: Determination of resource recovery from liquid fraction and thermal behaviour of hydrochar. *Waste Management* 117, 114-123.
- Maqhuzu, A.B., Yoshikawa, K., Takahashi, F., 2019. The effect of coal alternative fuel from municipal solid wastes employing hydrothermal carbonization on atmospheric pollutant emissions in Zimbabwe. *Science of The Total Environment* 668, 743-759.
- Marin-Batista, J.D., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J., de la Rubia, M.A., 2020. Energy and phosphorous recovery through hydrothermal carbonization of digested sewage sludge. *Waste Management* 105, 566-574.
- McGaughy, K., Toufiq Reza, M., 2017. Hydrothermal carbonization of food waste: simplified process simulation model based on experimental results. *Biomass Conversion and Biorefinery* 8, 283-292.
- McGaughy, K., Toufiq Reza, M., 2018. Hydrothermal carbonization of food waste: simplified process simulation model based on experimental results. *Biomass Convers. Biorefinery* 8, 283-292.
- McKendry, P. 2002. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46.
- Medina-Martos, E., Istrate, I.-R., Villamil, J.A., Gálvez-Martos, J.-L., Dufour, J., Mohedano, Á.F., 2020. Techno-economic and life cycle assessment of an integrated hydrothermal carbonization system for sewage sludge. *Journal of Cleaner Production* 277, 122930.
- Melo, T.M., Bottlinger, M., Schulz, E., Leandro, W.M., Botelho de Oliveira, S., Menezes de Aguiar Filho, A., El-Naggar, A., Bolan, N., Wang, H., Ok, Y.S., Rinklebe, J., 2019. Management of biosolids-derived hydrochar (Sewchar): Effect on plant germination, and farmers' acceptance. *Journal of Environmental Management* 237, 200-214.
- Merzari, F., Langone, M., Andreottola, G., Fiori, L., 2019. Methane production from process water of sewage sludge hydrothermal carbonization. A review. Valorising sludge through hydrothermal carbonization, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49, 947-988.

- Mian, M., Liu, G., Fu, B., 2019. Conversion of sewage sludge into environmental catalyst and microbial fuel cell electrode material: A review. *Science Of The Total Environment*, 666, 525-539.
- Mišljenović, N., Čolović, R., Vukmirović, Đ., Brlek, T., Bringas, C.S., 2016. The effects of sugar beet molasses on wheat straw pelleting and pellet quality. A comparative study of pelleting by using a single pellet press and a pilot-scale pellet press. *Fuel Processing Technology* 144, 220-229.
- Motavaf, B., Dean, R.A., Nicolas, J., Savage, P.E., 2021. Hydrothermal carbonization of simulated food waste for recovery of fatty acids and nutrients. *Bioresource Technology* 341, 125872.
- Mphahlele, K., Matjie, R.H., Osifo, P.O., 2021. Thermodynamics, kinetics and thermal decomposition characteristics of sewage sludge during slow pyrolysis. *Journal of Environmental Management*, 284, 112006.
- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakit , M., Rupp, F., Kern, J. 2011. Hydrothermal carbonisation of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology*, 102: 9255-9260.
- Murakami, T., Suzuki, Y., Nagasawa, H., Yamamoto, T., Koseki, T., Hirose, H., Okamoto, S., 2009. Combustion characteristics of sewage sludge in an incineration plant for energy recovery. *Fuel Processing Technology* 90, 778-783.
- Muthuraman, M., Namioka, T., Yoshikawa, K., 2010a. Characteristics of co-combustion and kinetic study on hydrothermally treated municipal solid waste with different rank coals: A thermogravimetric analysis. *Applied Energy* 87, 141-148.
- Muthuraman, M., Namioka, T., Yoshikawa, K., 2010b. A comparative study on co-combustion performance of municipal solid waste and Indonesian coal with high ash Indian coal: A thermogravimetric analysis. *Fuel Processing Technology* 91, 550-558.
- Nachenius, R.W., Ronsse, F., Venderbosch, R.H., Prins, W., 2013. Biomass Pyrolysis. *Chemical Engineering for Renewables Conversion* 75-139.
- Nakason, K. Panyapinyopol, B., Kanokkantapong, V., Viriya-empikul, N., Kraithong, W., Pavasant, P. 2017. Hydrothermal carbonization of unwanted biomass materials: effect of process temperature and retention time on hydrochar and liquid fraction. *Journal of the Energy Institute*., 1-11.
- Nandiyanto, A.B.D., Oktiani, R., Ragadhita, R., 2019. How to read and interpret ftir spectroscopy of organic material. *Indones. J. Sci. Technol.* 4, 97-118.
- Novianti, S., Biddinika, M.K., Prawisudha, P., Yoshikawa, K., 2014. Upgrading of Palm Oil Empty Fruit Bunch Employing Hydrothermal Treatment in Lab-scale and Pilot Scale. *Procedia Environmental Sciences* 20, 46-54.

- Okajima, I., Sako, T., 2014. Energy conversion of biomass with supercritical and subcritical water using large-scale plants. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 117, 1-9.
- Oktaviananda, C., Rahmawati, R.F., Prasetya, A., Purnomo, C.W., Yuliansyah, A.T., Cahyono, R.B., 2017. Effect of temperature and biomass-water ratio to yield and product characteristics of hydrothermal treatment of biomass. *AIP Conf. Proc.* 1823.
- Oliver-Tomas, B., Hitzl, M., Owsianiak, M., Renz, M., 2019. Evaluation of hydrothermal carbonization in urban mining for the recovery of phosphorus from the organic fraction of municipal solid waste. *Resources, Conservation and Recycling* 147, 111-118.
- Onchoke, K.K., Franclemont, C.M., Weatherford, P.W., 2018. Structural characterization and evaluation of municipal wastewater sludge (biosolids) from two rural wastewater treatment plants in East Texas, USA. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 204, 514-524.
- Ovsyannikova, E., Arauzo, P. J., Becker, G., Kruse, A., 2019. Experimental and thermodynamic studies of phosphate behavior during the hydrothermal carbonization of sewage sludge. *Science of the Total Environment*, 692, 147-156.
- Owsianiak, M., Ryberg, M.W., Renz, M., Hitzl, M., Hauschild M.Z., 2016. Environmental performance of hydrothermal carbonization of four wet biomass waste streams at industry-relevant scales, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4, 6783-6791.
- Öztürk, I., Altinbas, M., Arikan, O., Demir, A., 1999. "Anaerobic UASBR treatment of young landfill leachate", *Fresenius Environmental Bulletin*, 8, 389-396.
- Pala, M., Kantarli, I.C., Buyukisik, H.B., Yanik, J., 2014. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresource Technology* 161, 255-262.
- Paneque, M., De la Rosa, J.M., Kern, J., Reza, M.T., Knicker, H., 2017. Hydrothermal carbonization and pyrolysis of sewage sludges: What happen to carbon and nitrogen? *J. Anal. Appl. Pyrolysis*.
- Park, S.J., Bae, J.S., Lee, D.W., Ra, H. W., Hong, J.-C., & Choi, Y.C., 2011. Effects of Hydrothermally Pretreated Sewage Sludge on the Stability and Dispersibility of Slurry Fuel Using Pulverized Coal. *Energy & Fuels*, 25(9), 3934-3939.
- Park, S.W., Jang, C.H., 2011. Characteristics of carbonized sludge for co-combustion in pulverized coal power plants. *Waste Manag.* 31, 523-529.
- Parshetti, G.K., Liu, Z., Jain, A., Srinivasan, M.P., Balasubramanian, R., 2013. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal. *Fuel* 111, 201-210.

- Pauline, A.L., Joseph, K., 2020. Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel - A review of mechanisms and process parameters. *Fuel* 279, 118472.
- Pawlak-Kruczek, H., Niedzwiecki, L., Sieradzka, M., Mlonka-Mędrala, A., Baranowski, M., Serafin-Tkaczuk, M., Magdziarz, A., 2020. Hydrothermal carbonization of agricultural and municipal solid waste digestates - Structure and energetic properties of the solid products, *Fuel* 275, 117837.
- Peng, C., Zhai, Y., Zhu, Y., Xu, B., Wang, T., Li, C., Zeng, G., 2016. Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: Char properties, combustion behavior and thermal characteristics. *Fuel* 176, 110-118.
- Piccinno, F., Hischier, R., Seeger, S., Som, C., 2016. From laboratory to industrial scale: a scale-up framework for chemical processes in life cycle assessment studies. *J. Clean. Prod.* 135, 1085-1097.
- Popa, V.I., 2018. Biomass for Fuels and Biomaterials. Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value 1-37.
- Prestigiacomo, C., Costa, P., Pinto, F., Schiavo, B., Siragusa, A., Scialdone, O., Galia, A., 2019. Sewage sludge as cheap alternative to microalgae as feedstock of catalytic hydrothermal liquefaction processes. *The Journal of Supercritical Fluids* 143, 251-258.
- Qi, Y., Yue, Q., Han, S., Yue, M., Gao, B., Yu, H., Shao, T., 2010. Preparation and mechanism of ultra-lightweight ceramics produced from sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 176, 76-84.
- Qi, G., Li, C., Mei, Y., Xu, W., Shen, Y., Gao, X., 2020. A new strategy for nitrogen containing compounds recovery from gaseous products during sewage sludge pyrolysis under vacuum condition. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, 104452.
- Raheem, A., Sikarwar, V.S., He, J., Dastyar, W., Dionysiou, D.D., Wang, W., Zhao, M., 2018. Opportunities and challenges in sustainable treatment and resource reuse of sewage sludge: A review. *Chem. Eng. J.* 337, 616-641.
- Ramke, H.G., Blöhse, D., Lehmann, H.J., Fettig, J., 2009. Hydrothermal carbonization of organic waste, 20th International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, Italy, 05-09 October 2009.
- Regmi, P., Garcia Moscoso, J.L., Kumar, S., Cao, X., Mao, J., Schafran, G., 2012. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Journal of Environmental Management* 109, 61-69.

- Ren, J., Wang, F., Zhai, Y., Zhu, Y., Peng, C., Wang, T., Li, C., Zeng, G., 2017. Effect of sewage sludge hydrochar on soil properties and Cd immobilization in a contaminated soil. *Chemosphere* 189, 627-633.
- Reza, M.T. 2011. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. University of Nevada, Chemical Engineering, Master of Science.
- Reza, M.T., Andert, J., Wirth, B., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J.G., Mumme, J., 2014. Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. *Appl. Bioenergy* 1, 11-29.
- Reza, M.T., Coronella, C., Holtman, K.M., Franqui-Villanueva, D., Poulson, S.R., 2016. Hydrothermal carbonization of autoclaved municipal solid waste pulp and anaerobically treated pulp digestate. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 3649-3658.
- Rillig, M.C., Wagner, M., Salem, M., Antunes, P.M., George, C., Ramke, H.-G., Titirici, M.-M., Antonietti, M., 2010. Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. *Applied Soil Ecology* 45, 238-242.
- Román, S., Libra, J., Berge, N., Sabio, E., Ro, K., Li, L., Ledesma, B., Alvarez, A., Bae, S., 2018. Hydrothermal carbonization: Modeling, final properties design and applications: A review. *Energies* 11, 1-28.
- Saetea, P., Tippayawong, N., 2013. Recovery of Value-Added Products from Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. *ISRN Chem. Eng.* 1-6.
- Saqib, N.U., Sharma, H.B., Baroutian, S., Dubey, B., Sarmah, A.K., 2019. Valorisation of food waste via hydrothermal carbonisation and techno-economic feasibility assessment. *Sci. Total Environ.* 690, 261-276.
- Sevilla, M., Fuertes, A.B., 2009a. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon* 47, 2281-2289.
- Sevilla, M., Fuertes, Antonio B., 2009b. Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides. *Chemistry - A European Journal* 15, 4195-4203.
- Sharifzadeh, M., Sadeqzadeh, M., Guo, M., Borhani, T.N., Murthy Konda, N.V.S.N., Garcia, M.C., Wang, L., Hallett, J., Shah, N., 2019. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Progress in Energy and Combustion Science* 71, 1-80.
- Sharma, H.B., Panigrahi, S., Dubey, B.K., 2019. Hydrothermal carbonization of yard waste for solid bio-fuel production: Study on combustion kinetic, energy properties, grindability and flowability of hydrochar. *Waste Management* 91, 108-119.

- Siddiquee, M.N., Rohani, S., 2011. Lipid extraction and biodiesel production from municipal sewage sludges: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1067-1072.
- Silva, R.D.V.K., Lei, Z., Shimizu, K., Zhang, Z., 2020. Hydrothermal treatment of sewage sludge to produce solid biofuel: Focus on fuel characteristics. *Bioresource Technology Reports* 11, 100453.
- Stemann, J., Putschew, A., Ziegler, F., 2013. Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. *Bioresource Technology* 143, 139-146.
- Suárez-Iglesias, O., Urrea, J.L., Oulego, P., Collado, S., Díaz, M., 2017. Valuable compounds from sewage sludge by thermal hydrolysis and wet oxidation. A review. *Science of The Total Environment* 584-585, 921-934.
- Sun, X.H., Sumida H, Yoshikawa, K., 2013. Effects of Hydrothermal Process on the Nutrient Release of Sewage Sludge. *International Journal of Waste Resources*, 03:2, 124.
- Świerczek, L., Cieřlik, B.M., Konieczka, P., 2021. Challenges and opportunities related to the use of sewage sludge ash in cement-based building materials - A review. *Journal of Cleaner Production* 287, 125054.
- T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Biyokütle, <https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-biyokutle>, Erişim Tarihi: 01.12.2021.
- T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2019-2023 Stratejik Planı, https://enerji.enerji.gov.tr//Media/Dizin/SGB/tr/Stratejik_Plan/Stratejik-Plan-2019-2023.pdf, Erişim Tarihi: 01.12.2021.
- Tasca, A.L., Puccini, M., Gori, R., Corsi, I., Galletti, A.M.R., Vitolo, S., 2019. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: A critical analysis of process severity, hydrochar properties and environmental implications. *Waste Manag.* 93, 1-13.
- Thant Zin, M.M., Kim, D.-J., 2021. Simultaneous recovery of phosphorus and nitrogen from sewage sludge ash and food wastewater as struvite by Mg-biochar. *Journal of Hazardous Materials* 403, 123704.
- Titirici, M.M. Thomas, A., Antonietti, M. 2007. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem. *New Journal of Chemistry*, 31: 787-789.
- Titirici, M. M., Antonietti, M., 2010. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem. Soc. Rev.* 39, 103-116.

- Tradler, S.B., Mayr, S., Himmelsbach, M., Priewasser, R., Baumgartner, W., Stadler, A.T., 2018. Hydrothermal carbonization as an all-inclusive process for food-waste conversion. *Bioresource Technology Reports* 2, 77-83.
- UI, N., Baroutian, S., Sarmah, A.K., Saqib, N.U., Baroutian, S., Sarmah, A.K., 2018. Physicochemical, structural and combustion characterization of food waste hydrochar obtained by hydrothermal carbonization. *Bioresour. Technol.* 266, 357-363.
- UI Saqib, N., Sarmah, A.K., Baroutian, S., 2019. Effect of temperature on the fuel properties of food waste and coal blend treated under co-hydrothermal carbonization. *Waste Management* 89, 236-246.
- Ulusal Atık Yönetimi ve Eylem Planı 2023, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, <https://cygm.csb.gov.tr/ulusal-atik-yonetimi-ve-eylem-planı-2016-2023-hazirlandi.-haber-221234>, Erişim Tarihi: 01.12.2021.
- Valcke, D., Verstraete, W., 1983. A Practical Method to Estimate the Acetoclastic Methanogenic Biomass in Anaerobic Sludges. *Water Pollution Control Federation*, 55(9), 1191-1195.
- Valderrama, C., Granados, R., Cortina, J.L., Gasol, C.M., Guillem, M., Josa, A., 2013. Comparative LCA of sewage sludge valorisation as both fuel and raw material substitute in clinker production. *Journal of Cleaner Production* 51, 205-213.
- Venna, S., Sharma, H.B., Reddy, P.H.P., Chowdhury, S., Dubey, B.K., 2021. Landfill leachate as an alternative moisture source for hydrothermal carbonization of municipal solid wastes to solid biofuels. *Bioresource Technology* 320, 124410.
- Volpe, M., Fiori, L., 2017. From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: The role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 124, 63-72.
- Vom Eyser, C., Palmu, K., Schmidt, T C Tuerk, J., 2015. Pharmaceutical load in sewage sludge and biochar produced by hydrothermal carbonization. *The Science of the Total Environment*, 537, 180-186.
- Wang, L., Li, A., Chang, Y., 2017. Relationship between enhanced dewaterability and structural properties of hydrothermal sludge after hydrothermal treatment of excess sludge. *Water Research* 112, 72-82.
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Peng, C., Xu, B., Wang, Tao, Li, C., Zeng, G., 2018a. Influence of temperature on nitrogen fate during hydrothermal carbonization of food waste. *Bioresour. Technol.* 247, 182-189.
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., Zeng, G., 2018b. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 90, 223-247.

- Wang, T., Zhai, Y., Li, H., Zhu, Y., Li, S., Peng, C., Wang, B., Wang, Z., Xi, Y., Wang, S., Li, C., 2018c. Co-hydrothermal carbonization of food waste-woody biomass blend towards biofuel pellets production. *Bioresource Technology* 267, 371-377.
- Wang, L., Chang, Y., Li, A., 2019a. Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 108, 423-440.
- Wang, L., Chang, Y., Liu, Q., 2019b. Fate and distribution of nutrients and heavy metals during hydrothermal carbonization of sewage sludge with implication to land application. *Journal of Cleaner Production* 225, 972-983.
- Wang, Z., Zhai, Y., Wang, T., Peng, C., Li, S., Wang, B., Liu, X., Li, C., 2020. Effect of temperature on the sulfur fate during hydrothermal carbonization of sewage sludge. *Environ. Pollut.* 260, 114067.
- Ward, B.J., Yacob, T.W., Montoya, L.D., 2014. Evaluation of Solid Fuel Char Briquettes from Human Waste. *Environmental Science & Technology* 48, 9852-9858.
- Weiner, B., Poerschmann, J., Wedwitschka, H., Koehler, R., Kopinke, F.D., 2014. Influence of Process Water Reuse on the Hydrothermal Carbonization of Paper, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2, 9, 2165-2171.
- Werther, J., Ogada, T., 1999. Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 25, 55-116.
- Xu, W., Xu, J., Liu, J., Li, H., Cao, B., Huang, X., Li, G., 2014. The utilization of lime-dried sludge as resource for producing cement. *Journal of Cleaner Production* 83, 286-293.
- Xu, X., Jiang, E., 2017. Treatment of urban sludge by hydrothermal carbonization. *Bioresour. Technol.* 238, 182-187.
- Yin, K., Li, L., Giannis, A., Weerachanchai, P., Ng, B.J.H., Wang, J.Y., 2017. High-quality fuel from food waste-investigation of a stepwise process from the perspective of technology development. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 38, 1735-1741.
- Yu, G., Sun, B., Pei, Y., Xie, S., Yan, S., Qiao, M., Fan, K., Zhang, X., Zong, B., 2009. FeO_y@C Spheres as an Excellent Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis. *Journal of the American Chemical Society* 132, 935-937.
- Zeymer, M., Meisel, K., Clemens, A., Klemm, M., 2016. Technical, Economic, and Environmental Assessment of the Hydrothermal Carbonization of Green Waste. *Chemical Engineering & Technology* 40, 260-269.

- Zhai, Y., Zhu, L., Chen, H., Xu, B., Li, C., Zeng, G., 2015. Experimental investigation on NO_x emission characteristics of a new solid fuel made from sewage sludge mixed with coal in combustion. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy* 33, 157-164.
- Zhai, Y., Liu, X., Zhu, Y., Peng, C., Wang, T., Zhu, L., Li, C., Zeng, G., 2016. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: The effect of feed-water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars. *Bioresource Technology*, 218, 183-188.
- Zhai, Y., Peng, C., Xu, B., Wang, T., Li, C., Zeng, G., Zhu, Y., 2017. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge for char production with different waste biomass: Effects of reaction temperature and energy recycling. *Energy* 127, 167-174.
- Zhai, Y., Wang, T., Zhu, Y., Peng, C., Wang, B., Li, X., Li, C., Zeng, G., 2018. Production of fuel pellets via hydrothermal carbonization of food waste using molasses as a binder. *Waste Management* 77, 185-194.
- Zhan, L., Jiang, L., Zhang, Y., Gao, B., Xu, Z., 2020. Reduction, detoxification and recycling of solid waste by hydrothermal technology: A review. *Chemical Engineering Journal* 390, 124651.
- Zhang, J., Lin, Q., Zhao, X., 2014. The Hydrochar Characters of Municipal Sewage Sludge Under Different Hydrothermal Temperatures and Durations. *Journal of Integrative Agriculture* 13, 471- 482.
- Zhang, Q., Hu, J., Lee, D.J., Chang, Y., Lee, Y.J., 2017a. Sludge treatment: Current research trends. *Bioresour. Technol.* 243, 1159-1172.
- Zhang, X., Zhang, L., Li, A., 2017b. Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and pinewood sawdust for nutrient-rich hydrochar production: Synergistic effects and products characterization. *Journal of Environmental Management* 201, 52-62.
- Zhang, B., Heidari, M., Regmi, B., Salaudeen, S., Arku, P., Thimmannagari, M., Dutta, A., 2018. Hydrothermal Carbonization of Fruit Wastes: A Promising Technique for Generating Hydrochar. *Energies* 11, 2022.
- Zhang, C., Zheng, C., Ma, X., Zhou, Y., Wu, J., 2021. Co-hydrothermal carbonization of sewage sludge and banana stalk: Fuel properties of hydrochar and environmental risks of heavy metals. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, 106051.
- Zhao, P., Shen, Y., Ge, S., Yoshikawa, K., 2014a. Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization. *Energy Conversion and Management* 78, 815-821.

- Zhao, P., Shen, Y., Ge, S., Chen, Z., Yoshikawa, K., 2014b. Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment. *Applied Energy* 131, 345-367.
- Zhao, X., Becker, G.C., Faweya, N., Rodriguez Correa, C., Yang, S., Xie, X., Kruse, A., 2017. Fertilizer and activated carbon production by hydrothermal carbonization of digestate. *Biomass Conversion and Biorefinery* 8, 423-436.
- Zheng, C., Ma, X., Yao, Z., Chen, X., 2019. The properties and combustion behaviors of hydrochars derived from co-hydrothermal carbonization of sewage sludge and food waste. *Bioresour. Technol.* 285, 121347.
- Zhou, Y., Engler, N., Nelles, M., 2018. Symbiotic relationship between hydrothermal carbonization technology and anaerobic digestion for food waste in China. *Bioresource Technology* 260, 404-412.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sebile AÇIKALIN

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Doktora	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Çevre Mühendisliği	2022
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Çevre Mühendisliği	2007
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Çevre Mühendisliği	2005

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2006-Halen	Sakarya Üniversitesi	Çevre Mühendisi
2017-2020	TÜBİTAK	Bursiyer

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER

1. Açıkalın S., Birinci B., Erses Yay A.S., Yay K., 2018, Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi ile Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi Çamurlarının Kömürleştirilmesi, 9. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, 9 Mayıs 2018, Konya, tam bildiri.
2. Açıkalın S., LÜTEP, SAÜ BAP, 2016-50-02-018, Atıkların Hidrotermal Karbonizasyonunun Araştırılması ve Çevresel Etkilerinin Belirlenmesi, 2016-2022.
3. TUBİTAK 116Y141 Atıkların Hidrotermal Karbonizasyonunun Araştırılarak Proses Sonrası Oluşacak Ürünleri Kullanım Potansiyelinin ve Çevresel Etkilerinin Belirlenmesi, 2017-2020.

4. Erses Yay, A.S., Birinci, B., Açıkalın, S., Yay, K., 2021. Hydrothermal carbonization of olive pomace and determining the environmental impacts of post-process products. *Journal of Cleaner Production* 315, 128087.

