



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

LİNYİT – KAVAK KARIŞIMININ HİDROTERMAL KARBONİZASYONU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Medya Hatun TANIŞ
175103001**

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı Adı

Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAKCI

HAZİRAN 2021



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

LİNYİT – KAVAK KARIŞIMININ HİDROTERMAL KARBONİZASYONU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Medya Hatun TANIŞ
175103001**

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı Adı

Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAKCI

HAZİRAN 2021

ÖNSÖZ

Lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca beni desteklediği ve yol gösterdiği için, bana inandığı ve çıktığım bu yolda asla yalnız olduğumu hissetmeme izin vermediği için değerli tez danışmanım Prof. Dr. Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAKCI'ya tüm kalbimle teşekkür etmek istiyorum.

Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne proje numarası 2018/YL/0015 olan tezimi destekledikleri için teşekkür ediyorum.

Her zaman yanımda olan ve beni destekleyen değerli dostum Öğr. Gör. Hüseyin Çağdaş ASLAN'a teşekkür ediyorum.

Değerli arkadaşım Sümeyra Seniha BARAN'a arkadaşlığı ve yardımları için teşekkür ederim.

Ve son olarak; benimle yürüdükleri bu yolda bana güç verdikleri ve bana inandıkları için değerli aile üyelerime; desteğini ve varlığını benden esirgemeyen babam Hayrettin TANIŞ, annem Behye TANIŞ, canım kardeşim Rozan Mirza TANIŞ ve amcam Tuncay TANIŞ'a tüm kalbimle teşekkür ediyorum.

Minnetle,

Mayıs 2021

Medya Hatun TANIŞ
Enerji Sistemleri Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Biyokütle	4
1.1.1 Biyokütlenin Yapısı	4
1.1.1.1 Selüloz	5
1.1.1.2 Hemiselüloz.....	5
1.1.1.3 Lignin	6
1.1.1.4 Ekstraktifler	7
1.1.2 Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri.....	7
1.2. Kömür.....	10
1.2.1 Kömürün Oluşumu ve Kömürleşme Süreci	10
1.2.2 Kömürlerin Sınıflandırılması	12
1.2.3 Kömürün Yapısal Özellikleri	14
1.2.3.1 Nem	16
1.2.3.2 Uçucu madde.....	16
1.2.3.3 Kül	16
1.2.3.4 Mineral Madde	17
1.2.3.5 Sabit karbon ve hidrojen içeriği	17
1.2.4 Kömür Dönüşüm Teknolojileri	17
2. HİDROTHERMAL KARBONİZASYON	21
3. MATERYAL ve METOT.....	31
3.1. Materyal.....	31
3.2. Kullanılan Ekipmanlar.....	31
3.3. Metot.....	31
3.3.1 Optimum Hidrotermal Karbonizasyon (HTC) Şartının Belirlenmesi	31
3.4. Analiz	32
3.4.1 Ekstraktif içeriği.....	32
3.4.2 Klason Lignin İçeriği	33
3.4.3 Elementel Analiz	33
3.4.4 Yaklaşık Analiz	33
3.4.5 Isıl Değer Analizi	33
3.4.6 Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi (FT-IR)	33
3.4.7 Termogravimetrik Analiz (TGA)	34
3.4.8 Biyokütlenin Kül Miktarının Belirlenmesi	34
3.4.9 Kömürün Kül Miktarının Belirlenmesi	34
4. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	37
4.1. Kavak Talaşına Yapılan Hidrotermal Karbonizasyonun Optimum Şartlarının Belirlenmesi.....	38
4.2. Soma Kömürüne Yapılan Hidrotermal Ön İşlemin Optimum Şartlarının Belirlenmesi.....	39
4.3. Şırnak Kömürüne Yapılan Hidrotermal Ön İşlemin Optimum Şartlarının Belirlenmesi.....	41

4.4. Trakya Kömürüne Yapılan Hidrotermal Ön İşlemin Optimum Şartlarının Belirlenmesi	42
4.5. Kavak Odunu Talaşı (KT) ve Kavak Odunu Talaşı Hidrokoku (HKT).....	43
4.6. Soma Kömürü (SK) ve Hidrotermal Ön İşlem Görmüş Soma Kömürü (HSK)	50
4.7. Şırnak Kömürü (ŞK) ve Hidrotermal Ön İşlem Görmüş Şırnak Kömürü (HŞK)	55
4.8. Trakya Kömürü (TK) ve Hidrotermal Ön İşlem Görmüş Trakya Kömürü (HTK).....	60
4.9. Karışımın Belirlenmesi ve Karakterizasyonu	65
4.10. Sonuç	73
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ.....	87



KISALTMALAR

ASA	: American Standards Association
ASTM	: American Society for Testing and Materials
CH₄	: Metan
CO₂	: Karbon dioksit
CO	: Karbon monoksit
EDS	: Energy Dispersive Spectrometry
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
g	: Gram
HTC	: Hidrotermal karbonizasyon
H₂S	: Hidrojen sülfür
IEA	: International Energy Agency
ISO	: International Organization for Standardization
Kb	: Kuru baz
Kcal	: Kilokalori
Kg	: Kilogram
ml	: Mili litre
MTEP	: Milyon Ton Eşdeğer Petrol
NO_x	: Azot oksit
SEM	: Scanning Electron Microscopy
SO	: Kükürt oksit
SO₂	: Kükürt dioksit
TAPPI	: Technical Association of the Pulp and Paper Industry
T_b	: Tükenme sıcaklığı
TG/DTG	: Thermogravimetry/Derivative Thermogravimetry
T_i	: Tutuşma sıcaklığı
T_{maks}	: Maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklık
%ağ.	: Ağırlıkça yüzde miktar



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1 Kömürlerin ASTM standartına göre sınıflandırılması	13
Çizelge 1.2 Kömürlerin ISO standartlarına göre sınıflandırılması	14
Çizelge 1.3 Kömür türlerinin elementel bileşimleri	16
Çizelge 2.1 Kömür ve biyokütle ile yapılan hidrotermal karbonizasyon çalışmalarının reaksiyon şartları	25
Çizelge 3.1 Deneysel Tasarım	32
Çizelge 4.1 Kavak Odunu Talaşı Hidrokoklarının Yüzde Isıl Değer Artışı	38
Çizelge 4.2 Soma Kömürüne Uygulanan Hidrotermal Ön İşlem Sonrası Yüzde Isıl Değer Artışları	39
Çizelge 4.3 Şırnak Kömürüne Uygulanan Hidrotermal Ön İşlem Sonrası Yüzde Isıl Değer Artış Oranları	41
Çizelge 4.4 Trakya Kömürüne Uygulanan Hidrotermal Ön İşlem Sonrası Yüzde Isıl Değer Artış Oranları	42
Çizelge 4.5 Kavak odunu talaşı ve kavak odunu talaşı hidrokokunun yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları	44
Çizelge 4.6 Kavak odunu talaşı ve kavak odunu talaşı hidrokokunun yanma karakteristikleri	48
Çizelge 4.7 Kavak odunu talaşı ve kavak odunu hidrokokuna ait EDS analizi sonuçları	49
Çizelge 4.8 Soma kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Soma kömürünün yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları	51
Çizelge 4.9 Soma kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Soma kömürünün yanma karakteristikleri	53
Çizelge 4.10 Soma kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Soma kömürünün EDS analiz sonuçları	54
Çizelge 4.11 Şırnak kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Şırnak kömürünün yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları	56
Çizelge 4.12 Şırnak kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Şırnak kömürünün yanma karakteristikleri	59
Çizelge 4.13 Şırnak kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Şırnak kömürüne ait EDS analiz sonuçları	59
Çizelge 4.14 Trakya kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürünün yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları	61
Çizelge 4.15 Trakya kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürünün yanma karakteristikleri	63
Çizelge 4.16 Trakya kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürüne ait EDS analiz sonuçları	64
Çizelge 4.17 Karışım, karışımı oluşturan hammaddeler ve hidrotermal ön işlem görmüş örneklerin yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları	67
Çizelge 4.18 Karışım, karışımı oluşturan hammaddeler ve hidrotermal ön işlem görmüş örneklere ait yanma karakteristikleri	70
Çizelge 4.19 Karışım ve hidrotermal ön işlem görmüş karışıma ait EDS analiz sonuçları	71



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1 Selülozun moleküler yapısı.....	5
Şekil 1.2 Hemiselülozun moleküler yapısı	6
Şekil 1.3 Ligninin moleküler yapısı	6
Şekil 1.4 Biyokütle dönüşüm yöntemleri.....	8
Şekil 1.5 Kömür türleri ve kullanım alanları	11
Şekil 1.6 Kömüre uygulanan dönüşüm teknolojileri.....	18
Şekil 4.1 Tüm örneklerle ait Van Krevelen diyagramı	46
Şekil 4.2 Kavak odunu talaşı ve kavak odunu talaşı hidrokokuna ait FTIR spektrumu.....	47
Şekil 4.3 Kavak odunu talaşı ve kavak odunu talaşı hidrokokuna ait TG ve DTG eğrisi.....	48
Şekil 4.4 Kavak odunu talaşı (A) ve kavak odunu hidrokokunun (C) SEM görüntüleri ve EDS grafikleri.....	50
Şekil 4.5 Soma kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Soma kömürünün ait FTIR spektrumu.....	52
Şekil 4.6 Soma kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Soma kömürünün TG-DTG eğrisi.....	53
Şekil 4.7 Soma kömürü (A) ve hidrotermal ön işlem görmüş Soma kömürünün (C) SEM görüntüleri ve EDS grafikleri.....	55
Şekil 4.8 Şırnak kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Şırnak kömürüne ait FTIR spektrumu.....	57
Şekil 4.9 Şırnak kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Şırnak kömürüne TG-DTG eğrisi.....	58
Şekil 4.10 Şırnak kömürü (A) ve hidrotermal ön işlem görmüş Şırnak kömürünün (C) SEM görüntüleri ve EDS grafikleri	60
Şekil 4.11 Trakya kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürüne ait FTIR spektrumu	62
Şekil 4.12 Trakya kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürüne ait DTG eğrisi.....	63
Şekil 4.13 Trakya kömürü (A) ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürüne (C) ait EDS görüntüleri ve SEM grafikleri	65
Şekil 4.14 Karışım, karışımı oluşturan hammaddeler ve hidrotermal ön işlem görmüş örneklerle ait FTIR spektrumu	68
Şekil 4.15 Karışım, karışımı oluşturan hammaddeler ve hidrotermal ön işlem görmüş örneklerle ait TG ve DTG eğrileri.....	69
Şekil 4.16 Karışım (A) ve hidrotermal ön işlem görmüş karışıma (C) ait SEM görüntüleri ve EDS grafikleri.....	72



LİNYİT – KAVAK KARIŞIMININ HİDROTERMAL KARBONİZASYONU

ÖZET

Düşük kaliteli linyitlerin yüksek oranda kül ve nem içermesi ve düşük ısı değere sahip olması doğrudan kullanımını zorlaştırmaktadır. Biyokütlenin yüksek nem içeriği ve düşük enerji yoğunluğu doğrudan enerji üretim sürecinde kullanılmasını dezavantajlı kılar. Bu tez, hidrotermal işlem ile her iki kaynağın dezavantajlarının azaltılmasını ve farklı yapısal/fiziksel özelliklere sahip katı yakıt elde edilmesini hedeflemektedir. Hidrotermal işlem temel olarak su varlığında, otonom basınç altında ve 180-280 °C sıcaklık aralığında suyun kritik altı şartlarındaki ayrıcalıklı özelliklerinden faydalanılmasına imkân tanıyan bir termokimyasal işlemdir. Bu çalışmada Türkiye’de üretilen üç farklı kömürün ve kavak odunu talaşının hidrotermal şartlar altındaki davranışları incelenmiştir. Hidrotermal işlem sonrasında tüm örneklerin ısı değeri artmıştır. Hidrotermal işlem sonucunda kavak odunu talaşının ısı değerinin en yüksek olduğu proses şartlarına uygun kömür belirlenmiş ve ağırlıkça %50-50 biyokütle-kömür karışımları elde edilmiştir. Karışım uygun proses şartlarına göre (90 dk, 230 °C) hidrotermal işleme maruz bırakılmıştır. Hidrotermal işlem görmüş karışımın ısı değeri, ham karışımın ısı değerinden %15,4 daha fazladır. Hidrotermal işlem görmüş karışım, ayrı ayrı işlem görmüş kavak odunu talaşı ve Trakya kömürüne kıyasla %12,6 daha az kül içermektedir. Elde edilen karışımın emisyon ürünlerinin konsantrasyonları, karışımı oluşturan kavak odunu talaşının düşük kül içeriğinden faydalanmasını sağlamıştır. Ayrıca, hidrotermal işlem görmüş karışımın kendisini oluşturan hammaddelerin tutuşma sıcaklıkları arasında olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal işlem; kömür-biyokütle karışımı; düşük kaliteli kömür; lignoselülozik biyokütle; yakıt özellikleri



CO-HYDROTHERMAL CARBONIZATION OF LIGNITE – POPLAR WOOD SAWDUST BLEND

ABSTRACT

High humidity, high ash content and low heating values are the major disadvantages of using lignite without ant pretreatment. High moisture content and low energy density make some of the biomass resources disadvantages in direct energy production. In this thesis, the main aims to reduce the disadvantages of both sources and obtain fuel with different structural/physical properties by hydrothermal pretreatment. Hydrothermal pretreatment is a thermochemical process, which proceeds in the presence of water under pressure and at temperatures between 180 and 280 °C, while taking advantage of the inherent properties of water under critical conditions. In this study, the behaviour of three different coal and poplar wood sawdust produced in Turkey under hydrothermal conditions was examined. After hydrothermal pretreatment, the heating values of all samples increased. As a result of the hydrothermal pretreatment, coal was determined in accordance with the process conditions with the highest heating value of poplar wood sawdust and 50% by weight of biomass-coal blend were obtained. The blend was subject to hydrothermal pretreatment according to the appropriate process conditions (90 min, 230 °C). Also, the heating value of hydrothermally treated blend is 15.4% higher than the heating value of the raw blend. The hydrothermally pretreated lignite-wood sawdust blend had 12.6% less ash compared to the blend of individually hydrothermally treated wood sawdust and lignite (50% by weight). The concentrations of the emission products of the blend enabled the poplar wood sawdust forming the blend benefit from the low ash content. In addition, it has been observed that the ignition temperature of the hydrothermally treated blend, between the raw materials that make up.

Keywords: hydrothermal treatment; coal-biomass blend; low-quality lignite; lignocellulosic biomass; fuel properties



1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması, teknolojinin ilerleyerek hayatımızın her alanına dahil olması ve tüketim alışkanlıklarının değişkenliği enerji ihtiyacını da günden güne arttırmaktadır. Artan bu enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için kömür, petrol, doğal gaz gibi birincil enerji kaynaklarının kullanımına ek olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının da en etkin biçimde kullanılabilmesi gerekmektedir. Dünya üzerinde sahip olunan fosil ve yenilenebilir kaynakların birlikte etkin bir biçimde kullanılması hem fosil kaynakların kullanımından kaynaklanan çevre kirliliğinin etkisini azaltacak hem de ülkelerin sahip olduğu yenilenebilir enerji kaynaklarını (biyokütle, güneş enerjisi, rüzgâr, dalga, jeotermal ve hidrolik enerji) daha verimli kullanabilmesinin ve ülkelerin enerji bağlamında dışa bağımlılığının azaltılmasına katkı sağlayacaktır. Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) Aralık 2018'de yayınladığı Kömür 2018 Analizler ve 2023 Tahminleri (Coal 2018-analysis and Forecasts to 2023) raporunda kömür, dünya genelinde enerji tüketiminin %28'ini ve elektrik üretiminin de %38'ini karşılamaktadır [1]. Bunun temel nedeni kömürün enerji üretiminde rol oynadığı gibi demir-çelik endüstrisinde de oldukça önemli bir rol oynamasıdır. Bitümlü kömürlerin aksine, düşük kaliteli kömürler (linyit ve alt-bitümlü kömürler) dünya genelinde daha geniş bir rezerv dağılımına sahiptir ve rezerv miktarı yaklaşık 500 milyar tondur.

Enerjide dışa bağımlılığının azaltılması, yerli kaynak kullanımının çeşitlendirilmesi ve daha temiz enerji kaynaklarının kullanımının ön plana çıkarılması ülkemiz ekonomisinin ihtiyaç duyduğu canlanma ve büyümeyi beraberinde getirecektir. Yerli kömürün daha temiz bir sürece dahil edilip değerlendirilmesi, biyokütlenin de kömür ile belirlenen oranlarda beraber kullanılması bu anlamda oldukça önemlidir. Ülkemiz rezerv ve üretim miktarları açısından bakıldığında linyitte dünya ölçeğinde orta düzeyde, taşkömüründe ise alt düzeyde değerlendirilmektedir. Ülkemizin linyit rezervinin %46'sı Afşin-Elbistan havzasında bulunmaktadır. Ülkemizin en önemli taşkömürü rezervleri ise Zonguldak ve civarı illerdedir. 2018 yıl sonu itibariyle 122,7 Milyon Ton Eşdeğer Petrol (MTEP) olan ülkemizin toplam birincil enerji tüketiminde kömürün payı %28'dir [2]. 2018 yılında yayınlanan 2017-Kömür (Linyit) Sektör Raporu'na göre, 2017 senesinde 74,1 milyon ton kömür üretilmiş, bunun %96,4'ünün linyit, %1,7'sinin taşkömürü ve %1,9'unun asfaltit olduğu belirtilmiştir [3]. Ülkemiz kömür sektörünü rezervler açısından sıkıntıya sokan yegâne unsurlardan biri rezervlerin büyük bir bölümünün düşük kalitede ve klasik

anlamda zenginleştirmeye uygun olmaması olarak belirtilmektedir. Yüksek kül ve neme sahip olması nedeniyle enerji yoğunluğu düşük olan linyitler tamamen kömüre dayalı santrallerde kullanıldığında daha fazla kömürün kullanılmasına, daha fazla CO₂ açığa çıkmasına ve güç üretim veriminin düşmesine neden olur [4, 5, 6]. Gelişmiş ülkelerde kömüre dayalı elektrik üretimini olabildiğince azaltmak iklim değişikliğiyle mücadelede önemli bir politikadır. Ancak iklim değişikliğine katkısı bilinmesine rağmen, enerji güvenliğinin risk altında olduğu gelişmekte olan ülkelerde kömür hala tercih edilmektedir. Bunun nedeni, kömürün bu ülkelerde bol miktarda bulunması, yerel ve ekonomik bir kaynak olmasıdır. Linyitlerin hiçbir ön işlem görmeden doğrudan kullanılması, özellikle çevreyi olumsuz etkilemesi nedeniyle kamuoyu tepkisi almaktadır. Daha temiz bir teknoloji, kömürün iyileştirilmesi ve kömür-biyokütle karışımlarının bütünleşmiş gazlaştırma kombin çevrim teknolojileri gibi teknolojilerle kullanılması linyitlerimizin daha fazla kabul görmesine fırsat sağlayacaktır. Bu açıdan bakıldığında hem biyokütlenin hem de düşük ısı değere sahip ve enerji yoğunluğu düşük olan linyitlerin birlikte değerlendirilmesi çevresel etkileri azaltmak, kaynakları doğru ve tasarruflu kullanmak, ulusal ekonomi ve enerji güvenliği açısından önemlidir.

Biyokütle enerjisi ülkemizde daha fazla ticari olmayan yakıt biçiminde kullanılmakta ve yerli enerji üretiminin belirli bir kısmını karşılamaktadır. Bu amaçla odun, hayvansal atıklar ve tarımsal atıklar gibi klasik biyokütle enerjisinin yoğunlukla kullanıldığı bilinmektedir. Fakat biyokütlenin kullanım payını artırmak adına modern biyokütle yetiştiriciliğinin ve özellikle enerji ormancılığının ilerletilmesi amaçlanmaktadır [7]. Türkiye’de enerji ormancılığı açısından ekonomik değeri yüksek ve hızlı büyüyen yerli ağaç türleri arasında, akkavak, titrek kavak, kızılğaç, kızıl çam, meşe, dişbudak, karaçam, sedir ve servi ağaçları sayılabilir.

Fosil yakıtların kullanımına dair etkilerin küresel ısınmaya katkısı ve mevcut rezervlerin sınırlı olması nedeniyle artan enerji talebinin sadece fosil kökenli yakıtlarla karşılanamayacağı oldukça açıktır. Özellikle kömür söz konusu olduğunda, kömürün kalitesi ve rezervi kullanım alanının da sınırlarını belirlemektedir. Sürdürülebilir enerji üretimine katkıda bulunmak, fosil kökenli hammaddelerin yarattığı çevresel etkileri azaltmak, yerel ekonomileri güçlendirmek ve fosil kökenli hammaddelerde dışa bağımlılığı azaltmak adına biyokütlenin kömürle karıştırılarak kullanılması artık bir gereklilik olmuştur. Biyokütle, yenilenebilir enerji kaynakları arasında bulunabilirliği, erişilebilirliği, çeşitliliği ve miktarı en fazla olan kaynaktır.

Biyokütlenin kömürle birlikte kullanılması fosil yakıtların yakılması sonucu oluşturdıkları çevresel etkileri azaltmak için etkili bir yöntemdir [8, 9]. Belirli oranlarda kömürle beraber biyokütle kullanıldığında, fosil kaynaklı karbondioksit emisyonlarının yakılan odunsu biyokütlenin tonu başına yaklaşık 1,05 ton fosil CO₂'i azalttığı bilinmektedir [10]. Aynı zamanda, biyokütlenin kömürle birlikte kullanılması SO_x emisyonlarında da azalma sağlar ve yakıt maliyetini düşürür [11]. Biyokütleyi kömürle karıştırmanın bir başka avantajı da biyokütlenin sahip olduğu oksijen ve hidrojen içeriği nedeniyle yakıtın reaktivitesini arttırmasıdır. Bununla birlikte, yüksek nem ve alkali metal içeriği, düşük yanma sıcaklığı genellikle biyokütle-kömür karışımlarında biyokütlenin kullanımını ve yüzdesini sınırlar [8].

Ayrıntılı yapılan literatür taramasında hidrotermal karbonizasyon yönteminin hem düşük kaliteli kömürlerin hem de biyokütlenin yakıt özelliklerini iyileştiren önemli bir ön işlem olduğu görülmüştür. Ayrıca hidrotermal karbonizasyon sonrasında elde edilen hidrokokun henüz gelişmekte olan bir konu olduğu, bunun en büyük nedeninin ise elde edilen hidrokokun endüstriyel ürünlerin üretiminden enerji üretimine kadar çok farklı amaçlara yönelik değerlendirilebilecek fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması gösterilebilir. Biyokütle kaynaklarından hidrotermal karbonizasyonla poröz yapılı hidrokok elde edilmesinin avantajı sadece büyük miktarlarda sentez elde edilebilmesinin kolaylığı değil aynı zamanda maliyetinin de daha düşük olması, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebiliyor olması ve çevreye uyumlu bir yapıya sahip olmasıdır [12]. Düşük dereceli kömürlerin zenginleştirilmesi için kullanılan hidrotermal susuzlaştırma ya da hidrotermal işlem ise daha iyi depolanabilir, daha yüksek enerji içeriğine sahip ve daha zor nem tutan bir kömür vermesi açısından önemlidir. Biyokütle-kömür karışımlarının ise birlikte kullanılmasıyla elde edilecek hidrokokun tam olarak karakterizasyonunun yapılmasıyla yakıt olarak kullanımının yanı sıra farklı amaçlarla kullanılması da araştırmaya açık ve değerlendirilebilir bir konudur. Özellikle kömür-biyokütle karışımlarının hidrokokunun sahip olduğu yapısal farklılıklar nedeniyle enerji alanındaki potansiyel uygulamaların araştırılması gerekmektedir. Yapılan yüksek lisans tezi bu anlamda oldukça önemli bilgileri literatüre kazandıracaktır.

1.1. Biyokütle

Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütle, temel olarak karbon, hidrojen ve oksijenden oluşan organik maddelerdir. Biyokütle, yaşayan veya yakın zamanda yaşamış (geçtiğimiz 100 yıl içerisinde) yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütle kaynakları olarak tanımlanmaktadır [13]. Biyokütle tanımı içerisinde orman ve orman ürünleri, enerji ormanları, tarımsal artıklar ve atıklar, enerji bitkileri, ev ve belediyelerin katı organik atıkları, gıda işleme ve gıda endüstrisi atıkları ve algler girmektedir [14]. Biyokütle orijinal formunda doğrudan ya da dolaylı olarak kullanılabilmesi gibi biyoyakıt formunda başka bir enerji ürününe dönüştürülerek de kullanılabilir [13].

Biyokütle genellikle elektrik ve ısı enerjisi üretimi, araçlarda yakıt ve kimyasal maddelerin üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Bu alanlar her ne kadar biyokütlenin etkin kullanıldığı alanlar olsa da gelişmekte olan ülkelerde doğrudan yakılması oldukça verimsiz bir yöntem olarak görülmektedir [15, 16].

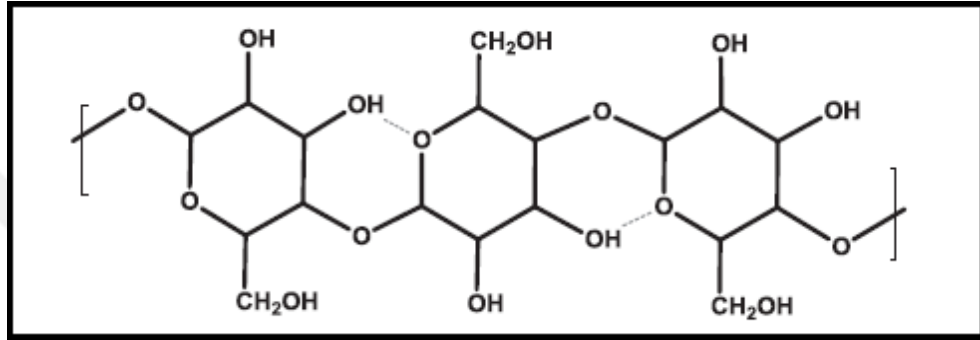
Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımında sahip olduğu nem, sabit karbon ve uçucu madde miktarı, ısı değeri, kül içeriği ve selüloz/lignin oranı oldukça önemli bir rol oynamaktadır [17]. Bunun nedeni seçilen biyokütlenin sahip olduğu özelliklerin bilinmesi ve hammaddeye uygun dönüşüm teknolojisi seçilmesi durumunda elde edilmek istenen enerji miktarının veya türünün daha verimli olacak olmasıdır [18].

1.1.1 Biyokütlenin Yapısı

Biyokütle, organik maddelerden ve az miktarda inorganik maddelerden oluşan heterojen bir yapıdır. Lignoselülozik biyokütlenin temel yapısında selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktifler ve az miktarda inorganik madde bulunur. Fosil enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında lignoselülozik biyokütlenin oksijen içeriği oldukça yüksektir. Biyokütlenin yapısal bileşiminde; %30-40 oksijen, %30-60 karbon, %5-6 ise hidrojen bulunmaktadır. Ayrıca, eser miktarda azot ve sülfür de bulunmaktadır [15]. Biyokütlenin yapısındaki inorganik maddeler külün içerisinde bulunur. Biyokütlenin karbonhidratlar yapısı selüloz ve hemiselülozdan oluşurken; karbonhidrat olmayan kısmı da ligninden oluşur. Selüloz ve hemiselüloz bitkiye yapısal sağlamlık sağlarken; lignin ise bu yapıların kararlılığını korur [19].

1.1.1.1 Selüloz

Selüloz ((C₆H₁₀O₅)_n), güçlü moleküler içi ve moleküler arası bağlar ile bir arada tutulan glikopiranoz birimlerinin β-1,4 glikosidik bağları ile bağlanan ve hidrojen bağları ile bir arada tutulan altı karbon şekerinin monomer birimi olan glikozdan oluşan düz, uzun zincirli ve bol miktarda bulunan doğal bir polimerdir [15]. Hidrojen bağları yapıya sertlik ve kristallik sağlar, bu selülozun bozunmaya karşı direncinin nedenidir [20, 21]. Selülozun moleküler yapısı Şekil 1.1’de görülmektedir [15].

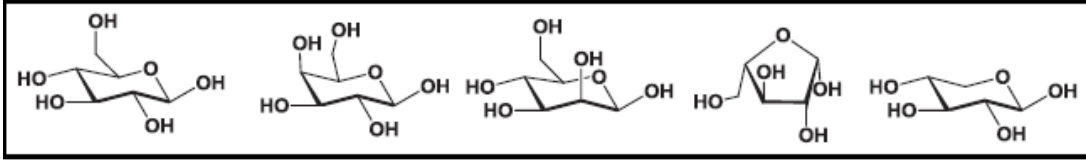


Şekil 1.1 Selülozun moleküler yapısı [15]

Selüloz, kristal yapısı nedeniyle her ortam içerisinde çözünmez ve enzimatik reaksiyonlara karşı da dirençlidir [20]. Fakat yapıdaki lignin bozunursa farklı enzimler kullanılarak selülozun bozunması kolaylaşır. Selülozun termal bozunması, 250-300 °C sıcaklık aralığında kısmen bozunmaya başlar ve 400 °C’den yüksek sıcaklıklara çıkıldığında yapıdaki selüloz tamamen bozunur [22, 23]. Selüloz bozunduktan sonra suda çözünen ve çözünmeyen ürünler verir. Suda çözünmeyen kısım mikrokristalin selüloz olarak bilinir ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılır [24].

1.1.1.2 Hemiselüloz

Hemiselüloz; glikoz, galaktoz, mannoz, ksiloz ve arabinozların bir araya gelerek oluşturduğu heteropolisakkaritlerden oluşan karbonhidrat grubudur. Şeker formlarının yanı sıra bazı hemiselüloz türleri asetlen ya da üronik asit formlarında da bulunabilir [23]. Yapısı nedeniyle de suda çözünmesi sınırlıdır [25]. Hemiselülozun moleküler yapısı Şekil 1.2’de verilmiştir.

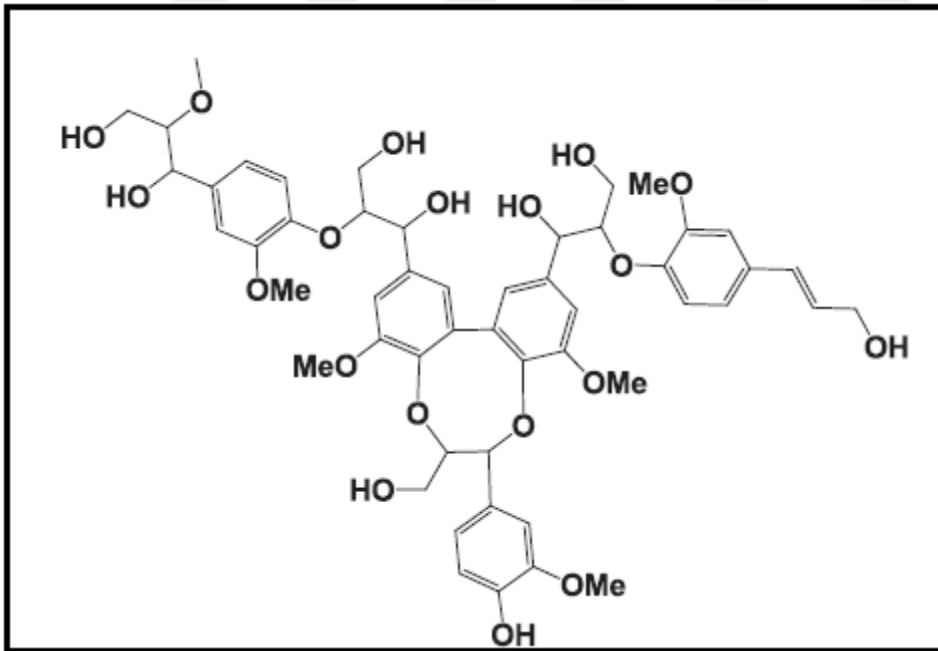


Şekil 1.2 Hemiselülozun moleküler yapısı [15]

Hemiselülozun yapısının amorf ve daha dallı olması onun daha kolay bozunmasına neden olur [26]. Hemiselülozun termal bozunması 180-300 °C gibi geniş bir sıcaklık aralığına yayılır [20, 21].

1.1.1.3 Lignin

Lignin, fenolik yapıya sahip olup, bu yapıya yan zincirlerden bağlı fenil propanoidlerden oluşur. Lignoselülozik biyokütlenin içeriğinde bulunan diğer yapısal bileşenlerle karşılaştırıldığında yapısal olarak diğer bileşenlerden daha karmaşıktır [25]. Ligninin moleküler yapısı Şekil 1.3'te verilmiştir. Lignin temel olarak 3 farklı fenil propanoid yapıdan oluşur ve bunlar sırasıyla; koniferil alkol ($C_{10}H_{12}O_3$), trans-p-kumaril ($C_9H_{10}O_2$) ve sinapil alkol ($C_{11}H_{14}O_4$)'dür [20, 27].



Şekil 1.3 Ligninin moleküler yapısı [25]

Koniferil alkol grupları tüm lignin çeşitlerinde bulunur ve özellikle yumuşak yapılı odun çeşitlerinde en çok bulunan yapıdır. Sinapil alkol grupları ise yumuşak yapılı odunların dışında tüm lignin çeşitlerinde bulunur. P-kumaril alkol grubu ise yumuşak yapılı odun çeşitlerinde bulunur [28]. Yapısında bulunan kovalent bağların

düzensizliğinden dolayı hidrofobik yapılıdır ve suda çözünmez. Ayrıca lignin enzimatik ve kimyasal bozunmaya karşı dirençlidir [20, 21]. Lignin, 180-700 °C gibi geniş bir sıcaklık aralığında kademeli olarak termal bozunmaya uğrar [22].

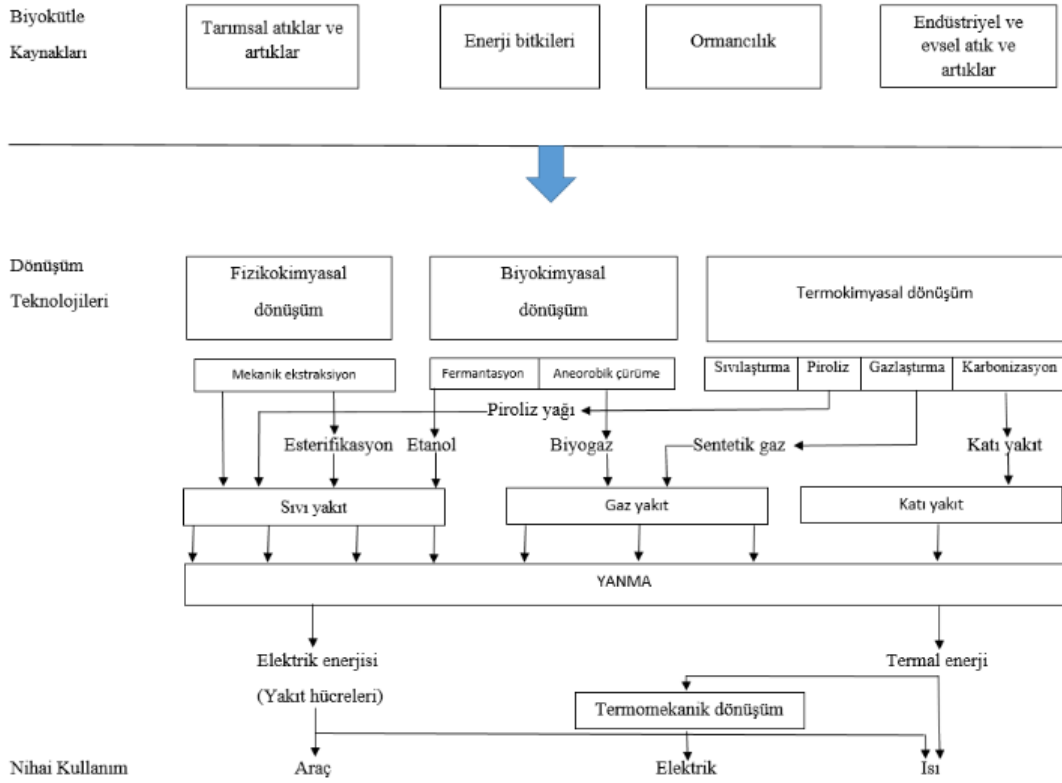
1.1.1.4 Ekstraktifler

Ekstraktifler, lignoselülozik biyokütlelerde genellikle %2 -10 aralığında bulunur. Ekstraktifler; polar çözücülerde (su ve alkol gibi) veya polar olmayan çözücülerde (hekzan ve toluen) çözünmektedir. Ekstraktiflerin içeriğinde; fenolik yapılar, parafin, reçine, protein, yağ ve inorganikler bulunur [29].

1.1.2 Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri

Fosil kaynaklı yakıtlarla karşılaştırıldığında; biyokütlenin heterojen yapıya sahip olması, yüksek miktarlarda nem içermesi, depolaması aşamasında yaşanan zorluklar (çürüme vb.), birim enerji yoğunluğunun nispeten düşük olması ve yanma esnasında yüksek enerji kaybının meydana gelmesi nedeniyle yakıt olarak bakıldığında dezavantajlıdır. Bu dezavantajların ortadan kaldırmak ve yakıt olarak kullanımını avantajlı duruma getirmek için biyokütleyle birbirinden farklı dönüşüm teknolojileri uygulanmaktadır.

Biyokütleyle çeşitli dönüşüm teknolojileri uygulanarak enerji üretilbildiği gibi; farklı kullanım alanlarına sahip biyoyakıtlar ve değeri arttırılmış biyo-bazlı ürünler elde edilmektedir. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm teknolojileri Şekil 1.4'te verilmiştir. Bu dönüşüm süreçleri farklı proses şartlarına ihtiyaç duyar ve elde edilen ürünlerin dağılımları birbirinden oldukça farklıdır. Biyokütle dönüşüm teknolojileri temel olarak üç ana başlıkta incelenir: fiziksel ve kimyasal, biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm teknolojileri.



Şekil 1.4 Biyokütle dönüşüm yöntemleri [11]

Mekanik ekstraksiyon, fizikokimyasal dönüşüm sürecinin bir parçasıdır. Mekanik ekstraksiyon, kolza tohumu ve keten tohumu gibi yağlı biyokütlelerin tohumlarından yağ üretmek için kullanılan bir dönüşüm teknolojisidir. Bu işlem sonrasında, elde edilen yağ biyodizel olarak bilinen sıvı yakıtın üretilmesi için esterifikasyon adı verilen bir başka süreçten geçirilerek yağ asidi metil esterlerine dönüştürülür [11].

Biyokimyasal dönüşüm süreçlerinde, nem içeriği %50'den fazla olan biyokütle kaynakları yaygın olarak kullanılır ve bu sürecin son ürününün özelliklerine bağlı olarak farklı üretim teknikleri uygulanır. Fermantasyon ve anaerobik çürüme en önemli biyokimyasal dönüşüm süreçleridir. Anaerobik çürümede, organik maddeleri gaz ürüne (biyogaz) dönüştürmek için bakteriler kullanılır. Biyogaz, ağırlıklı olarak metan, karbondioksit ve az miktarda hidrojen sülfürden oluşan bir gaz karışımıdır. Biyogaz saflaştırma işleminden sonra yakıt olarak motorlarda, gaz türbinlerinde ve yakıt hücrelerinde kullanılabilir. Anaerobik çürüme, ticari olarak da kanıtlanmış bir teknolojidir ve dünya genelinde kullanımı oldukça yaygındır. Fermantasyon, biyokütle hammaddelerinden (şeker kamışı, şeker pancarı, nişasta vb.) alınan basit

şekerlerin maya gibi enzimler kullanılarak biyoetanolün elde edildiği anaerobik biyolojik bir süreçtir. Hammaddenin kaynağına göre basit şekerlerin elde edilmesi için ön işlem gerekebilir. Biyoetanol, araçlarda katkı yakıtı olarak kullanılmaktadır [11, 30].

Termokimyasal dönüşüm, biyokütlenin termal olarak bozunmasını içeren bir süreçtir. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü; piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma, yanma ve karbonizasyon yolu ile gerçekleştirilebilir. Yanma, biyokütlenin oksidatif ortamda termal bozunması sonucu ısı ve elektrik elde etmek için kullanımı en çok tercih edilen yöntemdir [30]. Piroliz; biyokütlenin inert ortamda 300-800°C sıcaklık aralığında termal bozunması sonucu katı, sıvı ve gaz ürünler elde etmek için uygulanan termokimyasal bir süreçtir. Katı ürün kok, sıvı ürün piroliz yağı ve gaz ürün de sentetik gaz olarak adlandırılır [11, 31]. Sıvılaştırma, biyokütlenin düşük veya orta sıcaklıklarda yüksek basınç altında, uygun katalizör varlığında sıvı ürün veren termal bozunma sürecidir. Sıvılaştırma teknolojisinde kullanılan reaktör ve beslenme sistemlerinin nispeten daha pahalı olması nedeniyle bu dönüşüm teknolojisine ilgi daha azdır [17]. Gazlaştırma, biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda (800-900 °C), kısmi oksijen varlığında (stokiyometrik oranın altında) gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Elde edilen gaz ürün sentez gazı olarak adlandırılır ve karbon monoksit (CO), hidrojen (H₂), karbondioksit (CO₂) ve azot (N₂) gazlarının karışımından oluşur. Gazlaştırma sonunda elde edilen sentez gazı; ısı, buhar ve elektrik üretiminde kullanılabildiği gibi sentez gazına uygulanacak ileri yöntemlerle metan, Fischer-Tropsch yakıtları, etanol ve H₂ gibi yakıtlar da elde edilebilir [27, 30]. Hidrotermal karbonizasyon, düşük sıcaklıkta (180-250 °C), suyun sıvı formda kalmasını sağlayacak otonom basınç koşulları altında gerçekleşen termokimyasal bir dönüşüm sürecidir. Katı yakıt hidrokok olarak adlandırılır ve karbon içeriği oldukça yüksektir. Sıvı ürün içerisinde organik asitler, fenolik gruplar, şeker ve türevleri içerirken; gaz ürün ise çoğunlukla karbondioksit, metan ve karbon monoksit içermektedir. Hidrotermal karbonizasyon sonucunda elde edilen ürünlerin farklı kullanım alanları da mevcuttur [11, 32].

1.2. Kömür

Kömür, fiziksel ve kimyasal olarak heterojen, yanabilir hem organik hem de inorganik maddeleri içeren tortul bir kayadır [33]. Genellikle bitki ve bitki kalıntıları uygun bataklık alanlarda birikir ve yer altına gömülürler. Yeraltına gömülen bitkisel maddelerin artan basınç ve ısıya maruz kalmasıyla birlikte fiziksel ve kimyasal değişime uğramaları sonucu oluşan önemli bir fosil enerji kaynağıdır [33]. Kömür, fosil kaynaklar arasında dünyada en çok rezerve sahip olduğunu bilinen ve en çok kullanılan enerji kaynağıdır. OECD ülkelerinde 2016 yılı itibarıyla elektrik üretimi ve ısınma amaçlı kullanılan kömürün enerji tüketimindeki yüzdesi %65,3 iken; bu rakamın %82,4 'e yükseldiği belirtilmiştir [1]. Kömür aynı zamanda demir ve çelik endüstrisi için de önemli bir kaynaktır ve son kırk yılda Çin'de artan üretimin nedeniyle son yıllarda kullanımı oldukça artmıştır. OECD üyesi olmayan ülkeler, demir ve çelik endüstrisinde küresel kömür tüketiminin %82,9'unu oluşturmaktadır [1].

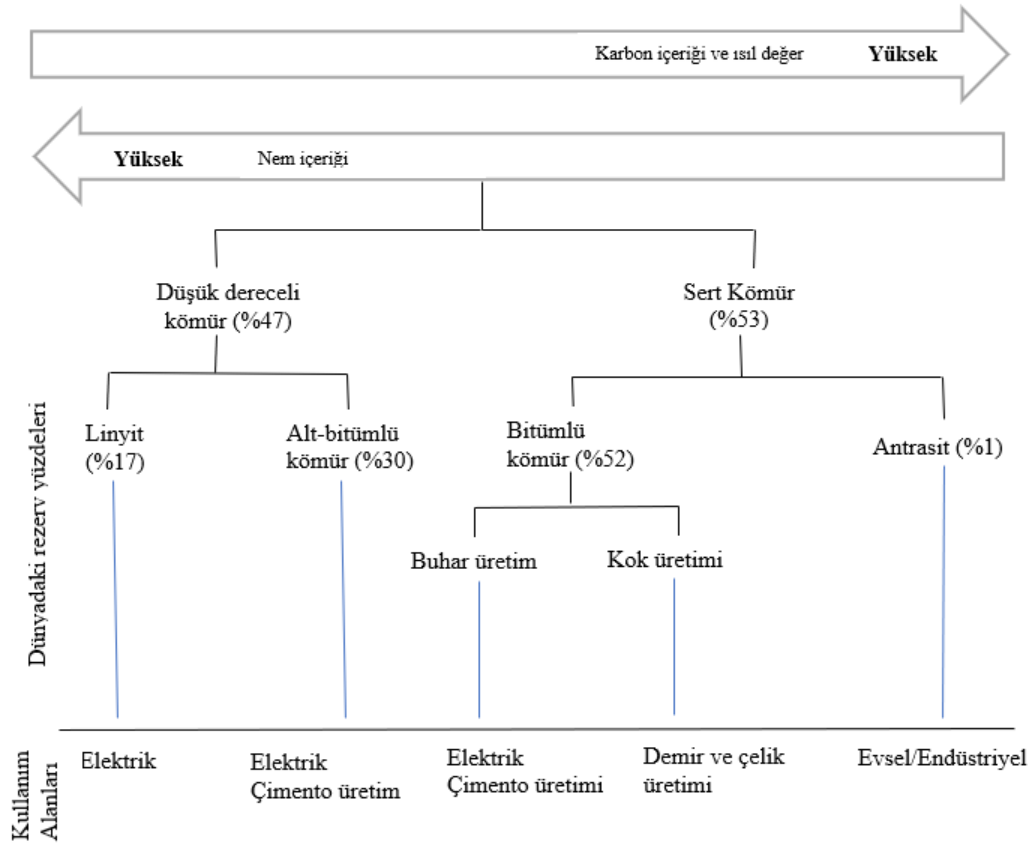
1.2.1 Kömürün Oluşumu ve Kömürleşme Süreci

Kömür oluşumu; bitkilerin çürümesini, birikimini, birikim sonucu artan tabakalaşmasını ve bu tabakalaşmadan kaynaklı ısınmayı ve sıkışmayı ve bitki kalıntılarının bugünkü tortul kayaya dönüşümünü içerir [34]. Kömür, dünya genelinde bitki materyalinin çeşitliliği (kömür tipi), metamorfizması veya kömürleşme derecesi (kömürün rankı) ve içerdiği safsızlığa (kömür sınıfı) göre ayrılır. Kömür çoğunlukla karbonifer çağında (yaklaşık 300 milyon yıl önce), bir kısmı da mezozoik dönem sonunda (yaklaşık 100 milyon yıl önce) oluşmuştur [33].

Kömürlerin ana bileşeninin hidrokarbonlar olduğu bilinmektedir bu nedenle kömürün oluşumu karbon çevrimine oldukça benzemektedir. Normalde bitkiler ve hayvanlar öldüğünde çürür ve CO₂, su ve doğada kaybolan diğer ürünlere dönüşürler. Kömürleşmenin başlıca kaynağı bitkiler ve havadan veya yüzey sularından alınan CO₂'dir. Hava ve sudaki CO₂'in önemli kısmı bitkiler tarafından özümlenir ve gerekli olanı yapıda tutularak, geri kalanı tekrar suya ve havaya dönerek doğal denge korunmuş olur. CO₂'in suda çözünebilen kısmı, karbonatlı kayalar ile organik tortularda birikerek bu kayaların başkalaşımı sonucu tekrar çevrime katılır [34].

Kömür, bataklıklarda çözünmeyen ve çürümeden kurtulan bitki kalıntılarının zaman içerisinde biyokimyasal ve fiziksel etkilerle değişimi sonucu oluşur.

Kömürleşme, organik materyalin (kömürleşmenin kaynağı olan bitkinin) jeolojik süreç boyunca sıcaklık ve basıncın iletici etkilerine maruz kalması sonucu çeşitli fiziksel, kimyasal ve yapısal değişiklikleri içeren karmaşık bir süreçtir. Bu süreç; organik materyalin çürümesiyle yüzeyde başlar ve milyonlarca yıl boyunca çürümüş organik materyalin gömülü olduğu yerde devam eder. Temel olarak mikrobik ve biyokimyasal olan turbalaşma sürecinin aksine, bu süreç binlerce yıl boyunca doğada, yüzeyde ve yüzeyin birkaç metre altında meydana gelir. Turbanın çeşitli sınıflarda ve derecelerdeki kömüre dönüşüm süreci veya olgunlaşma aşamaları, kömürleşme konseptini ifade etmektedir. Genel olarak kömürleşme sırası; linyitten, alt-bitümlü, bitümlü, yarı antrasit ve antrasite doğru düşük dereceden yüksek dereceye doğru ilerler. Şekil 1.5'te de görüldüğü gibi kömürleşmenin meydana geldiği ortamdaki basınç ve sıcaklık arttıkça yapıdaki su, uçucu maddeler (CO_2 , CO , O_2 , CH_4 , NO_x , SO_2 , H_2S , H_2 vb.) azalırken; karbon içeriği ve ısı değeri artmaktadır. Kömürleşme süreci ile eş zamanlı metan, hidrojen ve oksijen bakımından zengin diğer yan ürünler oluşur [33].



1.2.2 Kömürlerin Sınıflandırılması

Kömürleri sınıflandırmanın amacı, farklı kömür türlerinin en iyi kullanım alanlarının belirlenmesidir. Kömürlerin sınıflandırılması, farklı kömür türlerinin karışmasının önüne geçmek ve kömürlerin kullanım alanlarına uygun nitelendirilmesi için dünya genelinde kabul gören bir düzen oluşturma ihtiyacı ile başlamıştır. Bu nedenle kömürlerin sınıflandırılması için farklı sınıflandırma sistemleri ortaya çıkmıştır. Bu sınıflandırma temel olarak kömürlerin bilimsel çalışmalara yardımcı olması ve kömür üreticilerinin ve kullanıcılara yardımcı olmak için tasarlanmış sistemlerdir. Bilimsel sınıflandırma sistemlerinde kömürün kaynağı, bileşimi ve temel özellikleri ile ilgilenirken; ticari amaçlı kullanılan kömür sistemlerinde ise pazar sorunları, kullanım, teknolojik özellikler ve kömürün nihai kullanım alanları için uygunluğa odaklanmıştır [33].

Avrupalı ve Amerikalı araştırmacılar, on dokuzuncu ve yirminci yüzyılın başlarında kömürlerin sınıflandırılması için birkaç kömür sınıflandırma sistemini açıkladılar. İlk olarak 1837 yılında Henri-Victor Regnault, kömür türlerinin yaklaşık analiz sonuçlarına göre yani nem, sabit karbon, uçucu madde ve kül içeriğine göre sınıflandırılmasını önerdiler. Bu sınıflandırma, birçok Amerikalı kömür bilimcisi tarafından geliştirilmiş bir şekilde hala tercih edilmektedir [36]. 1919 yılında İngiliz bilim insanı Marie Stopes, kömürlerin makroskopik bileşenlerine göre sınıflandırılması gerektiğini önermiştir. Bu sınıflandırmada kömürler; sıradan parlak kömür, parlak siyah kömür, donuk ham kömür ve yumuşak toz kömürü olarak adlandırılmaktadır. Bir başka sınıflandırma sisteminde ise; kömür türlerinin, kuru külsüz bazda, nihai analiz sonuçlarına (karbon, hidrojen, oksijen ve nitrojen elementlerinin yüzde olarak baz alınması) göre sınıflandırılması gerektiği önerilmiştir [33].

Yıllar boyunca kömür için birçok sınıflandırma sistemi önerilmiştir. Son olarak 1929 yılında Amerikan Standartlar Birliği (ASA) ve ASTM tarafından oluşturulan yörüngelere göre çalışan bir grup kömür bilimci, 1936 yılında nihai halini alan ve standart bir sınıflandırma haline gelen bir sınıflandırma sistemi geliştirdi. Geliştirilen bu sistem 1938 yılından beri yürürlüktedir [33]. ASTM sınıflandırma sistemi (ASTM D388), her biri kendi içerisinde farklı gruplara ayrılan dört kömür sınıfını birbirinden ayırır. ASTM sisteminde, yüksek dereceli kömürler kuru külsüz bazda sabit karbon ve uçucu madde içeriğine göre sınıflandırılırken; düşük dereceli kömürler ise kuru

bazda ısı değeri miktarına göre sınıflandırılmaktadır [37]. ASTM sınıflandırma sistemine göre sınıflandırılan kömürler ve sınıflandırma ölçütleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Kömürlerin ASTM standartına göre sınıflandırılması [33]

Kömür Sınıfı	Sabit karbon içeriği (%)	Uçucu madde içeriği (%)	Isıl değer (kcal/kg)
Antrasit			
Meta-antrasit	>98	<2	7.780
Antrasit	92-98	2-8	7.780
Semi-antrasit	86-92	8-14	7.780
Bitümlü			
Düşük uçuculu	78-86	14-22	7.780
Orta uçuculu	69-78	22-31	7.780
Yüksek uçuculu A	<69	<31	>7.840
Yüksek uçuculu B			7.280-7.840
Yüksek uçuculu C			5.880-7.280
Alt-bitümlü			
Alt-bitümlü A			5.880-6.440
Alt-bitümlü B			5.320-5.880
Alt-bitümlü C			4.650-5.320
Linyit			
Linyit A			3.530-4.650
Linyit B			<3.530

Sınıflandırma sistemlerinin tümünde, kömürün sınıflandırılmasında belirleyici faktör olarak seçilen kömür özelliklerinin (kimyasal, fiziksel, mekanik ve petrografik özellikler) yer alması önemlidir. Fakat bu özelliklerin farklılaşması, ilgili sınıflandırma sistemleri içerisinde uyumsuzluğa yol açabilir [33]. Bu uyumsuzluğun ortadan kaldırılması için uluslararası ortak bir sınıflandırma geliştirilmiştir. Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO)’nın de desteklediği sınıflandırmada; kömürler

sert ve kahverengi kömürler olarak iki ayrı sınıfa ayrılmıştır. Bu standartta; uçucu madde ve sabit karbon içeriği, ısıl değer, kekleşme ve koklaşma özellikleri temel alınmıştır. Sert kömürlerin, külsüz ve ıslak bazda içerdiği ısıl değer miktarı 5.700 kcal/kg'ın üzerindedir. Bu sınıfta yer alan kömürler kendi arasında uçucu madde içeriği, ısıl değer ve koklaşma özellikleriyle ilgili olarak alt sınıflara ayrılır. Sert kömürler, koklaşabilir kömürler (yüksek fırınlarda kullanıma ve kok üretimine uygun kaliteli kömürler) ve koklaşmayan kömürler (antrasit ve bitümlü kömürler) olarak iki ayrı alt sınıfta incelenmektedir. Kahverengi kömürlerin ise ısıl değer miktarı külsüz ve ıslak bazda 5.700 kcal/kg'ın altındadır. Bu sınıfta yer alan kömürler, ısıl değer ve nem içeriğine göre kendi içerisinde alt sınıflara ayrılır. Kahverengi kömürler, alt bitümlü (ısıl değeri 4.165-5.700 kcal/kg aralığında olan kömürler) ve linyit (ısıl değeri 4.165 kcal/kg değerinin altında) olarak iki ayrı sınıfta incelenmektedir. ISO standartlarına göre sınıflandırılan kömürler ve özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir [38].

Çizelge 1.2 Kömürlerin ISO standartlarına göre sınıflandırılması [38]

Kömürleşme Derecesi	Uçucu madde içeriği (% ıslak-külsüz)	Sabit karbon içeriği (% ıslak-külsüz)	Isıl değer (kcal/kg)	Nem içeriği (%, ağı.)
Linyit	69-44	76-62	4.650-3.530	52-30
Alt-Bitümlü	52-40	80-71	6.440-4.650	30-12
Bitümlü				15-2
Yüksek uçuculu B	50-29	86-76	7.280-5.880	5-1
Yüksek uçuculu C	49-31	88-78	7.840	5-1
Yüksek uçuculu A	31-22	91-86	7.840	5-1
Orta uçuculu Düşük uçuculu				
Antrasit	14-2	99-91	7.840	5-1

1.2.3 Kömürün Yapısal Özellikleri

Kömür, yapısında başlıca karbon, hidrojen ve oksijen içerse de yapısında kül oluşumuna neden olan birçok inorganik bileşiğin bulunduğu da bilinmektedir.

Kömürün yapısındaki bu inorganik bileşikler çeşitli konsantrasyonlarda olabileceği gibi yapıda farklı mineraller halinde de bulunabilmektedirler. Kömürün petrografik yapısı her biri farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan maserallerden oluşmaktadır. Maserallerin bir araya gelerek oluşturduğu maseral grupları yalnızca mikroskopik şartlar altında gözlemlenebilir. Maseraller genel olarak vitrinit (hüminit), inertinit ve liptinit (eksinit) gruplarına ayrılır [33]. Vitrinit (Hüminit) grubu maseraller hümik maddelerden, selüloz ve ligninin başkalaşım ürünlerinden oluşur. Hüminit grupları linyit ve alt bitümlü kömürlerdeki maseralleri; vitrinit ise bitümlü ve antrasit kömürlerinin maserallerini ifade eder. Bu maseral grubunun özellikleri kömürleşme derecesine bağlı olarak değişmektedir [39]. İnertinit grubu maseraller, kömürleşmiş ve biyokimyasal olarak değişime uğramış bitki hücre duvarı materyallerinden oluşmaktadır ve diğer maseral gruplarının aksine, inertinitler kömürleşme sürecinden önce oksitlenmiştir. Bu nedenle diğer maseral gruplarına göre karbonca daha zengindir [33]. Liptinit (Eksinit) grubu maseraller, spor, reçine, kütikül ve alglerin bakterilerle bozunması sonucunda oluşan maseral grubudur. Liptinit grubu maseraller, diğer maseral gruplarına göre daha düşük yansıtma özelliğine sahiptir. Liptinit maseralleri kömürleşme süresince orijinal bitki formunu koruma eğilimindedir [40].

Kömürün fiziksel, kimyasal ve diğer özellikleri kömürden kömüre farklılık göstermektedir. Kömürün içerdiği nem miktarı, sabit karbon, uçucu madde ve kül içeriği yaklaşık analiz sonuçları ile belirlenirken; içerdiği karbon, oksijen, azot ve kükürt içeriği ise elementel analiz sonuçları ile belirlenmektedir. Kömürün yapısında bulunan oksijen, genellikle fenol, eter, karboksilik asit, karbonil, furan ve ester gibi fonksiyonel gruplar halinde bulunur. Yaklaşık analiz ve elementel analiz ile belirlenen özelliklere ek olarak kömürün ısı değeri, kül bileşimi ve içerdiği mineral maddeler de kömürün kullanım alanını ve teknolojilerini doğrudan etkilemektedir [41]. Farklı kömür tiplerinin içerdiği karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt içerikleri Çizelge 1.3'te verilmiştir.

Çizelge 1.3 Kömür türlerinin elementel bileşimleri [33]

	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
Turba	58-60	5,5-6	34-35	0,7-3,4	0,3-03
Linyit	63-69	4,2-6,5	29-27	0,3-0,6	2,7-2,4
Alt Bitümlü	83-87	5,8-5,2	10-5	1-1,8	0,8-1,2
Bitümlü	87-90	5,2-4,5	5-3	1-1,8	0,8-1,2
Antrasit	95-97	2-3	3-2	1-1,5	0,7-1,1

1.2.3.1 Nem

Nem, kömürün yapısında dört farklı türde gözlemlenebilir. Bunlar; yüzey nemi, mineral nemi, ayrılmış organik bileşiklerde bulunan nem ve hidroskobik nem olarak adlandırılır [33]. Yüzey nemi, kömür partiküllerinin veya maseral gruplarında görülürken; hidroskobik nem, kömürün mikro çatlakları içerisinde kılcal yapılarda görülür. Kömürün 105 °C’de kurutulması sonucu yapıdan ayrılan nem ise toplam nemi ifade etmektedir. Kömürleşme derecesi arttıkça kömürün yapısındaki nem miktarı azalır [36].

1.2.3.2 Uçucu madde

Uçucu madde, nem haricinde kömürün yapısında bulunan bileşenlerin yüksek sıcaklıklarda havasız ortamda açığa çıkması sonucu oluşur. Kömürün pirolizi sırasında açığa çıkan uçucu maddeler; çoğunlukla hidrojen, karbon monoksit, metan ve diğer hidrokarbonlar gibi yanıcı gazlardan oluşur. Bunun yanı sıra, karbon dioksit, su buharı ve katran buharı gibi yanıcı olmayan gazları da içerir. Kömürleşme derecesi arttıkça da kömürün içerdiği uçucu madde miktarı ve yanıcı olmayan gaz buharları da azalır [36].

1.2.3.3 Kül

Kül, kömür yakıldıktan sonra geride arta kalan ve yanmayan kalıntıdır. Külün içeriği çoğunlukla silisyum, alüminyum, demir oksitler, karbonatlar ve alkali metallere oluşmaktadır. Kül, silikat minerallerinden su kaybı, karbonat minerallerinden karbon dioksit kaybı, demir piritin oksidasyonu gibi meydana gelen birtakım değişikliklerden dolayı orijinal kömürde bulunan mineral maddelerden nitelik ve nicelik bakımından farklıdır. Kömürlerde kül, harici kül ve bünye külü şeklinde bulunabilir. Bünye külü, kömürü oluşturan organik materyallerinden gelirken; harici

kül ise kömüre dışarıdan karışan etken maddeler sonucunda meydana gelmektedir. Kömür külünün kimyasal bileşimi, siklon ve ıslak tabanlı fırınlarda yakma sonrasında cüruf ve kirlenme gibi sorunlara yol açmaktadır [36].

1.2.3.4 Mineral Madde

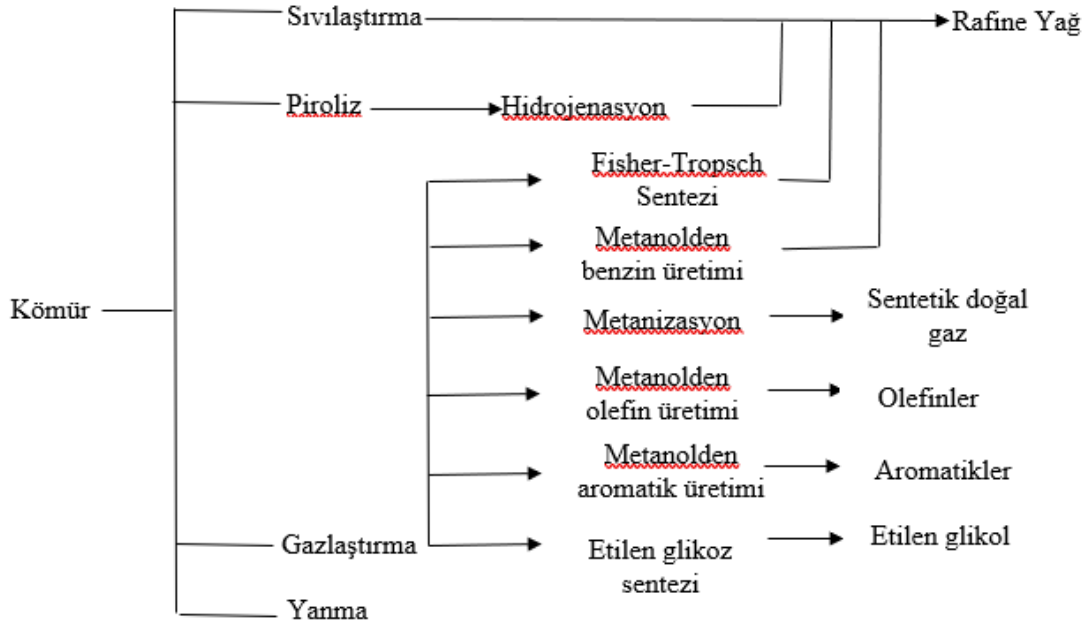
Kömürün organik olmayan kısmında mineral ve diğer inorganik maddeler bulunmaktadır. Mineral madde, kömürün oluşum aşamasında bulunduğu bitki örtüsünün inorganik bileşenlerinden ve daha uzak bölgelerden taşınan minerallerden kaynaklanır. Mineral maddeler kömürün üretim aşamasından nihai kullanımına kadar oldukça etkin bir parametredir ve çoğunlukla kullanım aşamalarında istenmez. Çoğu zaman bu maddelerin azaltılması için kömür zenginleştirme ve iyileştirme işlemleri yapılır [33].

1.2.3.5 Sabit karbon ve hidrojen içeriği

Sabit karbon içeriği, yapıdaki uçucu maddeler uzaklaştırıldıktan sonra yapıda kalan karbondur. Sabit karbon miktarı, elementel karbon yüzdesinden farklıdır; çünkü uçucu madde içinde de bir miktar karbon bulunmaktadır [37]. Hidrojen kömürde organik ve inorganik formda bulunabilir. Kömürleşme devam ederken karbon içeriği artış gösterirken; hidrojen/karbon oranında ise azalma görülür. Hümk kömürlerin karbon içeriğinde değişiklik görülürken; hidrojen içeriği çoğunlukla %5,5 oranındadır [34].

1.2.4 Kömür Dönüşüm Teknolojileri

Kömür, önemli enerji kaynaklarından biridir ve dünya genelinde elektrik üretiminin yaklaşık %38'i kömürden elde edilir [42]. Kömür elektrik üretiminin yanı sıra; demir-çelik üretimi, çimento üretimi ve sıvı yakıt olarak da kullanılmaktadır. Kömüre uygulanan dönüşüm teknolojileri Şekil 1.6'da verilmiştir [35].



Şekil 1.6 Kömüre uygulanan dönüşüm teknolojileri

Heterojen yapıya sahip olan kömürün yanması karmaşık bir süreçtir [33]. Genel olarak uçucu madde çıkışı, uçucu maddelerin yanması ve kokun yanması aşamalarından oluşmaktadır. Ekonomik nedenler göz önüne alındığında yakmada oksidan olarak çoğunlukla hava kullanılmaktadır. Günümüzde kömürün yakılmasından kaynaklı çevresel sorunları azaltmak için kükürt içeriği düşük kömürler veya çıkış bacalarında filtreleme sistemlerinin kullanımı ile kömürün çevresel etkilerinin azaltılması amaçlanmaktadır. Çevresel etkiler göz önüne alındığında kömür kullanımını azaltmak için alternatif kaynaklar kullanılmaya başlanmış olsa bile kömürün taşınması ve yakma teknolojilerinin kolay olması kömürün küresel pazardaki kullanım payını ciddi ölçüde etkilememektedir [43].

Karbonizasyon, oksidatif olmayan ortamda kömürün kuru damıtılması işlemine verilen addır. Katı formdaki karbonca zengin kok, sıvı ve gaz ürünler karbonizasyon sürecinin bir sonucudur. Kömürün karbonizasyonu ile elde edilen kok, demir-çelik endüstrisinde dumansız yakıt olarak kullanılmaktadır.

Kömürden benzin ve dizel gibi sıvı yakıtların üretimi yeni bir teknoloji değildir. Kömüre uygulanan sıvılaştırma işlemi ikiye ayrılmaktadır; doğrudan sıvılaştırma ve dolaylı sıvılaştırma. Kömürün doğrudan sıvılaştırılması, kömürün bir çözücü içerisinde yüksek sıcaklık ve basınç altında çözünerek sıvıya dönüşmesi esasına dayanır. Bu işlem veriminin yüksek olmasına rağmen; elde edilen sıvı ürünlerin

yüksek kaliteli yakıt özelliklerine sahip olması için hidrokraking gibi ilave rafinasyon işlemleri gerekmektedir. Kömürün dolaylı sıvılaştırılmasında ise öncelikle sentez gazı elde edebilmek için kömürün buhar yardımıyla gazlaştırılması gerekmektedir. Elde edilen sentez gazından kükürt ayrıştırılır ve istenilen ürüne göre gaz karışımının bileşimi ayarlanır. Daha sonra sentez gazından yüksek kaliteli sıvı ürünler elde etmek için Fischer-Tropsch sürecinden geçirilir [33].

Kömür gazlaştırma sürecinde kısmi olarak oksijen, su buharı ve hava gibi gazlaştırma ajanları kullanılarak sentez gazı elde edilir. Elde edilen sentez gazı çoğunlukla karbon monoksit, karbondioksit, hidrojen ve metan karışımından oluşmaktadır. Mevcut kömür gazlaştırma teknolojilerinin çoğu, bitümlü kömür ve petrol rafinerisi atık ürünlerinin kullanımında oldukça verimli sonuçlar vermektedir. Ayrıca, gazlaştırma işlemi kömürün sıvılaştırma işleminde kullanılıp sıvı yakıt elde edilmesi bakımından da oldukça önemlidir. Alternatif olarak da hidrojen yakıtı üretmek için gerekli olan hidrojen sentez gazından ayrıştırılabilir [33].



2.HİDROTHERMAL KARBONİZASYON

Lignoselülozik biyokütle son yıllarda kimyasal malzemelerin, elektrik enerjisi ve yakıtların üretimi için yenilenebilir bir hammadde kaynağı olarak önemli ölçüde ilgi görmektedir. Çeşitliliğinin ve miktarının fazla olmasının yanı sıra sürdürülebilir bir kaynak olması biyokütleyi alternatif enerji kaynağı olarak öne çıkarsa da heterojen yapısı, düşük enerji yoğunluğu, yüksek nem içeriği, yüksek uçucu madde içeriği, düşük ısıl değeri ve hidrofilik yapısı geleneksel yakıt teknolojilerinde kullanımını sınırlamaktadır [27, 44, 45, 46]. Bu nedenle biyokütlenin yakıt olarak kullanılabilirliğinin artırılması için öncelikle enerji yoğunluğunun artması ve belirli bir dereceye kadar homojen hale getirilmesi gerekmektedir. Ayrıca, bazı ön işlem yöntemlerinin hammaddelerin daha iyi işlenmesi, taşınması ve depolanması gibi ek faydaları da vardır. Biyokütlenin sahip olduğu dezavantajları ortadan kaldıracabilecek ve enerji yoğunluğunun artmasını sağlayan en önemli termokimyasal süreçlerden biri hidrotermal karbonizasyondur. Hidrotermal karbonizasyon (HTC), düşük sıcaklıkta (180-250°C), suyun sıvı halde kalmasını sağlayacak basınç (10-40 bar) altında (çoğu zaman kendiliğinden oluşan basınçta) ve su varlığında bir seri kimyasal reaksiyon (hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, aromatisasyon ve rekondenzasyon) neticesinde, her biri ayrı değere sahip sıvı, gaz ve orijinal yapısına göre karbonca daha zengin bir katı olan hidrokokun elde edilmesine dayanır [32, 47]. Katı hidrokok ürününe ek olarak, HTC işlemi sonucunda gaz (çoğunlukla CO₂) ve asit, şeker, furan, furfural vb. gibi suda çözünebilir organik ürünler oluşur [48]. Hidrotermal karbonizasyonun gerçekleşebilmesi için mutlaka suya ihtiyaç duyulur. Hidrotermal şartlardaki su, ortam sıcaklığındaki sudan daha yüksek iyon çarpanına sahip olup, bazı şartlarda çözücü ve bazı durumlarda reaktan gibi davranır [47]. HTC'nin diğer biyokütle dönüşüm teknolojilerine kıyasla sahip olduğu en önemli avantajı, nem içeriği yüksek lignoselülozik biyokütlelerin herhangi bir ön işleme, örneğin kurutma, ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir. Ayrıca yüksek dönüşüm verimliliği, farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve farklı alıkonma sürelerinde gerçekleşebilmesi HTC'nin sahip olduğu diğer avantajlarıdır [48].

Literatürde biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu için farklı biyokütle kaynaklarının kullanıldığı görülmektedir: kompost [47], foseptik çamuru [49], algler [50, 51, 52], üzüm posası [53, 54], atık su arıtma çamuru [12, 55, 56], lignin [57],

zeytin yağı üretim atıkları [58], tavuk yetiştiriciliği atıkları [59], su yosunu [60], hayvan dışkıları [61] örnek verilebilir.

Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu üzerine çalışan Reza vd. (2014), herhangi bir hidrotermal karbonizasyon proses sıvısında üç genel grup olduğunu söylemiştir: şekerler, asitler ve fenolik-furfural türevleri. Çalışma, 200°C'e kadar yapılan hidrotermal karbonizasyon işlemlerinde şeker konsantrasyonunun fazla olduğunu, organik asitler söz konusu olduğunda asetik asit, formik asit, laktik asit ve levulinik asit gibi asitlerin baskın olduğunu göstermiştir. Ayrıca aynı çalışma, hammadde tipine bağlı olmaksızın 200-250°C arasındaki sıcaklıklarda bozunarak organik asitlere veya düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştüğü belirtilmiştir. Biyokütlenin hidrotermal sıvısı içindeki organik asitlerin linyit-biyokütle karışımlarında özellikle bazı katyonların çözünürlüklerinde etkin olacağı düşünülmektedir [62]. Smith vd. (2016), farklı birçok kaynak (meyve-sebze atıkları, anaerobik çürütücüden gelen preslenmiş biyokütle, atık çamur, kaynağında ayrılmış evsel katı atıkların organik fraksiyonu, filotu (çin kamışı), meşe, söğüt ve mikro/makro algler) kullanarak bu kaynaklardaki inorganik yapıların elde edilen hidrokoktaki varlığını araştırmıştır. Çalışmanın kuvvetli olduğu kısım farklı kaynaklardan elde edilen hidrokokların kül özelliklerinin incelenmesi olup çalışma, hidrokokların yanmasını (kinetik hesaplamaları ve yanma karakteristiklerini) içermemektedir. Yapılan çalışmada, kullanılan kaynağın içindeki potasyum ve sodyumun su fazına geçtiği, magnezyum, kalsiyum ve fosforun çok sınırlı çözündüğü belirtilmiştir. Bunun neticesinde hidrotermal karbonizasyonun cüruf bağlama özelliğini fazlaca etkilediği, külün ergime sıcaklığını da arttırdığı gözlemlenmiştir [60]. Lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonunu çalışan ve elde edilen hidrokokların karakterizasyonunu yapan Donar vd. (2016), reaksiyon sıcaklığının hidrokok özelliklerini etkileyen en önemli parametre olduğu ve reaksiyon süresinin ise daha az öneme sahip olduğunu göstermiştir [58].

Linyit, dünya genelinde bol miktarda bulunan bir fosil enerji kaynağıdır. Linyit, düşük kaliteli bir kömür olmasına rağmen artan enerji talebini karşılayabilmek için hammadde olarak daha verimli kullanılabilmesi gerekmektedir. Linyitin hidrofilik gruplarının çoğunluğu ve gözenekliliği suyun mikro gözenekler içerisinde hareketsiz kalmasına ve linyitin içerdiği nem miktarının artmasına, ısıl değerinin de azalmasına neden olur. Bu nedenle düşük kaliteli linyitin daha verimli kullanılması ve yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi için linyit kullanımındaki olumsuz etkileri önemli ölçüde

azaltacak ön işlemlerin uygulanması gerekmektedir [63, 64, 65]. Hidrotermal karbonizasyon yöntemi, nem içeriği çok yüksek olan biyokütle için enerji yoğunluğunu arttıran bir yöntem olsa da kömür söz konusu olduğunda bu yöntemin daha çok hidrotermal susuzlaştırma olarak adlandırılmaktadır. Özellikle son yıllarda düşük kaliteli kömürlerin susuzlaştırılmasında hidrotermal işlemin kullanılması ön plana çıkmıştır. Hidrotermal işlemin nemi uzaklaştırması, aynı zamanda nemi uzaklaşmış ürünün hidrofobik karakterde olması, gözenek çaplarının değişmesi ve çok az miktarda suyu tekrar absorbe edebilmesi bu yöntemi çok cazip kılmıştır [66, 67]. Hidrotermal susuzlaştırma, buharlaşma gizli ısını kazandığı gibi aynı zamanda suda çözünebilen inorganik materyallerin de sıvı faz ile ayrılmasına olanak verir [5, 68]. Kömürün hidrotermal susuzlaştırılması genellikle 200-350°C arasında, otojen basınç altında ve su varlığında gerçekleşir. Esasen hidrotermal işlem, ısı etkisi, basınç ve su varlığında gerçekleşmesi sebebiyle kömürün oluşumunu yapay olarak taklit eden bir yöntemdir. Hidrotermal susuzlaştırma ya da hidrotermal işlem, susuzlandırma yaptığı kadar kömürü karbonca zenginleştiren ve kömürün yapısında değişikliklere neden olan bir yöntemdir. Artan sıcaklıkla uçucu madde miktarının ve oksijen içeriğinin azaldığı birçok çalışmada belirtilmiştir [5, 69]. Oksijen içeriğindeki azalmanın karboksil, fenolik hidroksil gibi oksijenli fonksiyonel grupların bozunmasına bağlı olduğu deneysel olarak gösterilmiştir [70, 71]. Ayrıca bu asidik komponentlerin bozunmasıyla kömür numunelerinin hidrofilik karakteri azalmaktadır. Hidrotermal susuzlaştırmayla düşük dereceli kömürleri ön işleme sokmuş ve daha sonra gazlaştırma prosesine almıştır [5, 66, 69]. Hidrotermal susuzlandırmadan sonra kömürlerin daha düşük oksijen içeriğine ve daha yüksek ısı değere sahip olduğunu gösteren çalışma aynı zamanda bu kömürlerin gazlaştırma prosesinde daha reaktif olduğunu göstermiştir. Ayrıca hidrotermal susuzlaştırmının düşük dereceli kömürlerden kok kömürü üretiminde ön işlem olarak kullanıldığı da görülmüştür. Fei vd. (2006), Victorian linyiti ile gerçekleştirdikleri çalışmada hidrotermal işlemin sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu ve hidrotermal işlem sıcaklığının 250-300 °C'ye yükseltildiğinde nem dengesinin sağlanıp, asidik fonksiyonel grupların içeriğinin önemli ölçüde azaldığını belirtmişlerdir [72]. Inoue vd. (2012), 200-350 °C'de gerçekleştirilen hidrotermal işlemin kahverengi kömüre etkisini incelemişlerdir. Hidrotermal işlem sırasında 350 °C sıcaklığın altında meydana gelen dekarboksilasyon ve dehidrasyon reaksiyonları sonucunda karboksilik grupların çoğunun ayrıştığını ve ham kömürdeki sodyum ve klor

elementlerinin neredeyse tamamının çözüldüğünü gözlemlemişleridir [73]. Wang vd. (2008), 0,1 MPa basınç altında farklı sıcaklıklarda Shenhua kömürü ile yaptıkları çalışmada 200 °C'nin üzerine çıkıldığında işlem görmüş kömürün uçucu madde ve kül içeriğinin azaldığını; 250 °C'nin üzerine çıkıldığında ise hidrotermal işlemin gaz ürününde yüksek miktarda metan ve karbon monoksit bulunduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca, hidrotermal işlem sonrasında kömürün yapısındaki eter, ester gibi zayıf kovalent bağları bozduğunu ve yapıdaki hidrojen bağlarının dağılımının değiştiğini belirtmişlerdir [74]. Linyit ve biyokütle özelinde, daha önceden çalışılmış reaksiyon şartları Çizelge 2.1'de verilmiştir. Çalışmaların birçoğunda sıcaklık 180°C ile 350°C arasında gerçekleştirilmiş, sıcaklık seçimini etkileyen en önemli unsurlardan birinin çalışılan hammaddenin türü olduğu görülmüştür. Kömür ve biyokütle ile yapılan hidrotermal karbonizasyon çalışmalarında tercih edilen reaksiyon şartları Çizelge 2.1'de yer alan ve literatür kapsamında araştırılan çalışmalarda alıkonma süresinin çok uzun tutulmaması tavsiye edilmiş, çünkü bu sürenin uzamasıyla elde edilen hidrokok miktarının oldukça azaldığı, buna karşılık ısı değeri çok büyük oranlarda artmadığı belirtilmiştir [75].

Çizelge 2.1 Kömür ve biyokütle ile yapılan hidrotermal karbonizasyon çalışmalarının reaksiyon şartları

Kullanılan Hammadde	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Basınç	Alıkonma Süresi (dk)	Katı/Sıvı Oranı (g/ml)	Referans
Linyit	200, 250, 300	Otojen	30	1:2,5	[69]
Linyit, yarı-kok	150, 250, 300, 320	Otojen	30	1:3	[63]
Linyit	150, 200, 250, 300	Otojen	30	1:5	[68]
Alt bitümlü kömür ve liniyit	200, 230, 350	Belirtilmemiş	60	Ağırlıkça 3-10 arasında	[76]
Linyit	200, 250 300	Belirtilmemiş	30	2:13	[77]
Alt bitümlü kömür ve atık çamur	250	8-10 MPa	15	250ml çamur+25g kömür/250ml su	[78]
Bitümlü kömür	250, 300	Belirtilmemiş	60	Ağırlıkça 1:2,5	[5]
Kırmızı üzüm posası	180, 200, 220	Belirtilmemiş	60	1:5	[54]
Selüloz, nişasta, lignin, glikoz	250	Otojen	5760	1:5	[50]
Bambu	190	Otojen	10-20	1:10 ml oksalik asit	[79]
Mısır koçanı	210	Otojen	60, 120,360	1:10	[75]
Buğday samanı	180	Belirtilmemiş	480	3:10	[80]

Bitümlü kömür ve Miscanthus (Ağ. %50 karışım)	200, 230, 260	Belirtilmemiş	30	1:10	[81]
Beluga kömürü ve Cryptomeria Japonica (Ağ. %30, 50 ve 70)	300	12 MPa	30	Ağ. %10'luk karışım	[82]
Dallı darı	300	Otojen	30	7:1	[83]
Karışık odunlar	215-295	Otojen	5-60	1:8	[48]
Günnük çamı	200, 230, 260	Belirtilmemiş	5-30	1:5	[84]
Mısır sapı	250	4 MPa	240	22,25:42	[85]
Yunnan kömürleri ve atık su çamuru	300	Belirtilmemiş	60	1:2	[86]
Kavak odunu	170-220	Belirtilmemiş	15-180	1:15	[87]
Glikoz	180	Otojen	420	2,28:23	[88]
Zeytin posası	200, 225, 250	Otojen	120	200 g nemli posa	[89]
Baiyinhua linyiti	200, 250, 300, 350	Belirtilmemiş	30	1:2	[90]
Buğday samanı, kavak, selüloz	200, 230, 260	Belirtilmemiş	10-480	1:8	[91]
Çam odunu ve atık	200	Otojen	240	1:8	[92]

çamur					
Mısır koçanı	160, 180, 200	Otojen	60, 120, 180	5:78, 7:40, 13:29	[93]
Kâğıt fabrikası atığı	160-260	1-5 MPa	30-300	Susuz	[94]
posası					
Okalıptüs talaşı	250	Belirtilmemiş	120	4:25	[95]
Katran kalıntısı	50, 75, 100, 25	Belirtilmemiş	10	1:4	[96]
Bitümlü kömür ve pirinç kabuğu	180, 200, 220, 240	Belirtilmemiş	30	1:10	[97]
Atık çamur	140, 160, 180	Belirtilmemiş	60	600 g atık çamur (susuz)	[98]
Zhundong linyiti	150, 200, 250, 300, 350	5 MPa	60	1:5	[99]
Atık çamur ve turba	200, 250, 300, 350	Otojen	60	1:1 ve 1:3	[100]
Kavak odunu talaşı	220	Belirtilmemiş	240	1:5	[101]
Ceviz kabuğu	200	Belirtilmemiş	15	1:7	[102]

Shi vd. (2017), Baiyinhua linyitiyle yaptıkları çalışmada basınçlı reaktörde 200 – 350 °C sıcaklıklarda 30 dakika süreyle hidrotermal iyileştirme uygulamışlar ve linyitin sıvılaştırma sürecindeki davranışını incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlarda; O/C ve H/C atomik oranlarındaki düşüş ile hidrotermal iyileştirme sıcaklığının artışı ile kömürün kömürleşme derecesinde artış gözlemlenmiştir. Hidrotermal iyileştirme sonrasında oksijenli fonksiyonel gruplar olan karboksil ve karbonil gruplarının azaldığını; hidrotermal iyileştirmenin düşük kaliteli kömürlerin ana yapısını değiştirmediğini sadece zayıf bağlarda iyileştirme yaptığını bu nedenle düşük kaliteli kömürler için iyi bir iyileştirme metodu olduğunu belirtmişlerdir [90].

Hidrotermal işlem sonucunda elde edilen karbonca zengin katı ürün, sıcaklık, katı/su oranı, alıkonma süresi, hammaddenin yapısı ve özelliklerinden etkilenir. Lu ve Berge (2014), yaptıkları çalışmada hidrotermal karbonizasyonun reaksiyon sıcaklığının ve katı/su oranının daha fazla etkili olduğunu, zaman parametresinin sıcaklık kadar etkin bir parametre olmadığını, lignoselülozik biokütlelerde sıcaklığın 250°C üzerine çıkması durumunda selülozik fraksiyonun parçalanmaya başladığı ve dolaylı olarak da ısı değeri azaldığı görülmüştür [50]. Alıkonma süresi dışında katı/su oranının da farklılık gösterdiği; bu oranın seçilmesinde önemli olanın reaksiyon süresince ortamdaki su varlığıdır. Reaksiyon süresince suyun bulunması biyokütlenin karbonizasyonunu hızlandırdığı kadar ürün dağılımını da etkilediği görülmektedir. 180-200 °C reaksiyon sıcaklığı aralığında çoğunlukla katı ürün oluşurken; 250-350 °C sıcaklık aralığı ve 350 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sırasıyla yoğunluklu olarak sıvı ve gaz ürünler oluşmaktadır [103]. Alıkonma süresi, hidrotermal işlem için reaksiyon sıcaklığı kadar önemli bir parametredir. Biyokütleye uygulanan hidrotermal karbonizasyon nispeten daha yavaş bir reaksiyondur ve reaksiyon süresi birkaç dakika ile birkaç gün arasında değişmektedir [32]. Birçok araştırmacı farklı alıkonma sürelerinde; 4-24 saat [104], 1-3 saat [105], 5-90 dk [106] hidrotermal işlem gerçekleştirmiş olmasına rağmen alıkonma süresinin hidrotermal işleme direkt etkisini incelememişlerdir.

Benavente vd. (2015), endüstriyel organik atıkların hidrotermal karbonizasyonunu farklı reaksiyon sıcaklıkları (220-250 °C) ve farklı alıkonma sürelerinde (2-24 saat) çalışmışlardır. Artan sıcaklık ve alıkonma süresinin hidrokoks dönüşüm verimini azaltırken; buna karşılık gaz ürünlerin oluşumunun arttığını gözlemlenmiştir. Yine aynı çalışmada, karbon içeriği ve ısı değeri arttığı; hidrojen ve oksijen içeriğinin azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, kullanılan hammadde ve çalışılan reaksiyon

şartlarında reaksiyon sıcaklığının alıkonma süresinden daha etkili olduğunu belirtmişlerdir [89]. Yu vd. (2018), kahverengi kömür ile yaptıkları çalışmada hidrotermal susuzlaştırmanın farklı reaksiyon sıcaklıklarında (220-300 °C) neleri etkilediğini gözlemlemişlerdir. 300 °C’de gerçekleştirilen hidrotermal susuzlaştırmanın kahverengi kömürün nem içeriğini yaklaşık %66 azalttığını belirtmişlerdir. Yine aynı çalışmada, sıcaklığın hidrotermal susuzlaştırma süresince etken bir parametre olduğunu belirtmişlerdir [70].

Hidrotermal işleme etkileyen bir diğer önemli parametrenin kullanılan hammaddenin yapısı ve özellikleri olduğu bilinmektedir. Yang vd. (2019), yüksek alkali içeriğine sahip dört farklı alt bitümlü kömür ile gerçekleştirdikleri çalışmada her dört kömürün de hidrotermal işlem sonrasında nem, kül, uçucu madde ve oksijen içeriğinin azaldığını; karbon içeriği ve ısı değeri de arttığını gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte, kömür rankının belirlenmesinde kullanılan H/C ve O/C oranlarının hidrotermal işlem görmüş kömürlerde farklı oranlarda değişim göstermesinin nedeninin kullanılan kömürlerin yapısındaki farklılıklar olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, kömürün içerdiği kül miktarının azalmasında hidrotermal işlemin oldukça faydalı olduğu sonucuna varılmıştır [107]. Reza vd. (2014), herhangi bir HTC işlemi için kullanılan biyokütle kaynağının içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarlarının önemli olduğunu belirtmişlerdir [108]. Hidrotermal şartlar altında hemiselüloz, selüloz ve ligninin termal dayanımları birbirinden farklıdır. Ando vd. (2000), hemiselülozun 180 °C’de bozunmaya başladığını belirtmişlerdir [109]. Falco vd. (2011), yaptıkları çalışmada hidrotermal şartlar altında selülozun 220-230 °C reaksiyon sıcaklıklarında bozunmadığını gözlemlemişlerdir [110]. Çalışılan hidrotermal karbonizasyonun reaksiyon sıcaklığı 230 °C’nin üzerine çıkıldığında selülozun bozunması başlar [108]. Lignin ise en yüksek termal dayanıma sahip olan biyokütle bileşenidir ve bozunması 250 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda başlar [32, 108, 111].

Hidrotermal işlem hem düşük kaliteli linyit hem de biyokütle kaynaklarının yakıt özelliklerini iyileştiren ortak bir ön işlemdir. Literatürde biyokütle-kömür karışımlarının beraber hidrotermal işlemi, düşük kaliteli kömür ve biyokütlenin ayrı ayrı hidrotermal işlemine kıyasla daha az çalışılmıştır. Lignoselülozik biyokütle ve kömür karışımları çalışmaları ise oldukça azdır. Biyokütle-kömür karışımlarının karışım oranlarının etkisi Nonaka vd. (2011) tarafından incelenmiş, arıtma çamuru-kömür karışımlarında yapılan çalışmalarda da karışım oranının elde edilen hidrokoka

etkisi hiç incelenmemiştir. Bunun en büyük nedeni karışım oranında biyokütlenin artmasının elde edilen hidrokokun ısı değeri saf kömürden elde edilen ısı değerlerine göre biraz daha düşük olması nedeniyledir. Nonaka vd. (2011)'nin kömür-biyokütle karışımları ile yapmış olduğu çalışma göstermiştir ki biyokütle-kömür karışım oranından bağımsız olarak, elde edilen hidrokoklar benzer kimyasal bileşimler göstermektedir ve benzer net ısı değerlerine sahiptir. Sıcaklık parametresi söz konusu olduğunda ise biyokütlenin ve kömürün farklı sıcaklıklarda parçalanmaya başlamasının (biyokütlenin çok daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu bilinmektedir) sıcaklık seçimine etkidiği görülmüştür [82]. Parshetti vd. (2013), hidrotermal işlem görmüş atık su arıtma çamurunu, düşük kaliteli Endonezya kömürü ve hidrotermal işlem görmüş düşük kaliteli Endonezya kömürü ile ayrı ayrı karıştırmıştır. Atık su arıtma çamurunun hidrotermal işlemi sonucunda, hidrokokun ham haline kıyasla daha yüksek ısı değeri sahip karbonca zengin katı bir ürün elde edilmiştir. Karbonca zengin bu katı ürün, işlem görmüş düşük kaliteli Endonezya kömürü ile karıştırılıp birlikte yakılmasının yanma emisyonlarının kalitesinin iyileştirilebileceğini ve ham karışıma kıyasla daha iyi özelliklere sahip bir yakıt elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Yine aynı çalışmada, hidrotermal işlemin enerji üretimi dışında karbon bazlı işlevsel materyallerin dönüşümünde de ön işlem olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [78]. Saba vd. (2017), bitümlü kömür ve Miscanthus karışımının birlikte hidrotermal işlemini incelemişlerdir. Hidrotermal işlemin karışımın yakıt özelliklerinin 230 °C reaksiyon sıcaklığında iyileştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, çalışmada biyokütle ve kömür kaynaklarının hidrotermal işlem boyunca birbirlerine nasıl bir sinerjik etkide bulunduğu incelenmiştir. Miscanthus'un kömürün yüzeyi ile etkileşime girerek, yapının gözenek özelliklerini değiştirmiş olduğunu belirtmişlerdir. Yine aynı çalışmada, işlem görmüş karışımın düşük miktarda kül ve kükürt içerdiğini bunun da Miscanthus'un olumlu bir etkisi olduğu belirtilmiştir [81].

3.MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

Lignoselülozik biyokütle kaynağı olarak kavak odunu talaşı kullanılmıştır. Kavak odunu talaşı Ege Bölgesinden (Ortaca/Muğla) temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan kömürler Türkiye'nin üç farklı bölgesinde (Trakya, Soma ve Şırnak (Anılmış)) bulunan mevcut kömür işletmelerinden temin edilmiştir. Tüm hammaddeler 250 µm (60 mesh) elekten geçirilmiştir. Elekten geçirildikten sonra deneylerde kullanılan tüm hammaddelerin 24 saat süresince 105 °C'de etüv içerisinde tutulmuş ve böylelikle nem giderilmiştir.

3.2 Kullanılan Ekipmanlar

Tez çalışmasında aşağıda belirtilmiş cihazlar kullanılmıştır:

Otoklav reaktör (Markasız) Yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı, iç yüzeyi seramik ve dış yüzeyi paslanmaz çelik

Etüv (Mikrotest)

Elek (60 mesh, RETSCH AS 200)

Kül fırını (Mikrotest MKF-07)

3.3 Metot

3.3.1 Optimum Hidrotermal Karbonizasyon (HTC) Şartının Belirlenmesi

Hidrotermal karbonizasyon işlemi hammadde/su oranı, işlem sıcaklığı, işlem süresi, tanecik boyutu gibi parametrelerden etkilendiği için optimum şartların belirlenmesi gereklidir. Deneysel çalışmada kavak odunu talaşı, Soma kömürü, Trakya kömürü ve Şırnak kömürü ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Hammadde/su oranı, reaktörün güvenli çalışma sınırı dikkate alınarak 1:4 (g/mL) oranında sabit tutulmuştur. Tanecik boyutu ise tüm hammaddeler için 250 µm'nin altındadır. HTC deneylerinde her bir hammadde için iki değişken (sıcaklık ve zaman) üç seviyede incelenmiştir. 3² faktöriyel tasarıma göre sıcaklık, emniyetli çalışma aralığı dikkate alınarak 200 °C, 220 °C ve 230 °C olarak seçilmiştir. Bir diğer değişken olan işlem süresi ise 30, 60 ve 90 dakika olarak seviyelendirilmiştir. Seviye seçimi yapılırken Çizelge 2.1 ve

daha önce yapılan deneysel çalışmalar dikkate alınmıştır. Çizelge 3.1 deneysel işlemlerin şartlarını özetlemektedir. Elde edilen kavak talaşı hidrokokları ve hidrotermal işlem görmüş kömür numuneleri 105 °C’de 24 saat süresince kurutulmuştur. Her bir deney seti 3 defa tekrarlanmıştır.

Çizelge 3.1 Deneysel Tasarım

	Sıcaklık (°C)	İşlem süresi (dk)	Katı/Su (g/ml)
Deney 1	200	30	6/24
Deney 2	220	30	6/24
Deney 3	230	30	6/24
Deney 4	200	60	6/24
Deney 5	220	60	6/24
Deney 6	230	60	6/24
Deney 7	200	90	6/24
Deney 8	220	90	6/24
Deney 9	230	90	6/24

3² faktöriyel tasarımda optimum şartların tespiti ısı değer artışı üzerinden yapılmıştır. Isıl değer artışının en yüksek olduğu şartlarda elde edilen örneklerin karakterizasyonu yapılmıştır.

3.4 Analiz

3.4.1 Ekstraktif içeriği

Kavak odunu talaşının ekstraktif içeriği ASTM E1690–08 (Standard Test Method for Determination of Ethanol Extractives in Biomass) metoduyla belirlenmiştir [112]. Deneylerde çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Soxhlet aparatı kullanılarak, nemi alınmış 7g biyokütle 160 mL etanol ile 6 saat ekstrakte edilmiştir. Soxhlet sonrası numune 50 mL etanol ile 3 defa yıkanmıştır. Numune kurutulduktan sonra tartım yapılmış; başlangıç kütlesi ile son kütle arasındaki fark sayesinde kavak odunu talaşının içerdiği ekstraktif madde içeriği hesaplanmıştır.

3.4.2 Klason Lignin İçeriği

Kavak odunu talaşının klason lignin içeriği TAPPI Test Method T 222 om-02 – Acid – Insoluble Lignin in Wood and Pulp metoduyla belirlenmiştir. 1 g ekstraktifi alınmış kavak odunu talaşı, %72’lik sülfirik asit zeltisi (15 mL) ile karıştırılarak 20  C’de 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra, zeltiye 560 mL saf su ilave edilmiş ve 4 saat boyunca 100  C’de riflaks edilmiştir. Filtre edilen katı faz sülfat iyonlarından arındırılana kadar saf su ile yıkanmıştır. Sülfat iyonlarından ayrıştırılan katı faz oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve kuruduktan sonra tartılmıştır [113].

3.4.3 Elementel Analiz

Ham numunelerin (kavak odunu talaşı, Soma kömürü, Trakya kömürü, şırnak kömürü) ve hidrotermal işlem görmüş numunelerin (kavak talaşı hidrokoku, hidrotermal işlem görmüş Soma kömürü, hidrotermal işlem görmüş Trakya kömürü, hidrotermal işlem görmüş şırnak kömürü) karbon, hidrojen, azot ve kükürt içeriğini belirlemek için elementel analiz yapılmıştır. Elementel analiz, LECO/TRUESPEC MICRO analizöründe yapılmıştır.

3.4.4 Yaklaşık Analiz

Tüm hammaddelerin ve hidrotermal ön işlem görmüş hammaddelerin içerdiği nem miktarı, ASTM E871-82 metoduyla [114]; uçucu madde içeriği, ASTM E872-82 metoduyla [115]; kl içeriği, ASTM E1755-01 [116] metoduyla termogravimetrik analiz (Seiko, TG/DTA 6300) yapılarak belirlenmiştir. Kullanılan örneklerin hepsinin sabit karbon içeriği; 100’den nem, uçucu madde ve kl içeriği toplamının çıkarılmasıyla belirlenmiştir.

3.4.5 Isıl Değer Analizi

Tüm numunelerin ısıl değer analizleri IKA C5003 CONTROL model cihazı ile ASTM D5865 metoduna uygun şekilde yapılmıştır [117].

3.4.6 Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi (FT-IR) temel olarak moleküllerde bulunan bağların titreşim frekansını ler. Titreşim frekansı dalga sayısı ile doğru orantılı olduğundan, ölçeklenme de dalga sayısına göre gerçekleşir. Hammadde ve

hidrokok örneklerinde bulunan organik fonksiyonel gruplar 650-4000 cm⁻¹ aralığında taranmıştır.

Tüm numunelerin FT-IR analizleri Perkin Elmer – Spectrum 100 model cihazında yapılmıştır.

3.4.7 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Tüm numunelerin termogravimetrik analizleri Seiko – TG/DTA6300 cihazında yapılmıştır. Piroliz karakterizasyonunu incelemek için, numuneler azot ortamında 10 °C/dk ısıtma hızıyla 105 °C'ye ısıtıldıktan sonra 10 dk bu sıcaklıkta tutulmuştur. Daha sonra numuneler 15 °C/dk ısıtma hızında 900 °C'ye ısıtılmış ve numuneler bu sıcaklıkta azot atmosferi altında 7 dakika tutulmuştur.

Yanma karakterizasyonunu için, numuneler ve 15 °C/dk'lık ısıtma hızıyla 900 °C'ye ısıtılmış ve numuneler hava atmosferi altında 7 dakika boyunca bu sıcaklıkta tutulmuştur.

3.4.8 Biyokütlenin Kül Miktarının Belirlenmesi

Kavak odunu talaşının kül içeriğinin belirlenmesi için ASTM E1755-01 metodu kullanılmıştır. Öncelikle ASTM E871-82 metodu baz alınarak numunenin içerisinde bulunan nem uzaklaştırılmıştır. Daha sonra, nemi alınmış numuneden 0,5 g sabit tartıma getirilmiş bir kroze içerisine konulmuş ve kül fırını içerisine yerleştirilmiştir. Kül fırını (Mikrotest MKF-07) 10 °C/dk ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 250 °C'ye ve daha sonra ısıtma hızı değiştirilmeden 600 °C'ye ısıtılacak şekilde programlanmıştır. 600 °C'ye ulaşıldıktan sonra numune fırın içerisinden üç saat boyunca aynı sıcaklık değerinde tutulmuştur. Üç saat sonunda kroze fırından çıkarılmış ve soğuması için desikatöre bırakılmış, soğuduktan sonra tartılmıştır. Numunenin kül miktarı; başlangıç ile son tartım arasındaki farktan hesaplanmıştır. Tüm kül numunelerinin SEM-EDS analizleri FEI Inc., Inspect S50 model SEM ve Octane Prime model EDS cihazında yapılmıştır.

3.4.9 Kömürün Kül Miktarının Belirlenmesi

Nemsiz numunelerden yaklaşık 1 g alınmış ve sabit tartıma getirilmiş bir kroze içerisine konulmuştur. Kroze, kül fırını (Mikrotest MKF-07) içerisine yerleştirildikten sonra; ısıtma hızı 8°C/dk'ya getirilmiştir. Bir saatin sonunda, numune 4 °C/dk ısıtma hızı ile iki saat içinde 700-750 °C'ye ısıtılmıştır. Daha sonra,

numune bu sıcaklık değerinde iki saat boyunca kül fırınında tutulmuştur. İki saat sonunda kül fırınından çıkarılan küller soğuması için desikatöre bırakılmış ve soğuduktan sonra tartılmıştır. Numunenin kül miktarı; başlangıç ile son tartım arasındaki farktan hesaplanmıştır. Tüm kül numunelerinin SEM-EDS analizleri FEI Inc., Inspect S50 model SEM ve Octane Prime model EDS cihazında yapılmıştır.





4.TARTIŞMA ve SONUÇ

Isıl değer, yakıtın en önemli özelliklerinden biridir. Yakıtın birim kütlesinin tamamen yanması sırasında açığa çıkan ısı olarak tanımlandığı için, yakıtların kalitesinin karşılaştırılmasında iyi bir göstergedir. Bir yakıtın ısıl değerinin yüksek olması; yüksek sabit karbon içeriğine sahip olduğu anlamına da gelebilmektedir. Optimum şartların belirlendiği tüm deneylerde, yakıtın kalitesindeki iyileşme ısıl değer artış oranından izlenmiştir. Isıl değer artışını hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılmıştır (**Denk. 1**).

$$\text{Isıl Değer Artışı (\%)} = \frac{\text{Hidrokokun Isıl Değeri}}{\text{Hammaddenin Isıl Değeri}} \times 100 \quad (1)$$

Optimum hidrotermal şartlarının araştırıldığı deneylerde reaksiyon sıcaklığının ve alıkonma süresinin yakıtların ısıl değerini doğrudan etkilediği görülmüştür. Hammaddenin ne olduğuna bağlı olarak her iki değişken ısıl değer üzerinde farklı etki göstermiştir. Hidrotermal reaksiyonlarda sıcaklık oldukça önemli bir faktördür çünkü suyun kritik altı bölgedeki özelliklerini doğrudan etkiler [118]. Sıcak suyun iyi bir çözücü, katalizör ve reaktan olarak reaksiyonlarda kullanılmasının organik bileşiklerin hidrolizini, iyonik kondenzasyonunu ve ayrışmasını kolaylaştırdığı bilinmektedir. Bu nedenle kömürleşmeyi (karbonizasyon) tanımlayan reaksiyonların çoğunda suyun varlığı önemlidir [32]. Lignoselülozik biyokütle söz konusu olduğunda birbiri ardına gerçekleşen tüm bu reaksiyonlar hemiselülozun bozunmasını da etkiler.

Alıkonma süresi ya da reaksiyon süresi de en az sıcaklık kadar hidrotermal karbonizasyon reaksiyonlarını ve hidrokok dönüşümünü etkileyen önemli bir parametredir. Lignoselülozik hammaddelerde yüksek sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlarda alıkonma süresinin uzaması çözünürlüğün veya selülozun hidrolizinin artmasına neden olabilir [119]. Literatürdeki deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında alıkonma süresi ve reaksiyon sıcaklığının kullanılan hammaddenin yapısına göre farklı etki ettiği gözlemlenmiştir. Nakason vd. (2018), hindistan cevizi kabuğu ve pirinç kabuğu hammaddelerini kullanarak düşük sıcaklıklarda (140°C – 200°C) ve farklı alıkonma sürelerinde (1-4 saat) gerçekleştirdikleri hidrotermal karbonizasyon deneylerinde sürece etken parametreleri incelemişler; elde edilen deneysel bulgulara

göre de lignoselülozik biyokütle kaynaklarına uygulanan hidrotermal karbonizasyon sürecinde alıkonma süresinin sıcaklıktan daha etkili olduğu sonucunu ulaşımlardır [93]. Saverettiar vd. (2020), büyükbaş hayvan işkembe atıkları ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında (150, 180 ve 200 °C) ve farklı alıkonma sürelerinde (1-4 saat) gerçekleştirdikleri hidrotermal karbonizasyon deneylerinin sonucunda 150 °C'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında karbonizasyona etkiyen kilit proses şartının sıcaklık olduğunu belirtmişlerdir [120].

4.1 Kavak Talaşına Yapılan Hidrotermal Karbonizasyonun Optimum Şartlarının Belirlenmesi

Ham haldeki kavak odunu talaşının ısı değeri 3765 cal/g'dır. Kavak hidrokokları için optimum şartların belirlenmesi aşamasında uygulanan termal sürecin şartları (zaman ve sıcaklık) ve ilgili şartlarda hidrokokların numune kodları ve yüzde ısı değeri artışları Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1 Kavak Odunu Talaşı Hidrokoklarının Yüzde Isıl Değer Artışı

	Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	Isıl Değer Artış (%)
KH-1	30	200	4,9
KH-2	30	220	3,2
KH-3	30	230	1,3
KH-4	60	200	13,4
KH-5	60	220	17,7
KH-6	60	230	17,5
KH-7	90	200	16,8
KH-8	90	220	20,4
KH-9	90	230	22,7

Elde edilen hidrokokların ısı değeri artış yüzdeleri %1,3 (30dk, 230°C) ve %22,7 (90 dk, 230°C) aralığındadır. Çizelge 4.1'e bakıldığında ısı değeri artış oranının ve ısı değeri miktarının en yüksek olduğu şartların 90 dk ve 230 °C olduğu söylenebilir. 3² faktöriyel tasarım sonucuna göre kavak talaşının hidrotermal karbonizasyonunda

etken proses şartının alıkonma süresi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yang vd. (2020), farklı hidrotermal karbonizasyon şartlarında (180-260 °C ve 10 dk) bambu ile gerçekleştirdikleri deneylerin sonucunda reaksiyon sıcaklığının daha etken olduğu ve sıcaklığın biyokütlenin termal kararlılığını doğrudan etkilediğini belirtmişlerdir [121]. Saverettiar vd. (2020), farklı sıcaklık ve alıkonma sürelerinde (150-200 °C ve 1-4 saat) gerçekleştirdikleri hidrotermal karbonizasyon deneylerinin sonucunda işlem görmüş büyükbaş hayvan içkembesi artığının ısı değerinin %3 ve %21,5 aralığında artış gösterdiğini belirtmişlerdir [120]. Reza vd. (2016), farklı lignoselülozik biyokütle kaynakları (çalılık ve tavşan çalısı) ile gerçekleştirdikleri farklı proses şartlarına sahip (200-260 °C ve 5 dk) hidrotermal karbonizasyon işlemi sonucunda hidrokokların ısı değer artışının reaksiyon şartlarına bağlı olarak %7 ile %29,7 aralığında değişkenlik gösterdiğini belirtmişlerdir [122].

4.2 Soma Kömürüne Yapılan Hidrotermal Ön İşlemin Optimum Şartlarının Belirlenmesi

Soma kömürüne uygulanan hidrotermal ön işleme ait termal sürecin şartları (zaman ve sıcaklık) ve ilgili şartların kodları ve işlem sonrası ısı değerinde yüzde artış değerleri Çizelge 4.2’de görülmektedir.

Çizelge 4.2 Soma Kömürüne Uygulanan Hidrotermal Ön İşlem Sonrası Yüzde Isıl Değer Artışları

	Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	Isıl Değer Artış (%)
SH-1	30	200	10,3
SH-2	30	220	7,2
SH-3	30	230	8,7
SH-4	60	200	4,3
SH-5	60	220	3,2
SH-6	60	230	10,1
SH-7	90	200	9,6
SH-8	90	220	10,3
SH-9	90	230	7,6

Hidrotermal ön işlem sonrası Soma kömüründeki ısı değeri artışı %3,2 (60 dk, 220 °C) ve %10,3 (30 dk, 200°C ve 90 dk, 220 °C) aralığındadır.

Çizelge 4.2'ye göre ısı değeri en yüksek yapan ön işlem şartları, alıkonma süresinin 90 dk, işlem sıcaklığının da 220 °C olduğu deneysel şartlardır. Faktöriyel tasarım sonucuna göre Soma kömürünün hidrotermal işlemi süresince etken reaksiyon parametresinin sıcaklık olduğu belirlenmiştir. Kavak odunu talaşı ile karşılaştırıldığında hidrotermal işlemde etken alıkonma süresinin ve sıcaklığın Soma kömürünün ısı değerine daha az etki ettiği görülmektedir. Shi vd. (2017), düşük kaliteli Baiyinhua kömürü ile yaptıkları hidrotermal işlem deneylerinin sonucunda sıcaklığın etken parametre olduğunu ve artan sıcaklık ile kömürün kömürleşme derecesini de olumlu etkilediğini belirtmişlerdir [90]. Yang vd. (2019), dört farklı düşük kaliteli kömür ile yaptıkları çalışmada hidrotermal işlem sonrasında (300 °C, 8.7 MPa ve 1 saat) elde edilen işlem görmüş kömürlerin ısı değerlerinin artış oranının %0,9 ve %2,8 aralığında olduğunu belirtmişlerdir [107]. Zhang vd. (2018), Zhundong kömürü ile ilgili yaptıkları çalışmada hidrotermal işlemin sıcaklığının arttıkça kömürün sahip olduğu ısı değerinde hafif bir artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Hidrotermal işlem sıcaklıklarının karşılaştırıldığı bir başka çalışmada da 300 °C'de gerçekleşen hidrotermal işlemin daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen hidrotermal işlemlere kıyasla daha etkili olduğu gözlemlenmiştir [99, 68]. Wei ve Wang (2017), kütlece 1:3 oranında yarı-kok ve linyit karışımının 150-320 °C, 30 dk proses şartlarında gerçekleştirdikleri hidrotermal işlemin, karışımın ısı değerini %6,7 ve %12 oranında arttırdığını gözlemlemişlerdir [63].

4.3 Şırnak Kömürüne Yapılan Hidrotermal Ön İşlemin Optimum Şartlarının Belirlenmesi

Ham haldeki Şırnak kömürünün ısı değeri 3625 cal/g'dır. Çizelge 4.3 Şırnak kömürüne uygulanan ön işlemin şartları ve bu şartlarda yapılan hidrotermal işlemlerden sonra Şırnak kömüründeki ısı değeri artışını göstermektedir.

Çizelge 4.3 Şırnak Kömürüne Uygulanan Hidrotermal Ön İşlem Sonrası Yüzde Isıl Değer Artış Oranları

	Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	Isıl Değer Artış (%)
ŞH-1	30	200	-0,6
ŞH-2	30	220	2,6
ŞH-3	30	230	0,5
ŞH-4	60	200	1,2
ŞH-5	60	220	6,5
ŞH-6	60	230	3,7
ŞH-7	90	200	8,6
ŞH-8	90	220	5,1
ŞH-9	90	230	2,02

Ön işlem gördükten sonra Şırnak kömürünün ısı değeri %0,5 (30 dk, 220°C) ve %8,6 (90 dk, 200°C) arasında artmıştır. Çizelge 4.3'e göre Şırnak kömürünün ısı değerini en fazla arttıran proses koşulları, alıkonma süresinin 90 dk ve ön işlem sıcaklığının 200 °C olduğu şartlardır. Bu şartlarda yapılan ön işlem sonrası Şırnak kömürünün ısı değeri 3965 cal/g'a çıkmıştır. Hidrotermal işlem boyunca Şırnak kömürünün reaksiyon sıcaklığı ile ters orantılı olduğu; alıkonma süresinin ise etken parametre olduğu faktöriyel tasarım sonuçlarına göre belirlenmiştir. Zheng vd. (2018), yaptıkları çalışmada 60 dakikanın üzerindeki hidrotermal işlem sürelerinin kömürün elementel bileşimini etkilemediğini gözlemlemişlerdir. Yine aynı çalışmada sıcaklığın 300 °C'nin üzerinde çıktıkça hidrotermal işlem veriminin azaldığı görülmüştür. Yapılan çalışmalar gösteriyor ki hidrotermal işlemde kullanılan kömürün türü de süreci ve sonucu etkileyen oldukça önemli bir parametredir [106]. Wei ve Wang (2017), Çin bölgesine ait düşük kaliteli linyit ve yarı-kok örneklerinin

farklı şartlar altında hidrotermal işleminden (30 dk, 150-320 °C) nasıl etkilendiğini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan yarı-kok, linyitten %42 daha yüksek ısıl değere sahip olduğunu belirtmişlerdir. 150 °C ve 30 dk proses şartlarında gerçekleştirilen hidrotermal işlemin linyitin ve yarı-kokun ısıl değerini etkilemediğini belirtmişlerdir. Yine aynı çalışmada 300 °C ve 30 dk'da gerçekleştirilen deneylerin sonucunda ise linyitin ısıl değerini %14,5 arttırdığını; linyitten daha yüksek ısıl değere sahip yarı-kokun ısıl değerini ise %0,9 oranında azalttığını belirtmişlerdir. Yürütülen hidrotermal işlem deneylerinin artan reaksiyon sıcaklığından (300 °C'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıkları) etkilenmediğini gözlemlemişlerdir [63].

4.4 Trakya Kömürüne Yapılan Hidrotermal Ön İşlemin Optimum Şartlarının Belirlenmesi

Ham haldeki Trakya kömürünün ısıl değeri 4704 cal/g'dır. Trakya kömürüne uygulanan hidrotermal ön işlemin optimum şartların belirlenmesi için şartlar (zaman ve sıcaklık) ve ön işlem uygulandıktan sonra kömürün ısıl değerindeki artışlar Çizelge 4.4'te görülmektedir.

Çizelge 4.4 Trakya Kömürüne Uygulanan Hidrotermal Ön İşlem Sonrası Yüzde Isıl Değer Artış Oranları

	Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	Isıl Değer Artış (%)
TH-1	30	200	7,8
TH-2	30	220	9,6
TH-3	30	230	8,4
TH-4	60	200	13,5
TH-5	60	220	8,0
TH-6	60	230	7,7
TH-7	90	200	10,2
TH-8	90	220	8,9
TH-9	90	230	18,4

Farklı şartlarda yapılan hidrotermal ön işlem sonrası Trakya kömüründe ısıl değer artışı %7,8 (30dk, 200°C) ile %18,4 (90dk, 230°C) arasında olmuştur. Çizelge 4.6'ya

göre, 230 °C'de 90 dk süreyle Trakya kömürüne yapılan hidrotermal ön işlem, kömürdeki en yüksek ısıl değer artışına neden olmuştur. Bu şartlarda yapılan ön işlem sonrası Trakya kömürünün ısıl değeri 5570 cal/g'dır. Trakya kömürünün hidrotermal işleminde alıkonma süresinin, reaksiyon sıcaklığından daha etken bir proses şartı olduğu faktöriyel tasarım sonuçlarına göre belirlenmiştir. Mo vd. (2021), yüksek oranda nem içeren düşük kaliteli linyitin farklı reaksiyon sıcaklıkları (230, 270, 300 ve 330 °C) ve 30 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen hidrotermal susuzlaştırmanın kömürün yakıt özelliklerini nasıl etkilediğini incelemişlerdir. Elde edilen deneysel bulgulara göre; artan sıcaklıkla beraber işlem görmüş kömürün yakıt özellikleri de iyileşmiş ve ısıl değerin ise %17,2-%21,6 aralığında arttığını belirtmişlerdir [123]. Literatürde farklı hammadde kaynakları kullanılarak ve farklı proses şartlarının hidrotermal işlemi nasıl etkilediği ile ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Çizelge 2.1'de farklı hammadde kaynakları ve farklı proses şartlarına ait çalışmalar verilmiştir.

Tez kapsamında incelenen Soma, Şırnak ve Trakya kömürlerinin hidrotermal şartlar altında birbirlerinden farklı sonuçlar verdiği görülmektedir. Hidrotermal işlem boyunca alıkonma süresi Şırnak ve Trakya kömürü için etken parametre iken; reaksiyon sıcaklığı ise Soma kömürü için etken parametredir. Farklı reaksiyon şartlarında gerçekleştirilen hidrotermal işlemin diğer kömürlere kıyasla Trakya kömürünün ısıl değerini daha yüksek oranlarda arttırdığı görülmektedir. Birlikte gerçekleştirilecek hidrotermal karbonizasyon işlemi için kavak odunu talaşı ile Trakya kömürünün karıştırılması optimum reaksiyon şartlarının aynı olması (90 dk, 230 °C) nedeniyle daha uygundur. Her iki örnek için de hidrotermal işlem boyunca zaman daha etken bir parametreyken; artan reaksiyon sıcaklığı ve alıkonma süresinin ısıl değeri de önemli oranda arttırdığı deneysel bulgularla desteklenmektedir.

4.5 Kavak Odunu Talaşı (KT) ve Kavak Odunu Talaşı Hidrokoku (HKT)

Kavak odunu talaşı (KT) ve onun hidrokokuna (HKT; 90 dk, 230 °C) ait yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.5'te görülmektedir. Yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçlarına bakıldığında kavak odunu talaşının diğer lignoselülozik biyokütle kaynaklarında olduğu gibi yüksek oranda uçucu madde ve oksijen içerdiği görülmektedir. Hidrotermal karbonizasyon sonucunda kavak odunu talaşı ve hidrokokunun yaklaşık analiz sonuçları karşılaştırıldığında hidrokokun daha yüksek

sabit karbon içeriğine; daha düşük uçucu madde içeriği ve kül içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Lignoselülozik biyokütle farklı oranlarda hemiselüloz, selüloz, lignin, ekstraktif madde ve külden oluşur [20]. Bu heterojen yapıyı oluşturan her bir komponent hidrotermal şartlar altında farklı davranış gösterir. Isıl kararlılık açısından karşılaştırıldığında; hemiselüloz en düşük lignin ise en yüksek ısı kararlılığına sahiptir [22]. Hidrotermal şartlar altında hemiselülozun hidrolizi çok hızlı gerçekleşir. Hidrotermal şartlarda hemiselülozun parçalandığı, hidrokokların FTIR spektrumlarında da görülmektedir. Sahip olduğu ısı kararlılık nedeniyle 230°C’de selülozun bozunması gözlemlenmemiştir. Falco vd. (2011), yaptıkları çalışmada selülozun 230 °C’nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında ve 4 saatlik alıkonma süresi sonucunda bozunduğunu gözlemlemişlerdir [110]. Kavak odunu talaşının içeriğinde bulunan hemiselülozun hidrotermal şartlarda hidrolize uğraması göreceli olarak kavak hidrokokunun diğer hidrokoklara göre daha düşük uçucu madde içermesinin bir nedenidir. Kavak hidrokokunun uçucu madde içeriğindeki azalma oranı %8,31, hidrojen içeriğindeki azalma oranı da %5,42’dir.

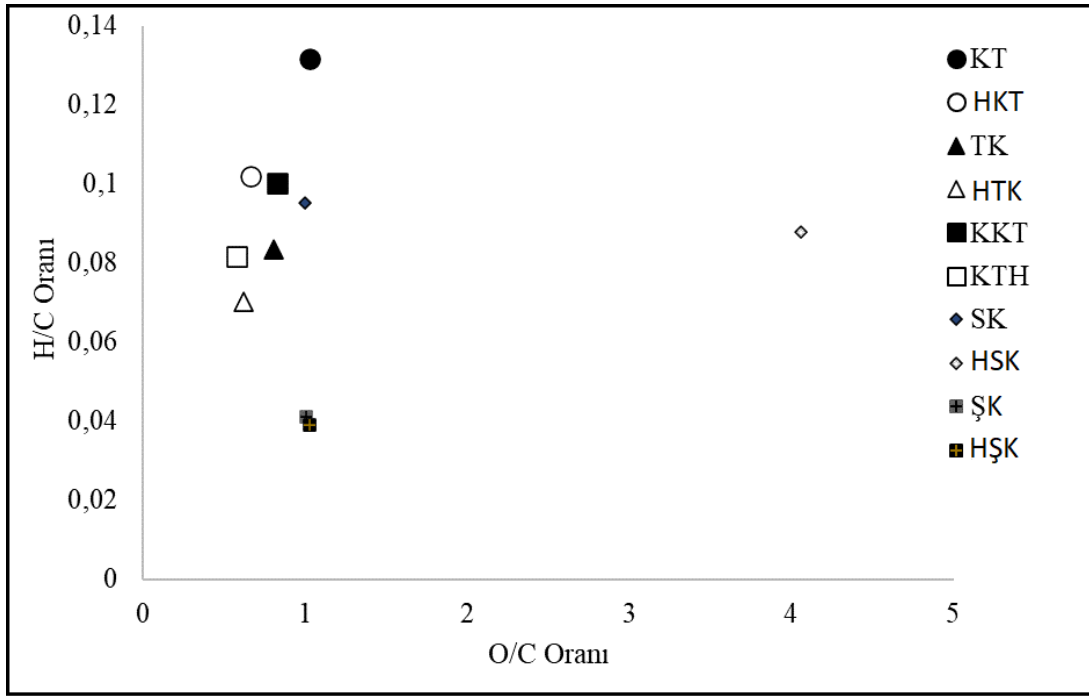
Çizelge 4.5 Kavak odunu talaşı ve kavak odunu talaşı hidrokokunun yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları

	Yaklaşık Analiz (% ağı., kb)				Elementel Analiz (% ağı., kb)			
	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon	C	H	N	S	O
KT	5,45	72,44	22,11	46,26	6,09	0,23	-	47,42
HKT	4,24	66,42	29,34	56,49	5,76	0,35	-	37,4

Hidrotermal ön işleme kavak hidrokokunun sabit karbon içeriği %32,7 artmıştır. Bu artış ısı değerinde de %22,7’lik artış sağlamıştır. Chen vd. (2018), tatlı patates posasının farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve alıkonma sürelerinde yaptıkları çalışmada hidrotermal karbonizasyon sonucunda karbon miktarında %10-31 arasında artış; hidrojen ve oksijen miktarında sırasıyla %5 ve %20 azalma gözlemlemişlerdir. Karbon, hidrojen ve oksijen içeriğindeki bu değişiklik hidrokokun ısı değerinin de değişmesinin nedenidir. Isıl değer ve karbon miktarının artışı yakıt kalitesini de arttırmaktadır [124]. Reza vd. (2016), çalılık ve tavşan çalısının farklı hidrotermal

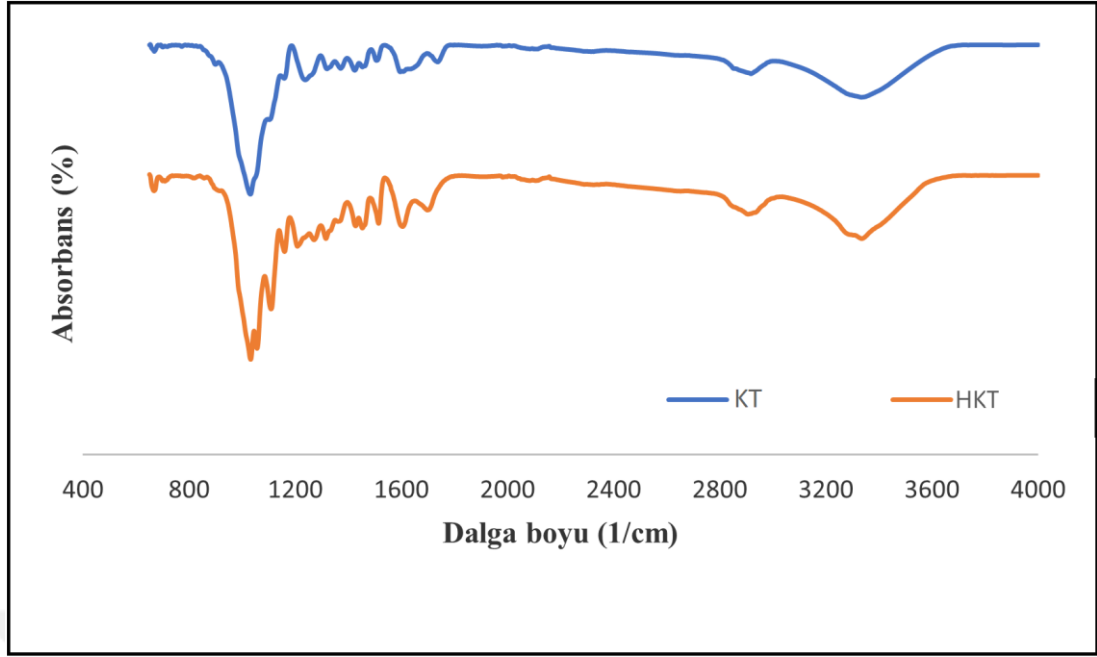
şartlar altında uçucu madde içeriğinin %11-13 arasında; kül içeriğinin de %4-18 arasında azaldığını belirtmişlerdir. Yine aynı çalışmada hidrotermal karbonizasyon sonrasında hidrokokların karbon içeriğinin %19-25 arasında arttığını belirtmişlerdir [122].

Van Krevelen diyagramı ile farklı yakıtlardaki hidrokarbonların oranları görülebilmektedir. Diyagramın düşey ekseninde H/C oranı ve yatay ekseninde O/C oranı verilmektedir. Bu diyagramda oksijen ve hidrojen atomlarının miktarları karbon atomunun bir fonksiyonu olarak kabul edilir. Bu nedenle, Van Krevelen diyagramı organik ürünlerin bileşim farklılıklarını incelemek için kullanılır [125, 126]. Hidrotermal işlem süresince üç temel reaksiyon meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar, ilki dehidrasyon reaksiyonu (H/C ve O/C noktası sol-alt bölgeye hareket eder), dekarboksilasyon reaksiyonu (H/C ve O/C noktası sol-üst bölgeye hareket eder) ve demetanizasyon reaksiyonu (H/C ve O/C noktası sağ-alt bölgeye hareket eder) Van Krevelen diyagramındaki değişimlerden görülebilmektedir [127]. Hidrotermal karbonizasyon sonrasında beklendiği gibi hidrokokun O/C ve H/C oranlarında sırasıyla %35 ve %15 azalma görülmüştür. Şekil 4.1'e bakıldığında HKT'nin KT'ye göre sol-alt bölgede konumlandığı ve burada dehidrasyon reaksiyonunun meydana geldiği görülmektedir. Wiedner vd. (2013) kavak odunu talaşı, zeytin atıkları ve buğday samanı ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında hidrotermal karbonizasyonun biyokütlenin yapısını nasıl değiştirdiğini incelemişlerdir. Yine aynı çalışmada elementel analiz sonuçları incelendiğinde kavak odunu talaşının hidrokokunun hammadde ile kıyaslandığında H/C ve O/C oranlarının sırasıyla %29 ve %56 azaldığını belirtmişlerdir [80].



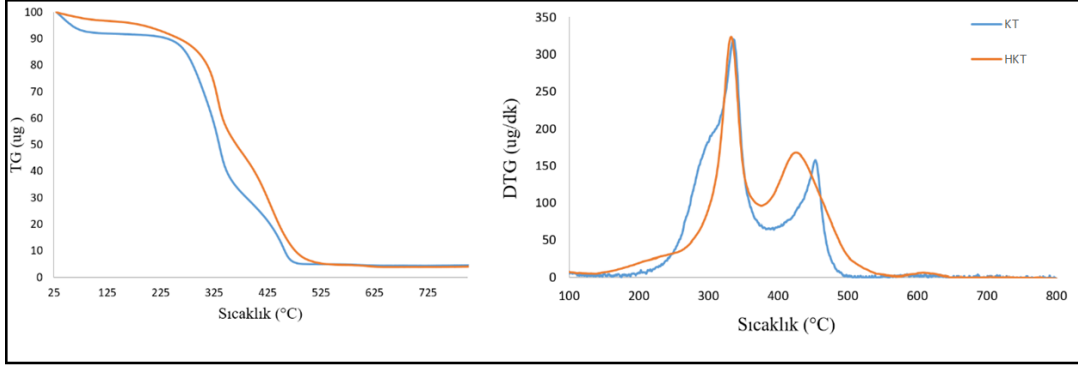
Şekil 4.1 Tüm örneklere ait Van Krevelen diyagramı

HTC işlemi, KT'nin fonksiyonel gruplarında değişikliğe neden olur. Fonksiyonel gruplardaki değişiklikleri tespit etmek için KT ve HKT numunelerine FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 4.2'de KT ve HKT'nin karşılaştırmalı FTIR spektrumları görülmektedir. Kavak odunu talaşı ve hidrokokunun içerdiği hidroksil gruplarının (O-H) varlığı $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda görülmektedir [93]. Dehidrasyon sürecine bağlı olarak O-H bağlarının titreşim şiddeti hidrokoka daha az görülmektedir. Aynı şekilde alifatik grupların (C-H) varlığı her iki spektrumda da 2900 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir [128]. Hemiselülozun içerdiği karboksilik asit grupları ve aromatik (C-H) gruplar sırasıyla 1732 cm^{-1} ve 895 cm^{-1} dalga boylarında kavak odunu talaşının spektrumuna bakıldığında görülürken; hidrokok spektrumunda aynı dalga boylarında herhangi bir titreşim görülmemektedir. Bunun temel nedeni hidrotermal karbonizasyon süresince hemiselülozun bozunmasıdır. Hidrokoka ait FTIR spektrumuna bakıldığında; C=O gruplarının varlığı 1694 cm^{-1} dalga boyunda, ligninin varlığından kaynaklanan aromatik grupların varlığı ise 1602 cm^{-1} [129], lignine ait guasil grubunun varlığı 1266 cm^{-1} [130] dalga boyunda yoğun bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.2 Kavak odunu talaşı ve kavak odunu talaşı hidrokokuna ait FTIR spektrumu

Hidrotermal karbonizasyon nedeniyle KT'nin uçucu madde içeriği azaldığı için yanma profilinde değişiklik olması beklenir. Bu nedenle KT'nin ve HKT'nin yanma profilleri Şekil 4.3'te karşılaştırılmıştır. Biyokütlenin yanma süreci nemin uzaklaştırılması ile başlar, uçucuların uzaklaştırılması ve yanması ile devam eder; son olarak da kokun oksidasyonu ile sonlanır. Şekil 4.3'te verilen yanma profili (DTG) incelendiğinde ilk olarak 100 °C'nin altındaki sıcaklıkta nemin uzaklaştığı, 260-359 °C sıcaklık aralığında meydana gelen uçucuların yandığı ve son olarak da 419-477 °C sıcaklık aralığında da kokun yandığı görülmektedir. Kavak odunu talaşı ile hidrokokun yanmasındaki en önemli farklılık; hidrokokun tutuşma sıcaklığının ötelenmiş olmasıdır. Bunun temel nedeni hidrotermal karbonizasyon nedeniyle uçucuların azalmış olmasıdır. Uçucu madde miktarının azalmasıyla birlikte uçucu maddelerin oluşumu ve yanması 298°C'den 355°C'ye ötelenmiştir. Aynı şekilde kokun yanma sıcaklık aralığı da 389 °C ile 497 °C bandına ötelenmiştir. Maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklığın ise 333 °C olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.3 Kavak odunu talaşı ve kavak odunu talaşı hidrokokuna ait TG ve DTG eğrisi

Yakıtın yanma profilinin incelenmesi için tutuşma sıcaklığı, tükenme sıcaklığı ve maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık değerleri hesaplanmalıdır. Yanma profilini oluşturan bu sıcaklık değerleri TGA eğrileri kullanılarak hesaplanmaktadır. Yakıtların reaktivitesinin ve yanabilirliğinin karşılaştırılması için belirtilen sıcaklık değerleri önemlidir [131]. Tutuşma sıcaklıkları ve tükenme sıcaklıkları belirlenirken kesişim metodu kullanılmıştır.

Çizelge 4.6’da kavak odunu talaşı ve hidrokokuna ait tüm sıcaklık değerleri görülmektedir. Çizelgede bulunan T_i , T_b ve T_{maks} değerleri sırasıyla tutuşma sıcaklığı, tükenme sıcaklığı ve maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıkları ifade etmektedir. Tutuşma sıcaklığı; uçucu madde içeriğine ve bu maddelerin hangi sıcaklıkta yapıyı terk ettiğine bağlıdır.

Çizelge 4.6 Kavak odunu talaşı ve kavak odunu talaşı hidrokokunun yanma karakteristikleri

	KT	HKT
T_i (°C)	277	298
T_b (°C)	476,7	497
T_{maks} (°C)	335,4	332,8

Hidrotermal karbonizasyon süresince hemiselülozun bozunması uçucu madde miktarının önemli ölçüde azalmasına neden olduğu için kavak hidrokokunun tutuşma sıcaklığının ötelenmesine neden olmuştur. Tutuşma sıcaklığının yükselmesi kendiliğinden tutuşma riskini azalttığı için de önemlidir. Kavak odunu talaşı ve hidrokoku karşılaştırıldığında tükenme sıcaklığının hidrotermal karbonizasyon

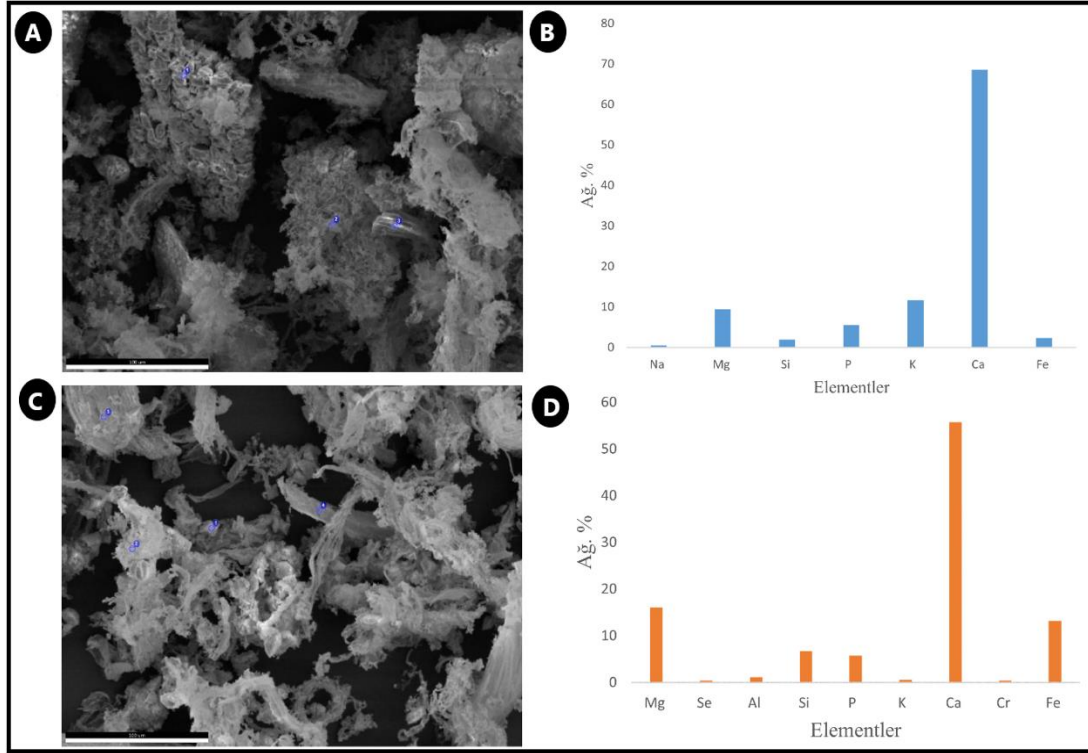
sonrasında arttığı görülmektedir. Lu vd. (2021) lignoselülozik biyokütle (lignin, selüloz ve xylan) kaynakları ile yaptıkları çalışma sonucunda 220 °C'deki hidrotermal karbonizasyon sonrasında elde edilen selüloz ve lignin hidrokoklarının tükenme sıcaklıklarının sırasıyla 28 °C ve 75 °C ötelendiğini belirtmişlerdir [132].

Hidrotermal karbonizasyon sırasında biyokütlenin yapısındaki inorganiklerin çözünmesi de söz konusu olduğundan KT ve HKT'nin kül içeriği karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.7 KT ve HKT'nin küllerine yapılan EDS analizini göstermektedir.

Çizelge 4.7 Kavak odunu talaşı ve kavak odunu hidrokokuna ait EDS analizi sonuçları

(% ağı.)	KT	HKT
Na	0,5	-
Mg	9,4	16,1
Se	-	0,4
Al	-	1,2
Si	1,9	6,7
P	5,5	5,8
K	11,7	0,6
Ca	68,6	55,7
Cr	-	0,43
Fe	2,4	13,2

Kavak talaşının yapısındaki inorganiklerin bir kısmının HTC süresince çözündüğü, bir kısmının yapıda kalarak zenginleştiği görülmüştür. Şekil 4.4'te de görülebileceği gibi alınan örneklerde, yakıtta Mg, Si ve Fe zenginleşirken, potasyum ve kalsiyumun bir miktarı çözülmüştür. Petrovic vd. (2016), 180, 200 ve 220 °C sıcaklıklarında gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda artan sıcaklıkla birlikte inorganiklerin hidrokokun gözenekleri içerisine yeniden emildiğini bundan dolayı Mg, Fe ve P konsantrasyonlarının artış gösterdiğini belirtmişlerdir [54]. Buna karşılık, Reza vd. (2013), lignoselülozik biyokütle kaynakları ile 230 °C'de yaptıkları HTC işleminin yapıda bulunan Ca, S, Mg ve K gibi inorganiklerin %90 çözündüğünü belirtmişlerdir [133].



Şekil 4.4 Kavak odunu talaşı (A) ve kavak odunu hidrokokunun (C) SEM görüntüleri ve EDS grafikleri

4.6 Soma Kömürü (SK) ve Hidrotermal Ön İşlem Görmüş Soma Kömürü (HSK)

Biyokütleden farklı olarak, kömüre yapılan hidrotermal ön işlem genellikle kömürü susuzlaştırmak için tercih edilir. Daha önceden de belirtildiği gibi hidrotermal işlem, üç temel reaksiyonu içerir: dehidrasyon, dekarboksilasyon ve metansızlaştırmadır [134]. Susuzlaştırma işleminde kömürleşme derecesi düşük olan kömürün gözenek yapısı ve meydana gelen değişimler oldukça önemlidir. Gözenek yapısındaki bu değişiklik kütle transferini ve kimyasal reaksiyon mekanizmalarını etkiler [64]. Kömür yüzeyinin kimyasal yapısındaki değişimin ağırlıklı olarak yapısında oksijen içeren karboksil, hidroksil ve karbonil gruplarının oluşumu veya bu grup bağlarının parçalanması olduğu bilinmektedir. Oksijen içeren bu polar grupların yapıdaki azalması kömürün oksijen içeriğinin ve nem tutma kapasitesinin azalmasına dolaylı olarak da kömürün kendiliğinden tutuşması riskinin azalmasına neden olur [135]. Kömürleşme derecesi düşük olan kömürlerin içerdiği oksijen bağlarının ısı ile kopması bu tür kömürlerin hidrofobikliğini artırır [136]. Yapıda bulunan fenolik grupların bağları 150°C’de ayrılmaya başlar ve 200 °C’nin üzerinde bu ayrılma daha

önemli bir hale gelir. Yapıdaki alkol grupları 200 °C'nin üzerinde ayrışmaya başlar. Fenolik ve alkol gruplarının ayrışmasının en önemli ürünü sudur [137]. Tahmasebi vd. (2012), karboksil (-COOH) ve karbonil (C=O) gruplarının absorpsiyonunun artan susuzlaştırma sıcaklığı ile azaldığı gözlemlenmiştir [138].

Çizelge 4.8'de Soma kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Soma kömürünün (HSK; 90 dk, 220 °C) yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları görülmektedir.

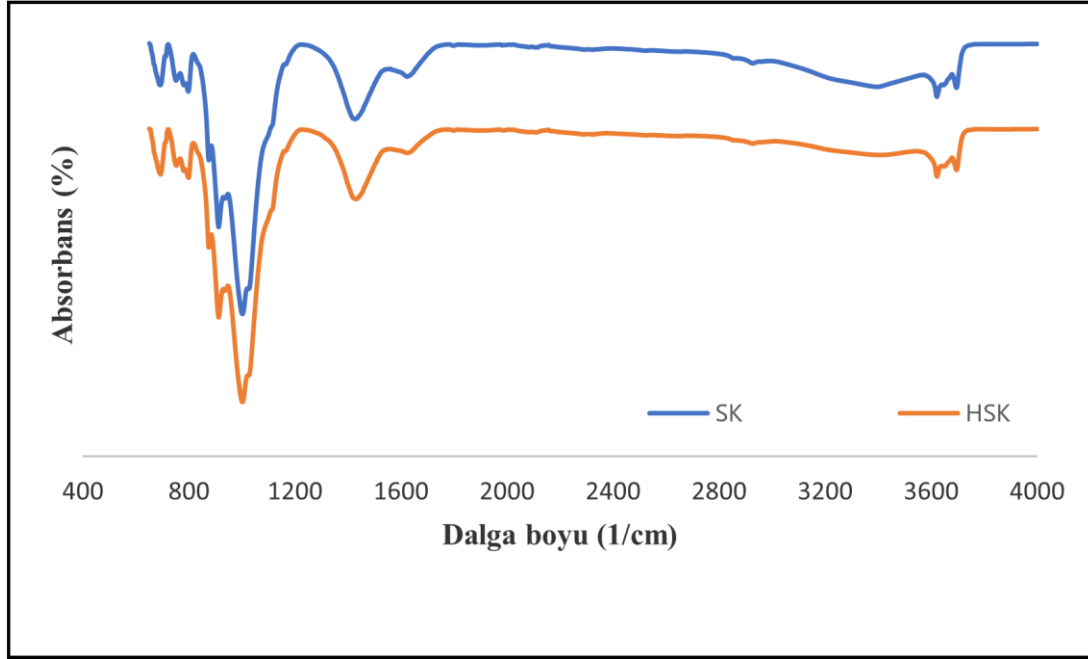
Çizelge 4.8 Soma kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Soma kömürünün yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları

	Yaklaşık Analiz (% ağırlık, kb)			Elementel Analiz (% ağırlık, kb)				
	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon	C	H	N	S	O
SK	66,88	19,76	13,36	17,01	1,61	0,33	0,28	80,77
HSK	64,3	19,18	16,52	19,31	1,59	0,47	0,21	78,36

Soma kömürü yüksek kül içeriği ve oldukça düşük ısı değeri nedeniyle düşük kaliteli linyit sınıfına girmektedir. Hidrotermal işlem sonrasında soma kömürü hidrokokunun sabit karbon içeriğinin az da olsa arttığı görülmektedir. Soma kömürü ile karşılaştırıldığında HSK'nın %2,94 daha az uçucu madde ve %3,86 daha az da kül içerdiği görülmektedir. Ayrıca HSK'nın %12,2 daha fazla karbon içerdiği görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında; HSK'nın H/C ve O/C oranlarının sırasıyla %13,21 ve %14,62 azaldığı Çizelge 4.8'de görülmektedir. Şekil 4.1'de bulunan Van Krevelen diyagramı incelendiğinde HSK'nın SK'ya göre sağ-alt bölgeye konumlandığı görülmektedir. Bu konumlanma demetanizasyon reaksiyonunun bir sonucudur.

Hidrotermal işlem nedeniyle Soma kömürünün fonksiyonel gruplarında meydana gelen değişimleri incelemek için FTIR spektrumları incelenmiştir. Karşılaştırmalı spektrumlar Şekil 4.5'te verilmiştir. SK ve HSK'nın spektrumları karşılaştırıldığında aralarında büyük bir farklılık görülmemektedir. Benzer şekilde, Nonaka vd. (2011), düşük kaliteli Beluga kömürü ile 12 MPa basınç altında 30 dakika, 300 °C şartlarında yaptıkları çalışmada hidrotermal işlemin kömürün yapısında bulunan ana hatlarında değişikliğe yol açmadığını gözlemlemiştir [82]. Şekil 4.3'e bakıldığında, her iki

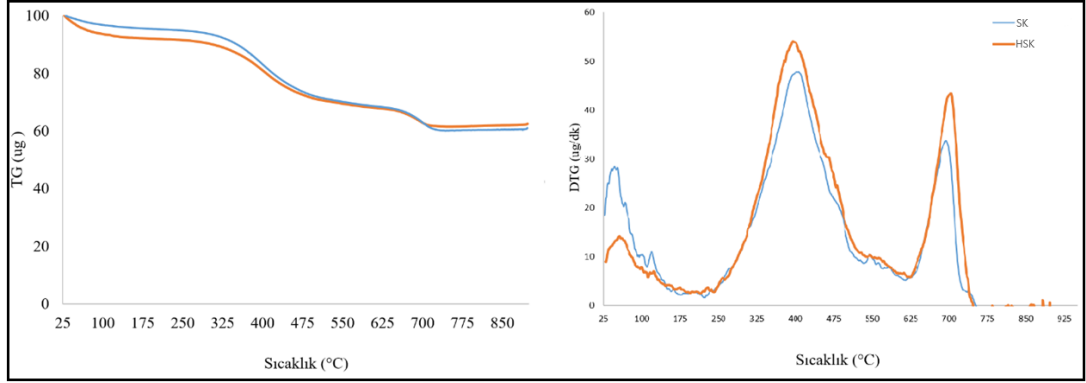
örnek için de 3695 cm^{-1} ve 3621 cm^{-1} dalga boylarında kil minerallerini de barındıran hidroksil gruplarının gerilim titreşimleri görülmektedir. 3399 cm^{-1} dalga boyunda titreşim veren -OH grubu, Soma kömüründe görülürken, susuzlandırılmış olması nedeniyle HSK'nın FTIR spektrumunda hidroksil grubunun titreşimi çok belirgin değildir. Hem Soma kömürü hem de HSK'nın sahip olduğu karboksil gruplarının varlığı 1622 cm^{-1} dalga boyunda, C=C bağlarının varlığı 1428 cm^{-1} dalga boyunda ve Si-O-Si bağlarının varlığı 1000 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelen titreşimlerin yoğunluğundan anlaşılmaktadır [107].



Şekil 4.5 Soma kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Soma kömürünün ait FTIR spektrumu

Soma kömürü ve HSK'nın yanma profili Şekil 4.6'da görülmektedir. Kavak odunu ile Soma kömürü karşılaştırıldığında Soma kömürünün içerdiği uçucuların uzaklaştırılması ve yanması ardından da kokun oksidasyonu için daha yüksek sıcaklıklar gereklidir. Soma kömürünün yanması için $350-719\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi bir geniş sıcaklık aralığının gerektiği Şekil 4.6'da görülmektedir. Uçucuların uzaklaştırılması, uçucuların yanması ve kokun oksidasyonu aşamalarının tümünün $350-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasında gerçekleştiği görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında meydana gelen kütle kaybı yaklaşık %22'dir. Soma kömürü ve HSK'nın yanma davranımları arasında benzerlikler görülmektedir. HSK'nın yanma sürecinin daha geniş bir sıcaklık aralığında ($326-729^{\circ}\text{C}$) olduğu Şekil 4.6'da görülmektedir. Soma kömürü ve HSK'nın yanma sürecinde maksimumu kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık

sırasıyla 407 °C ve 394 °C'dir. Kömürün yapısında bulunan kaolit ve kalsit gibi minerallerin 625 °C-775°C sıcaklık aralığında ayrışması kömürün yapısında ciddi oranda kütle kaybına neden olmuştur. Meydana gelen kütle kayıp oranları Soma kömürü ve hidrokokü için sırasıyla %8,7 ve %10,3'tür.



Şekil 4.6 Soma kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Soma kömürünün TG-DTG eğrisi

Çizelge 4.9’da Soma kömürü ve HSK’nın yanma karakteristikleri bulunmaktadır. Hidrotermal ön işlemin kömürün tutuşma sıcaklığını çok değiştirmedığı, HSK’nın nispeten daha düşük tutuşma sıcaklığına sahip olduğu söylenebilir. Benzer şekilde, Mo vd. (2021) düşük sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri hidrotermal ön işlemin tutuşma sıcaklığını ve maksimum kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklığını sırasıyla 0,4 °C - 15,9 °C ve 2,2 °C-19 °C aralığında öne çektiğini belirtmişlerdir [123].

Çizelge 4.9 Soma kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Soma kömürünün yanma karakteristikleri

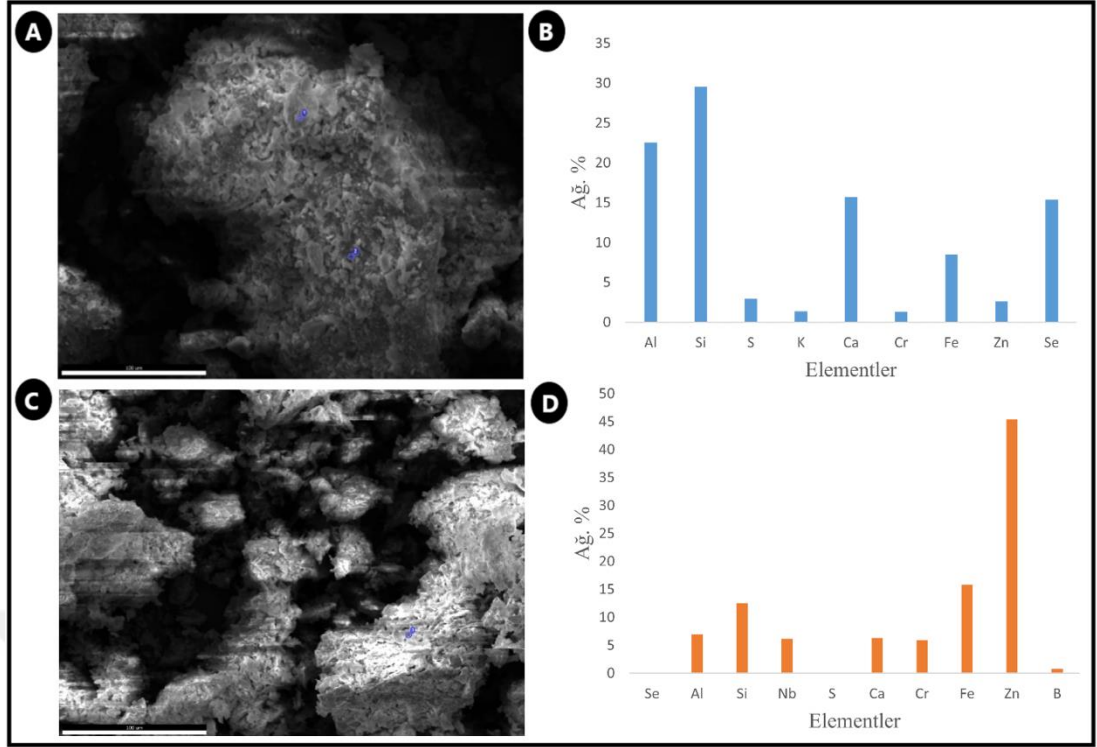
	SK	HSK
T_i (°C)	333	326,5
T_b (°C)	718,7	728,6
T_{maks} (°C)	407	393,5

Hidrotermal ön işlemin kömürün inorganik madde içeriğini de değiştirdiğini EDS analizlerine bakarak söylemek mümkündür. Bazı elementlerin hidrotermal işlem sırasında çözündüğü, bazı elementlerin yakıt içinde zenginleştiği (ağırlık yüzdelерinin arttığı) görülmüştür. Soma kömürünün ve HSK’nın EDS analiz sonuçları Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10 Soma kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Soma kömürünün EDS analiz sonuçları

(% ağı.)	SK	HSK
Al	22,5	6,98
Si	29,5	12,56
S	2,97	0,01
K	1,37	-
Ca	15,72	6,29
Cr	1,32	5,94
Fe	8,52	15,83
Zn	2,62	45,41
B	-	0,83
Nb	-	6,14
Se	15,39	0,01

Hidrotermal ön işlem sırasında potasyumun çözündüğü; kalsiyumun ise %60 çözündüğü Şekil 4.7’de görülmektedir. Benzer şekilde, alüminyum ve silisyum da hidrotermal işlem sırasında bir miktar çözünmüştür. Yang vd. (2019), düşük kaliteli linyit kömürleri ile yaptıkları çalışmada hidrotermal ön işlemin külün içeriğindeki alkali grupların miktarının %67,4-%82,1 oranlarında azaldığını ve hidrotermal ön işlemin düşük kaliteli kömürlerin kalitesini arttırdığını belirtmişlerdir [107]. Kömürün yapısındaki inorganik ve organik bağlı alkali türlerinin, yüksek sıcaklık ve basınçla hidrotermal ön işlem sırasında ayrışmaya daha yatkın bir hale geldiği ve bu alkali türlerinin verimli bir şekilde uzaklaştırıldığı gözlemlenmiştir [140].



Şekil 4.7 Soma kömürü (A) ve hidrotermal ön işlem görmüş Soma kömürünün (C) SEM görüntüleri ve EDS grafikleri

4.7 Şırnak Kömürü (ŞK) ve Hidrotermal Ön İşlem Görmüş Şırnak Kömürü (HŞK)

Şırnak kömürü (ŞK) ve hidrotermal ön işlem görmüş Şırnak kömürünün (HŞK; 90 dk, 200 °C) karşılaştırmalı yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.11’de görülmektedir. Hidrotermal işlemin Soma kömürü ve Şırnak kömürü üzerine etkisi karşılaştırıldığında; HŞK’nın ısı değeri artışının (%6,5) hidrotermal ön işlem görmüş Soma kömürüne göre daha az olduğu görülmektedir.

Hidrotermal ön işlemin Şırnak kömürünün kül içeriğini %15 azalttığı; uçucu madde miktarını ise %25 arttırdığı Çizelge 4.11’de görülmektedir. Shanabieh vd. (2001), farklı reaksiyon sıcaklıkları (150-450 °C) ve alıkonma sürelerinde (5-60 dk) hidrotermal ön işlemin sonuçlarını tartışmışlardır. Termal bozunma sonucunda oksijen miktarı ve yapıda asidik formda bulunan uçucu maddelerin oluşumunu tetiklediği; bunun sonucu olarak da uçucu madde miktarının arttığını gözlemlemişlerdir. Aynı çalışmada, 300 °C’de uçucuların oluşumunun arttığı ve asetik asit uçucu madde içeriğini artırırken; propiyonik asitin ise uçucu madde içeriğini azalttığını belirtmişlerdir [141]. Liu vd. (2017), iki farklı düşük kaliteli

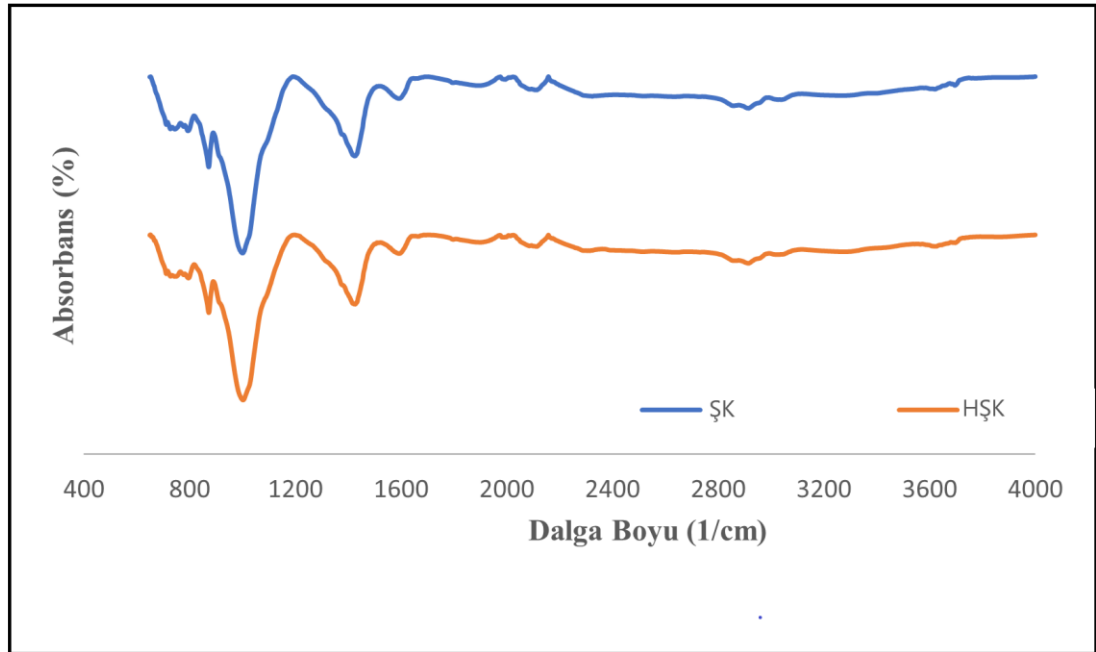
kömürün (Inner Mognolia ve Yunnan) ve evsel arıtma çamurunun hem ayrı ayrı hem de birlikte (kömür-evsel arıtma çamuru) hidrotermal ön işlem sonucunda gösterdikleri yakıt özelliklerini incelemişlerdir. Elde edilen deney sonuçlarına göre hidrotermal ön işlemin Yunnan ve Inner Mognolia kömürlerinin uçucu madde içeriğinin sırasıyla %11 ve %0,08 oranlarında arttırdığını gözlemlemişlerdir. Aynı çalışmada, belirli oranlarda (ağ. %0,5-0,9) karıştırılan kömür-evsel arıtma çamuru örneklerinin karışımdaki atık çamur fraksiyonunun ve sıcaklığın artması hidrotermal ön işlem sonrasında elde edilen katı yakıtın oksijen ve uçucu madde içeriğinin azaldığını gözlemlemişlerdir [86].

Çizelge 4.11 Şırnak kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Şırnak kömürünün yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları

	Yaklaşık Analiz (% ağ., kb)			Elementel Analiz (% ağ., kb)				
	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon	C	H	N	S	O
ŞK	46,7	12,8	40,5	44,95	1,85	0,97	6,94	45,29
HŞK	39,8	17,13	42,9	44,69	1,75	0,96	6,64	45,96

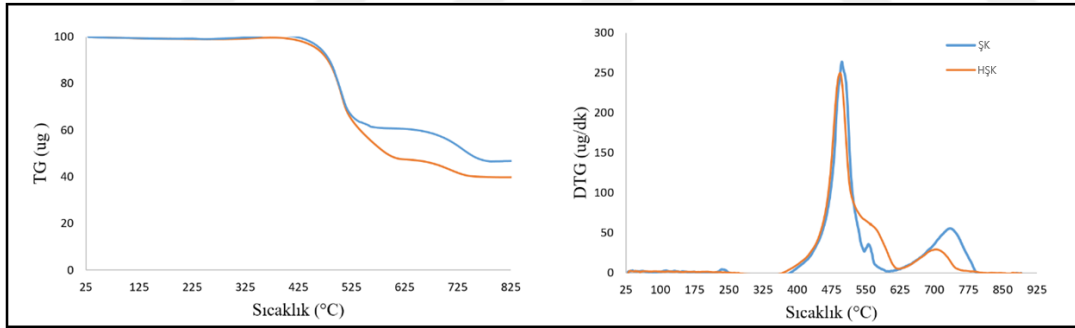
Danso-Boateng vd. (2015), atık su arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonunu farklı reaksiyon şartlarında (140-200 °C ve 15-240 dk) incelemişlerdir. Artan reaksiyon sıcaklığı, uçucu yağ asitlerinin konsantrasyonunu azaldığını gözlemlemişlerdir. Yine aynı çalışmada, 140 °C ve 240 dk reaksiyon şartlarında uçucu madde içeriğinin %10 arttığını, kül içeriğinin ise %17 azaldığını; 200 °C ve 240 dk reaksiyon şartlarında ise uçucu madde içeriğinin %19,3 azaldığını, kül içeriğinin ise %29 arttığını belirtmişlerdir. Hidrotermal karbonizasyonun aynı hammaddenin farklı reaksiyon şartlarında birbirinden oldukça farklı sonuçlar gösterdiği görülmektedir [142]. Hidrotermal işlem sonucunda HŞK'nın H/C oranının %4,86 azalma, O/C oranında ise %2,03 artış görülmüştür. Şekil 4.1'e bakıldığında HŞK ile ŞK arasında çok net bir fark görünmese de HŞK'nın ŞK'ya göre daha sağ-alt bölgeye konumlandığı görülmektedir. Bunun meydana gelmesi demetanizasyon reaksiyonlarının bir sonucudur.

Hidrotermal ön işlem nedeniyle Şırnak kömürünün yapısında meydana gelen değişiklikleri incelemek için Şekil 4.8’de bulunan FTIR spektrumları incelenmiştir. Şırnak kömürü ve HŞK’nın spektrumlarının birbirine benzer olduğu görülmektedir. Benzer şekilde Nonaka vd. (2011), düşük kaliteli Beluga kömürü yaptıkları çalışmada hidrotermal işlemin (30 dakika, 300 °C) kömürün yapısında bulunan ana hatlarında değişikliğe yol açmadığını gözlemlemişlerdir [82]. ŞK ve HŞK’nın yapısında bulunan -CH bağlarının titreşimi 3060 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir. Aynı şekilde her ki örnek için 2854 cm^{-1} dalga boyunda simetrik alifatik CH_3 bağının gerilim titreşimi görülmektedir. 1737 ve 1680 cm^{-1} dalga boylarında spektrumun boyun vermesi C=O bağlarıyla ilgilidir ve ilgili dalga boyları sırasıyla alifatik (asit, keton, aldehit) ve aromatik (karboksil ve karbonil) gruplarını temsil eder. 1604 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelen tepe noktalarının yoğunluğu ise kömürün aromatisasyon derecesine bağlı olarak aromatik grupları (C=C) ifade etmektedir. 1453 cm^{-1} dalga boyunun yakınında titreşim veren noktalar 3060 cm^{-1} dalga boyundaki titreşim noktalarına değişkenlik göstermektedir. 1027 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelen titreşim yoğunluğu fenolik (C-O-C) yapıların parçalanmasıyla ilgilidir. Aynı şekilde $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ noktalarındaki titreşimler aromatik grupların (C-H) bağlarından kaynaklanmaktadır [107].



Şekil 4.8 Şırnak kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Şırnak kömürüne ait FTIR spektrumu

Şırnak kömürü ve HŞK'nın yanma profili Şekil 4.9'da verilmiştir. Soma kömürü ile karşılaştırıldığında; Şırnak kömürünün uçucularının oluşması, uçucuların ve kokun oksidasyonu için gerekli sıcaklık aralığının (446 °C-783 °C) daha yüksek olduğu görülmektedir. Şırnak kömürü ve HŞK karşılaştırıldığında uçucuların oluşması, yanması ve char oksidasyonunun her iki örnek için de benzer sıcaklık aralığında (446 °C-563 °C) gerçekleştiği Şekil 4.8'de görülmektedir. Maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık ŞK ve HŞK için sırasıyla 721 °C ve 740 °C'dir. Şırnak kömürünün TG-DTG eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.8) içerdiği nem miktarının diğer örneklerle göre daha az olduğu görülmektedir. Soma kömürü ile karşılaştırıldığında, Şırnak kömürünün daha reaktif olduğu; tutuşma sıcaklığı ve maksimum kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklığın daha yüksek olmasından da anlaşılabılır. Guo vd. (2020), linyit ve bitümlü kömür ile gerçekleştirdikleri çalışmada kömürlerin yanma davranımındaki farklılıkları incelemişlerdir. Yine aynı çalışmada, kömürleşme derecesi yüksek olan bitümlü kömürün linyit kömürüne kıyasla daha yüksek sıcaklıkta tutuşmaya başladığını ve linyitin yanma davranımında belirgin bir tepe noktasının olmadığını ve yanmanın daha geniş bir sıcaklık aralığına yayıldığını belirtmişlerdir [143].



Şekil 4.9 Şırnak kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Şırnak kömürüne TG-DTG eğrisi

Çizelge 4.12'de ŞK ve HŞK'lara ait tutuşma sıcaklığı, tükenme sıcaklığı ve maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklıklar verilmiştir. Hidrotermal ön işlemin uygulanması sonrası kömürün tutuşma sıcaklığı yaklaşık 4 °C artmıştır. HŞK'nın tükenme sıcaklığının daha yüksek olduğu da görülmektedir. Benzer şekilde, Ullah vd. (2018), hidrotermal ön işlemin dört farklı düşük kaliteli Çin kömürüne etkisini farklı reaksiyon şartlarında (1 saat ve 200, 250 ve 300 °C) incelemişlerdir. Hidrotermal ön işlem görmüş kömürlerin tükenme sıcaklığının, ham kömürlere göre 6-22 °C aralığında ötelendiğini gözlemlemişlerdir [143].

Çizelge 4.12 Şırnak kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Şırnak kömürünün yanma karakteristikleri

	ŞK	HŞK
T_i (°C)	473,1	477
T_b (°C)	803,85	805,77
T_{maks} (°C)	721,4	740

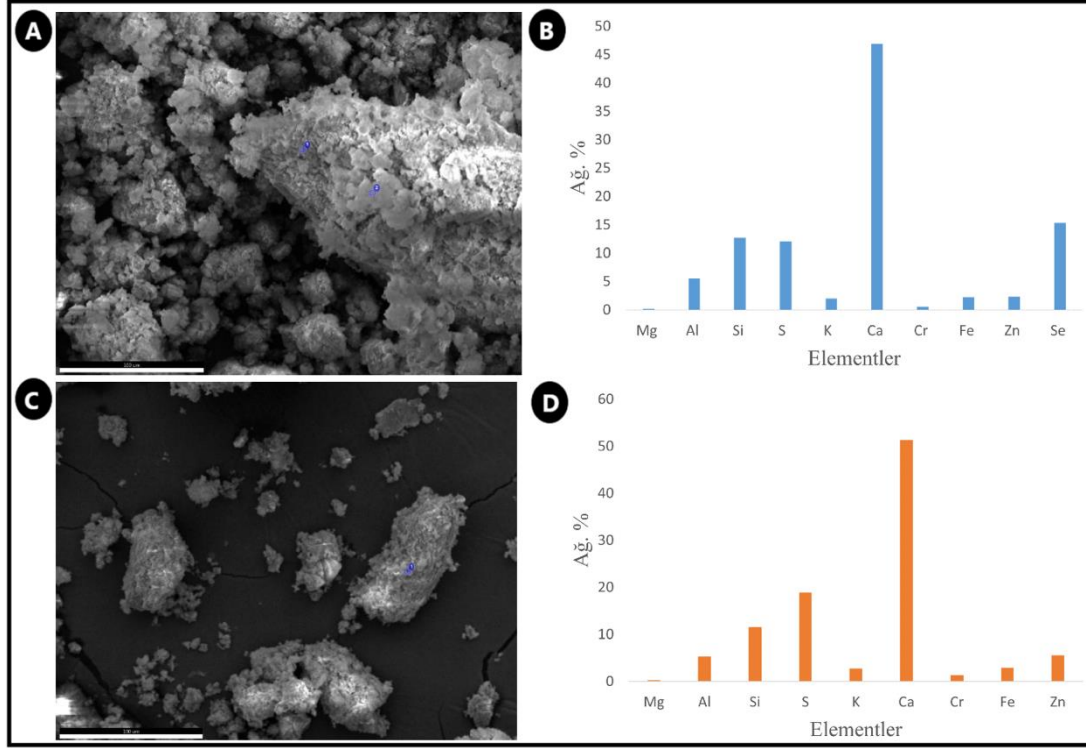
Hidrotermal ön işlem sırasında kömürün inorganik içeriğinde meydana gelen değişiklikleri incelemek için ŞK ve HŞK'nın EDS analizi sonuçları Şekil 4.10'da karşılaştırılmıştır. EDS analizi sonuçlarına göre, Şırnak kömürünün içerdiği mineraller ağırlıklı olarak Si, S, Ca ve Se iken; Al, Fe, K, Zn ve Cr ise daha az miktarlarda bulunmaktadır. Hidrotermal işlem sırasında silisyum oldukça az çözünmüştür. Bu çözünme Şırnak kömürünün içerdiği kuvars minerallerinin hidrotermal işlem ile çözünebildiğinin göstergesidir [144].

Çizelge 4.13 Şırnak kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Şırnak kömürüne ait EDS analiz sonuçları

(% ağı.)	ŞK	HŞK
Mg	0,21	0,25
Al	5,59	5,33
Si	12,74	11,59
S	12,08	18,92
K	2,02	2,73
Ca	46,93	51,35
Cr	0,53	1,31
Fe	2,26	2,94
Zn	2,32	5,58
Se	15,32	-

Soma kömürü ile karşılaştırıldığında Şırnak kömürünün kükürt (S) miktarının oldukça fazla olduğu ve hidrotermal ön işlemten sonra da %36 arttığı Çizelge 4.13'te görülmektedir. Timpe vd. (2001), hidrotermal ön işlemin kömürün yapısındaki organik kükürtlerin uzaklaştırılmasını incelemiştir. Dört farklı bitümlü kömür ile yaptıkları çalışmada, kükürdün giderilmesinin reaksiyon

sıcaklığından direkt olarak etkilendiğini belirtmişlerdir. Yüksek sıcaklıklarda (300-450 °C) kökürdün giderilmesinin daha kolay olduğunu; düşük sıcaklıklarda ise (250 °C) kömürün yapısındaki kökürdün giderilmediğini belirtmişlerdir [145].



Şekil 4.10 Şırnak kömürü (A) ve hidrotermal ön işlem görmüş Şırnak kömürünün (C) SEM görüntüleri ve EDS grafikleri

4.8 Trakya Kömürü (TK) ve Hidrotermal Ön İşlem Görmüş Trakya Kömürü (HTK)

TK ve HTK (90 dk, 230 °C)'ya ait yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.14'te görülmektedir. Hidrotermal ön işlem sonrası Trakya kömürünün ısı değeri %18,4 artış olduğu görülmektedir. Yaklaşık analiz sonuçlarına bakıldığında sabit karbon oranının ısı değeri artış oranı ile aynı olduğu (%18) olduğu görülmektedir. Hidrotermal ön işlem sonrası Trakya kömürünün kül içeriği %14,6 azalmış; uçucu madde içeriği %12,6 artmıştır. HTK'nın kül miktarının azalması hidrotermal şartlar altında kömürün yapısındaki inorganik maddelerin bir kısmının çözünmesiyle de açıklanabilir. Ullah vd. (2018), farklı linyit kömürleri ile yaptıkları çalışmada hidrotermal işlem sonrasında Huainan kömürünün kül içeriğinin %10 azaldığını; Shanxi kömürünün ısı değerinin %20 arttığını belirtmişlerdir [143]. Ul Saqib vd. (2019), yaptıkları çalışmada külün hidrotermal işlem süresince çoğunlukla

inaktif olduğunu bu nedenle de incelenen örneklerde reaksiyon sırasında inorganik elementlerin kolaylıkla sıvı faza geçtiğini belirtmişlerdir. Kömürün yapısındaki külün katı fazdan sıvı faza geçmesi temel olarak kömürün bozunması esnasında meydana gelen asidik ortamın bir sonucudur [146]. Uçucu madde/sabit karbon oranı yanma sürecinde tutuşmanın ne kadar hızlı ve kolay olacağını ifade etmektedir [143]. TK ve HTK'nın uçucu madde /sabit karbon oranları sırasıyla 0,53 ve 0,49'dur. Hidrotermal işlem sonrasında bu oranın azaldığı ve tutuşma sıcaklığının ötelendiği Şekil 4.9'da görülmektedir.

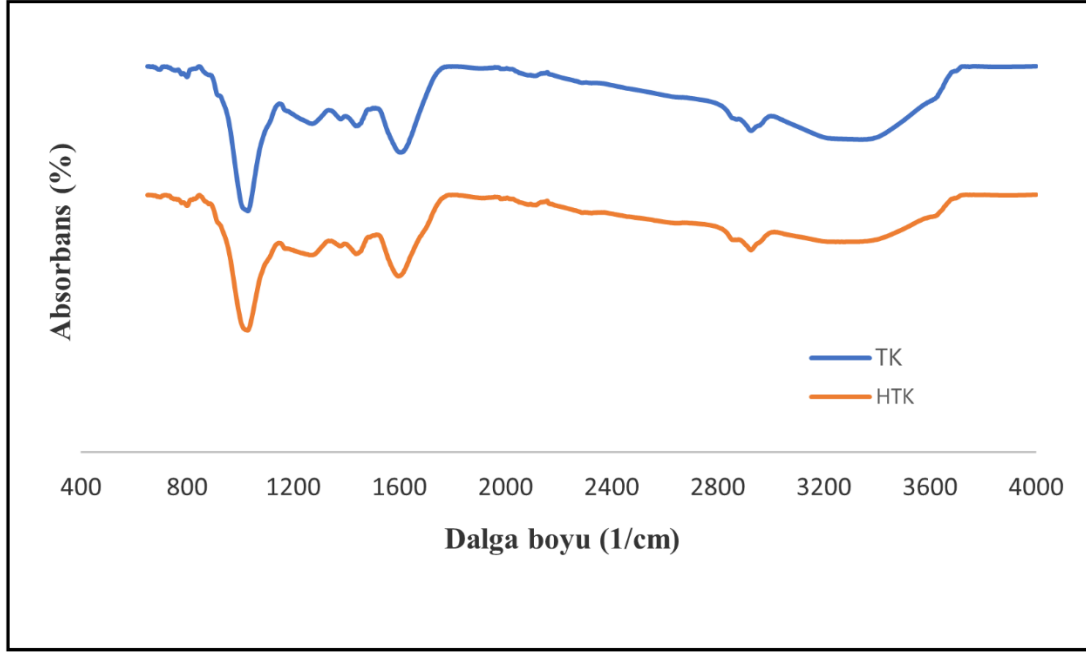
Çizelge 4.14 Trakya kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürünün yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları

	Yaklaşık Analiz (% ağırlık, kb)			Elementel Analiz (% ağırlık, kb)				
	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon	C	H	N	S	O
TK	20,5	22,2	41,6	52,17	4,36	1,32	0,16	41,99
HTK	17,5	25,4	51	58,08	4,08	1,53	0,19	36,12

Şekil 4.1'e bakıldığında HTK'nın Van Krevelen diyagramında ham haline göre daha sol-alttarafa konumlandığı görülmektedir. Dehidrasyon temel reaksiyondur. TK ve HTK'ya ait H/C oranları sırasıyla 0,083 ve 0,07 iken O/C oranları da sırasıyla 0,8 ve 0,62'dir. Çizelge 4.14'ten de görüldüğü gibi hidrotermal işlem sonrasında hidrojen içeriği %6,42 azalmış; karbon içeriği de %10,2 artmıştır.

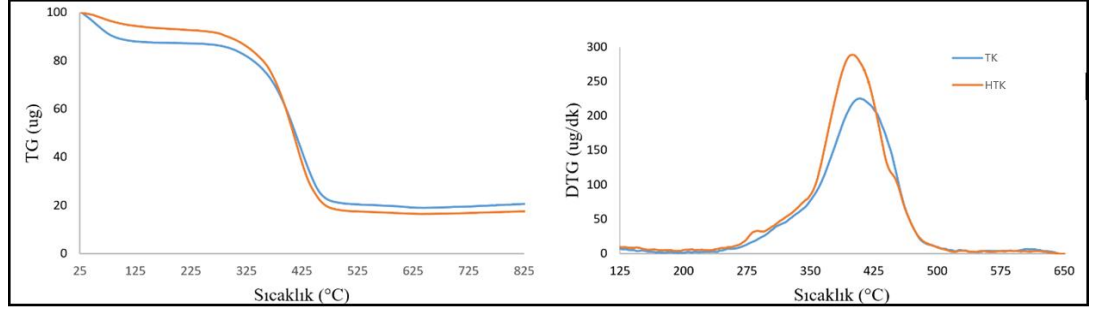
TK ve HTK'nın karşılaştırmalı FTIR spektrumları Şekil 4.11'de görülmektedir. Şekil 4.11'e bakıldığında zaman her iki örnek için de 3000-3600 cm^{-1} dalga boyunda hidroksil bağlarının gerilim titreşimi görülmektedir. TK ve HTK örnekleri karşılaştırıldığında her iki örnekte de 2800 cm^{-1} ve 1376 cm^{-1} dalga boylarında alifatik $-\text{CH}_x$ bağlarının gerilme titreşimleri görülmektedir. 1615 cm^{-1} dalga boyunda her iki örnekte de görülen gerilim titreşimi aromatik $\text{C}=\text{C}$ bağlarının absorpsiyonunun bir işaretidir. Şekil 4.11'den de görülebileceği gibi, hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürünün 3422 cm^{-1} pikin şiddeti ham kömür ile karşılaştırıldığında zayıflamış

olduğu görülmektedir. Ön işlem görmüş örneğin pikin titreşimindeki bu azalma hidrotermal işlem sırasında meydana gelen dehidrasyon ile ilgilidir [79].



Şekil 4.11 Trakya kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürüne ait FTIR spektrumu

Şekil 4.9’da TK ve HTK’nın yanma profili verilmiştir. Hidrotermal ön işlemin kömürün yanma özelliklerine etkisi düşük kaliteli kömürlerde daha belirgin gözlemlenebilir. Trakya kömürünün yanma profili ile Soma ve Şırnak kömürlerinin yanma profilleri karşılaştırıldığında; Trakya kömürünün yanmasının diğer kömürlerden farklı olarak tek kademe ve 262 °C-540 °C aralığında gerçekleştiği Şekil 4.12’de görülmektedir. Trakya kömürü gibi alt-bitümlü kömür sınıfına yakın orta dereceli kömürlerin uçucuların oksidasyonu için kok oluşumu önemlidir. Çünkü bu kömürler yüksek kömürlere kıyasla daha fazla alifatik grup içerirken; düşük dereceli kömürlere kıyasla daha fazla aromatik karbon içerir ve bu durum kokun oluşumunu destekler [147]. Trakya kömürü ve hidrokoku karşılaştırıldığında uçucuların oluşması ve oksidasyonunun her iki örnek için de benzer sıcaklık aralığında (280 °C-440 °C) gerçekleştiği Şekil 4.12’de görülmektedir. Her iki örneğin yanma davranımlarında benzerlikler olmasına rağmen; kokun oksidasyonu için gereken sıcaklık aralığı Trakya kömürü için 435 °C-570 °C iken; hidrokokuna ait kokun oksidasyonu için gerekli sıcaklık aralığının 440 °C-570 °C olduğu görülmektedir. Maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık Trakya kömürü ve hidrokoku için sırasıyla 431 °C ve 442 °C’dir.



Şekil 4.12 Trakya kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürüne ait DTG eğrisi

TK ve HTK'ya ait tutuşma sıcaklığı, tükenme sıcaklığı ve maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklık Çizelge 4.15'te verilmiştir. Tutuşma sıcaklığının yükselmesi temel olarak uçucu maddeler ile ilgilidir. Uçucu madde miktarındaki azalma veya uçucuların yapıda bulunduğu formların farklılaşması tutuşma sıcaklığını öteleyeceğinden kömürün kendiliğinden yanma eğilimini önleyebilir. Aynı zamanda, tutuşma sıcaklığının hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürü için artması kömürleşme derecesini arttırdığını ve yakıt özelliklerini iyileştirdiğini ifade eder [139].

Çizelge 4.15 Trakya kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürünün yanma karakteristikleri

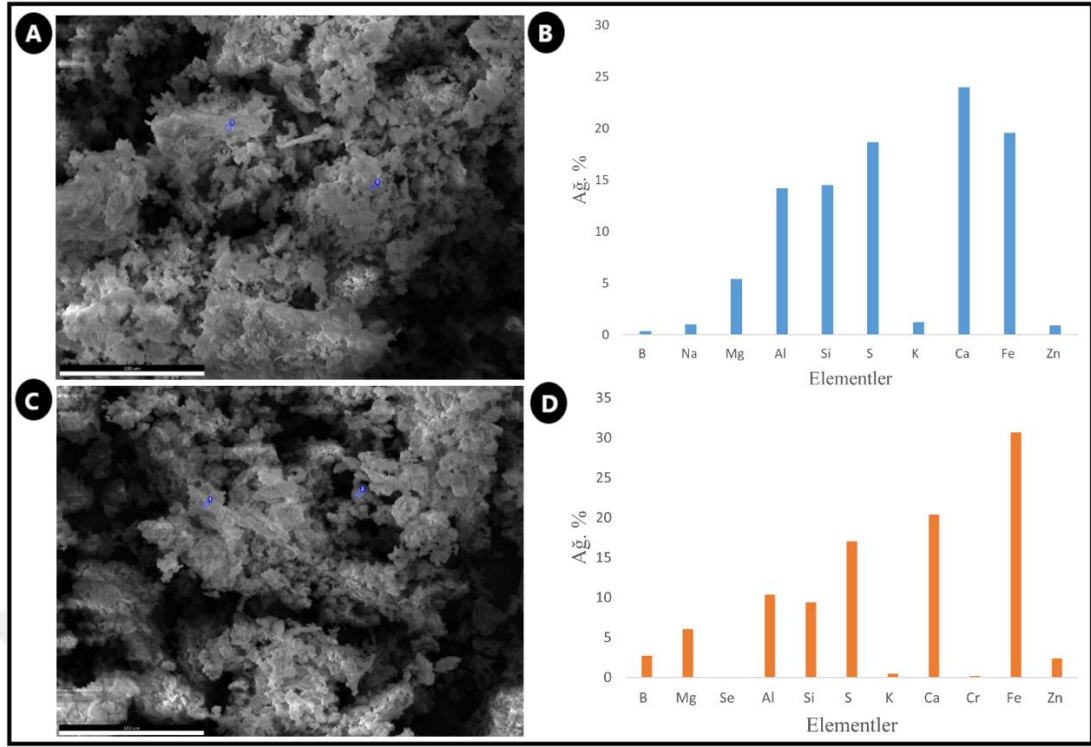
	TK	HTK
T_i (°C)	335	350
T_b (°C)	511	513
T_{maks} (°C)	431	442

Trakya kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürünün küllerinin yapısında meydana gelen değişiklikler karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16 Trakya kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürüne ait EDS analiz sonuçları

(% ağı.)	TK	HTK
Mg	5,43	6,05
Al	14,22	10,38
Si	14,49	9,44
S	18,67	17,05
K	1,25	0,52
Ca	23,9	20,44
Na	1,03	-
Fe	19,6	30,72
Zn	0,93	2,39
B	0,38	2,73

Hidrotermal ön işlem sırasında Trakya kömüründe bulunan sodyum tamamen çözünmüş; K, Ca, Al, Si ve S ise sırasıyla %58, %14,5, %27, %34,8 ve %8,7 azalmıştır. Murray ve Evans (1972), yaptıkları çalışmada 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kömürün yapısında bulunan K, Ca, Mg ve S elementlerinin çözündüğünü; buna karşılık Fe, Al ve Si'nun yapıda kalabileceğini belirtmişlerdir. Aynı çalışmada, Na, K, Ca ve Mg elementleri kömürde karboksilik asit tuzları olarak bulunabileceğini ve karboksilat gruplarının parçalanması sonucunda ilgili elementlerin suda katyonlar halinde görülebileceğini gözlemlemişlerdir [137]. Yapıdan çözünerek ayrılan bu elementler kütle miktarını azalttığı için hidrotermal ön işlem etkisiyle çözünmeyen elementlerin yapıdaki fraksiyonlarını arttırması beklenmektedir.



Şekil 4.13 Trakya kömürü (A) ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürüne (C) ait EDS görüntüleri ve SEM grafikleri

4.9 Karışımın Belirlenmesi ve Karakterizasyonu

Kömür-biyokütle karışımının birlikte hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen yakıtın özelliklerinin, ham karışımın yakıt özelliklerinin ne ölçüde değiştiğini görebilmek amacıyla çalışmanın ikinci yarısına geçilmiştir. İlk olarak kavak odunu talaşına karıştırılabilecek en uygun kömür belirlenmiştir. Soma kömürü, Şırnak kömürü ve Trakya kömürünün ısı değeri en fazla arttıran ön işlem koşulları ile kavak odunu talaşının ısı değerini en fazla arttıran proses koşulları karşılaştırılmıştır. Kavak odunu talaşı için ısı değeri artışını en yüksek yapan proses şartları Trakya kömürünün ısı değeri artışının en yüksek olduğu proses şartıyla aynıdır.

Isı değeri artışı baz alındığında; Trakya kömürü ve kavak odunu talaşı için alıkonma süresinin proses sıcaklığından daha etkin bir parametre olduğu görülmüştür. Deneysel çalışma kapsamında incelenecek karışımın; kavak odunu talaşı ve Trakya kömürünün ağırlıkça %50-%50 oranlarında karıştırılarak elde edilen karışım olmasına karar verilmiştir. Bu bölümde kavak odunu talaşı ve Trakya kömüründen elde edilen ham karışım “KKT”; hidrotermal işlem görmüş karışım ise “KTH” olarak isimlendirilmiştir.

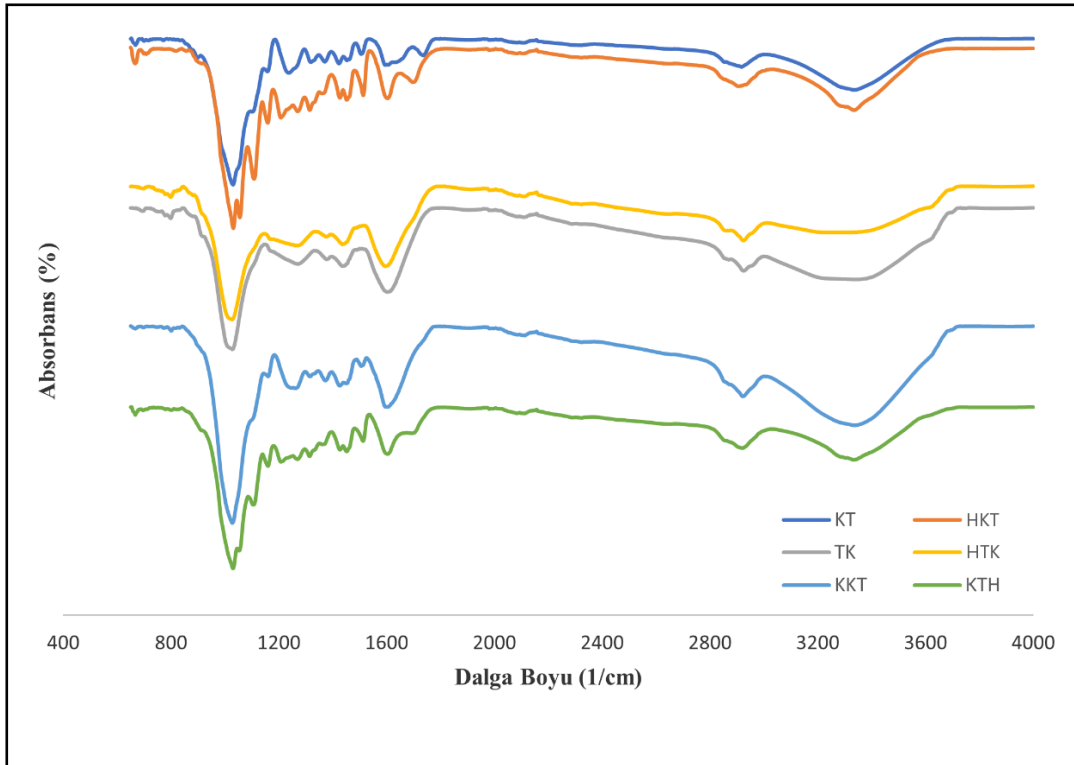
Hidrotermal ön işlem öncesi ve sonrasında kavak odunu talaşı, Trakya kömürü ve karışıma ait yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.17’de verilmiştir. Hidrotermal işlem sonrasında ham karışıma kıyasla KTH’nin karbon içeriği %17,5 artmış; oksijen ve kül içeriği ise sırasıyla %19,3 ve %22,1 azalmıştır. Karbon içeriğindeki artış, oksijen ve kül içeriğindeki azalma hidrotermal işlem sonrasında ısı değeri artışını (%13,6) desteklemektedir. Ham karışıma kıyasla hidrotermal ön işlem görmüş karışım %1,2 daha az uçucu içermektedir. Yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçlarına bakıldığında KTH’nin kavak odunu talaşı ve hidrokokuna oranla çok daha az uçucu madde içerdiği (sırasıyla %53 ve %48,8); aynı zamanda Trakya kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürüne oranla çok daha az kül içerdiği (sırasıyla %53,6 ve %45,7) Çizelge 4.17’de görülmektedir. Böylelikle biyokütle-kömür karışımının birlikte hidrotermal karbonizasyonunun yakıt özelliklerini olumlu etkilediği söylenebilir. Kim vd. (2017), atık su arıtma çamuru ve Kanada kömürünü ağırlıkça farklı oranlarda karıştırarak (%50-50, %25-75, %75-25) hidrotermal işlemin etkilerini incelemişlerdir. Aynı çalışmada, hidrotermal işlem görmüş karışımların sabit karbon içeriğinin %23-30 arasında arttığını; uçucu madde içeriğinin %15-20 arasında azaldığını; ısı değeri ise %17-32 arasında arttığını belirtmişlerdir [100]. Yakıt kalitesi, Van Krevelen diyagramı ile detaylı bir şekilde analiz edilebilir. Van Krevelen diyagramında biyokütle genellikle sağ üst tarafta bulunurken; linyit, bitümlü kömür ve antrasit diyagramın aşağısında sol tarafta bulunur [81]. Bunun nedeni hidrotermal işlem sırasında meydana gelen dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarından sonra yakıtların H/C ve O/C oranlarının daha düşük olması ve hidrotermal işlemin yoğunluğunun bu atomik oranlardan etkilenmesidir [134]. KTH’a ait H/C ve O/C oranları sırasıyla 0,081 ve 0,565’tir. Şekil 4.1’de bulunan Van Krevelen diyagramı incelendiğinde KTH’nin kendisini oluşturan KT, HKT, TK, HTK örneklerine ve ham haline (KKT) göre daha sol tarafta konumlandığı ve yakıt özelliklerinin iyileştiği görülmektedir. KTH’nin Van Krevelen diyagramında sol alt tarafa konumlanması dehidrasyon reaksiyonlarının bir sonucudur.

Çizelge 4.17 Karışım, karışımı oluşturan hammaddeler ve hidrotermal ön işlem görmüş örneklerin yaklaşık analiz ve elementel analiz sonuçları

	Yaklaşık Analiz			Elementel Analiz					Isıl Değer
	(% ağı., kb)			(% ağı., kb)					
	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon	C	H	N	S	O	
KT	5,45	72,44	22,12	46,26	6,09	0,23	-	47,42	3765
HKT	4,24	66,42	29,34	56,49	5,76	0,35	-	37,4	4620
TK	20,5	22,2	41,6	52,17	4,36	1,32	0,16	41,99	4704
HTK	17,5	25,4	51	58,08	4,08	1,53	0,19	36,12	5570
KKT	12,2	34,4	42,3	51,42	5,16	0,87	-	42,55	4327
KTH	9,5	34	51,3	59,71	4,88	1,02	0,05	34,34	5008

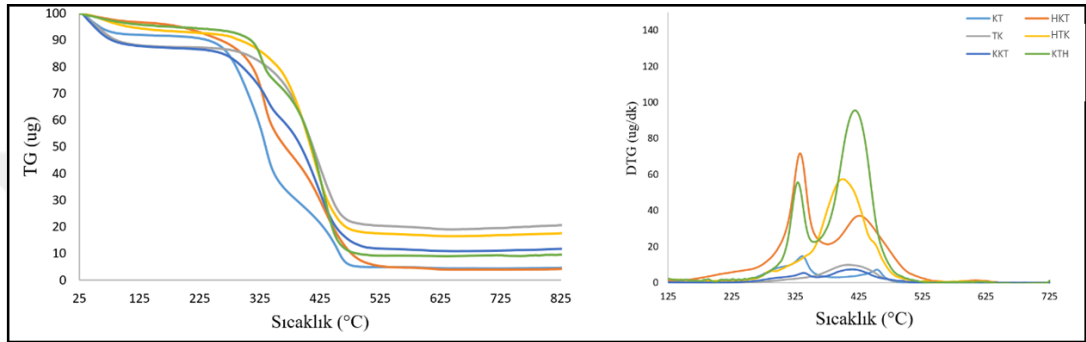
Saba vd. (2017), bitümlü kömür ve Miscanthus bitkisinin farklı reaksiyon şartlarında (200, 230 ve 260 °C, 30 dk) birlikte hidrotermal karbonizasyonunu incelemişlerdir. Çalışma sonucunda 200 °C sıcaklığında gerçekleştirilen birlikte hidrotermal karbonizasyon ürününün yakıt özellikleri ile karşılaştırıldığında; 230 °C reaksiyon sıcaklığında işlem görmüş karışımın yakıt özelliklerinin iyileştiği gözlemlenmiştir. 260 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen birlikte hidrotermal karbonizasyon ürününün düşük reaksiyon sıcaklıkları ile karşılaştırıldığında yakıt özelliklerinde önemli değişikliklerin meydana gelmediğini belirtmişlerdir. Bu nedenle, 230 °C'nin birlikte hidrotermal karbonizasyon işlemi için daha ekonomik ve uygun bir reaksiyon sıcaklığı olabileceğini belirtmişlerdir. Hidrotermal işlem görmüş karışımın ısı değeri %8 artmış; kül içeriğinin ise %11,1'den %3'e düştüğü gözlemlenmiştir. Yine aynı çalışmada, kömüre göre daha düşük kül ve kükürt içeriğine sahip olan biyokütlenin karışıma olumlu etkidiğini belirtmişlerdir. Birlikte hidrotermal karbonizasyon ürünlerinden hazırlanan peletlerin, ön işlem görmüş kömürlerden daha yüksek kütle yoğunluğuna sahip olduğu da belirtilmiştir [81].

KKT ve KTH'nin FTIR spektrumları Şekil 4.14'te görülmektedir. Her iki örnek karşılaştırıldığında -OH gruplarının gerilim titreşimini veren $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları her iki örnekte görülmesine rağmen; KTH'nin ilgili dalga boylarındaki yoğunluğun dehidrasyon reaksiyonlarının sonucunda azaldığı görülmektedir. Alifatik grupların (C-H) gerilim titreşimini ifade eden $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarının pikinin KTH'ta daha az yoğunluk verdiği görülmektedir [100]. KKT ve KTH için $1800-1700\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında meydana gelen absorbans zirveleri, karboksil gruplarının (C=O) gerilim titreşimlerini ifade etmektedir. KTH'nin ilgili dalga boylarında verdiği gerilim yoğunluğunun azaldığı da görülmektedir. KTH'nin -OH ve C=O gruplarının ilgili dalga boylarında verdiği gerilim yoğunluğunun azalması hidrotermal işlem sonrasında elde edilen katı yakıtın hidrofobikliğinin bir göstergesidir. 1600 , 1500 ve 1450 cm^{-1} dalga boylarında meydana gelen gerilim titreşimleri, C=C titreşimlerinin bir sonucudur [124]. 1027 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelen zirvelerin nedeni fenolik grupların deformasyonuyken; $900-700\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında meydana gelen zirveler ise aromatik bağların varlığından kaynaklanmaktadır [146].



Şekil 4.14 Karışım, karışımı oluşturan hammaddeler ve hidrotermal ön işlem görmüş örneklere ait FTIR spektrumu

Kavak odunu talaşı ve Trakya kömürüne ait yanma davranımları ayrı ayrı 4.5 ve 4.8'inci başlıklarda incelenmişti. Şekil 4.15 incelendiğinde karışımın yanma profilinin kavak odunu talaşı ve Trakya kömürünün yanma profillerinin bir kombinasyonu olduğu görülmektedir. Uçucuların uzaklaştırılması, uçucuların ve kokun oksidasyonu 255-518 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Karışım, karışımı oluşturan hammaddeler ile karşılaştırıldığında yanmanın daha geniş bir sıcaklık aralığına yayıldığı görülmektedir (237-532 °C). DTG eğrilerine ait maksimum noktalar yanmanın davranışı hakkında da bilgi vermektedir.



Şekil 4.15 Karışım, karışımı oluşturan hammaddeler ve hidrotermal ön işlem görmüş örneklerle ait TG ve DTG eğrileri

Ayrıca, karışımın hidrokokuna ait DTG eğrisi ile hammaddelerin hidrokoklarına ait DTG eğrileri karşılaştırıldığında; KTH'da gözlemlenen bu durum genellikle yakıtın reaktivitesi ile ilgilidir ve meydana gelen ikinci tepe noktası oksidasyon sıcaklığını düşürerek bozunma derecesini ve oksidatif reaktiviteyi arttırmaktadır [147]. Ul Saqib vd. (2019), gıda atıkları ve kömürden meydana gelen karışımın birlikte hidrotermal karbonizasyonunu (175-350 °C ve 1 saat) incelemişlerdir. TGA analizi sonuçlarına göre gıda atıklarının HTC boyunca tutuşma sıcaklığını düşürdüğünü ve bu nedenle yüksek ısıl kararlılığa sahip yanma davranımının gözlemlenebilmesi için kömürün ve gıda atıklarının birlikte kullanımının önemli olduğunu belirtmişlerdir. Birlikte hidrotermal karbonizasyon, kömürün yüksek ısıl değer ve ısıl kararlılığından olumlu yönde etkilenir. Aynı şekilde gıda atıklarının içerdiği düşük kül içeriği yanma süreci için avantaj sağlamaktadır [146].

Yakıtların yanma davranımı hakkında bilgi veren sıcaklık değerleri Çizelge 4.18'de verilmiştir. Kavak odunu talaşı, Trakya kömürü ve karışım ve ilgili hidrokoklarına ait sıcaklık değerleri incelendiğinde; hidrotermal işlem sonrasında tutuşma sıcaklığının 34,5 °C, tükenme sıcaklığının 7,8 °C ve maksimum kütle kaybının yaşandığı

sıcaklığın ise 69,4 °C ötelendiği görülmektedir. Parshetti vd. (2013), biyokütle-kömür karışımının tükenme sıcaklığının hidrotermal işlem sonrasında yaklaşık 20 °C arttığını; karışımı oluşturan biyokütle ve kömürün bağımsız olarak yandığını belirtmişlerdir [78].

Çizelge 4.18 Karışım, karışımı oluşturan hammaddeler ve hidrotermal ön işlem görmüş örneklerle ait yanma karakteristikleri

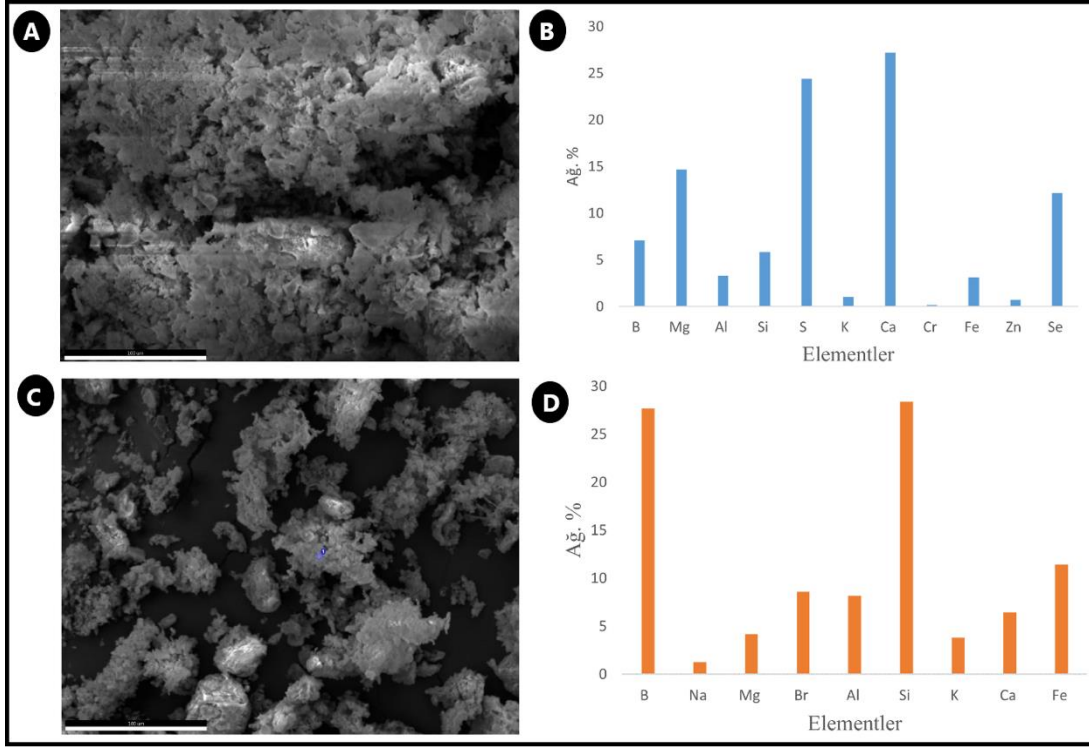
	KT	HKT	TK	HTK	KKT	KTH
T _i (°C)	278	298	335	350	277	311,54
T _b (°C)	476,7	497	511	513	519,2	527
T _{maks} (°C)	335,4	332,8	431	442	359	428,4

Hidrotermal ön işlem sonrasında kömürün kül yapısında meydana gelen değişiklikleri incelemek için KKT ve KTH'nin EDS analizi sonuçları karşılaştırılmıştır. Şekil 4.16'da ilgili örneklerin EDS analiz sonuçları karşılaştırmalı verilmiştir. Çizelge 4.19'da karışım ve hidrotermal ön işlem görmüş karışımına ait EDS analiz sonuçları verilmiştir. Çizelge 4.19'dan da görüldüğü gibi Mg, S, K, Ca, Cr, Se ve Zn gibi elementler hidrotermal şartlar altında çözünmüştür. Bu elementlerin hidrotermal işlem süresince oksijenin varlığından önemli ölçüde etkilenir ve meydana gelen oksidasyon reaksiyonları büyük ölçüde çözünmeye olanak tanır. Belirtilen elementlerin önemli ölçüde çözünmüş olması buna karşın hidrotermal işlem şartlarında çözünmeyen ve yapıyı herhangi bir formda terk etmeyen bu elementler çözünürlük ve bileşik oluşumları arasında bir denge oluşturmuş olabilir [148].

Çizelge 4.19 Karışım ve hidrotermal ön işlem görmüş karışıma ait
EDS analiz sonuçları

(% ağı.)	KKT	KTH
Mg	14,69	4,17
Al	3,34	8,16
Si	5,86	28,35
S	24,4	-
K	1,08	-
Ca	27,24	6,45
Cr	0,22	-
Na	-	1,27
Fe	3,15	11,42
Zn	0,73	-
Se	12,2	0,14
B	7,10	27,7

Eser elementlerin uzaklaştırılması iki şekilde gerçekleşebilir. Bu yöntemlerden biri kömürün pirolizi diğer ise eser elementlerin suda çözünmesidir. Xiang vd. (2017), Yimin kömürünün hidrotermal susuzlaştırması (200-300 °C, 2 saat) sonucunda iz elementlerinde meydana gelen değişimi incelemişlerdir. Gerçekleştirilen bu çalışmada farklı atmosfer koşulları altında 200 °C gibi düşük sıcaklıklarda Se gibi uçucu elementlerin kolaylıkla çözündüğünü gözlemlemişlerdir. Yine aynı çalışmada, kritik altı suyun güçlü çözünürlüğünün etkisi gözlemlenmiştir. Normal sıcaklıklardaki sudan farklı olarak, kritik altı özelliklerine sahip suyun organikler için daha iyi çözünürlük sağladığını belirtmişlerdir. Organiklerin çözünmesi yapıdaki iz elementlerinin yapıyı terk etmesine öncülük edebileceğini belirtmişlerdir [149].



Şekil 4.16 Karışım (A) ve hidrotermal ön işlem görmüş karışıma (C) ait SEM görüntüleri ve EDS grafikleri

4.10 Sonuç

Düşük kaliteli linyitlerin enerji üretiminde kullanılması, düşük enerji yoğunluğu ve neden oldukları çevresel sorunlar yüzünden oldukça dezavantajlıdır. Yine de lokal olarak enerji kaynağı olarak kullanımları tercih ediliyorsa da biyokütle ile karıştırıp kullanmak tek başına kullanılmasından daha iyi bir seçenek olabilir. Biyokütle-kömür karışımlarının enerji üretiminde kullanılması bu karışımların yakıt özellikleri iyileştirilebileceği için de oldukça mantıklı bir nedendir. Hidrotermal işlem, her iki kaynak için de alternatif bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Mevcut çalışma sayesinde hidrotermal işlemin biyokütle-kömür karışımlarının da yakıt özelliklerinin arttırılması için iyi bir seçenek olduğu gözlemlenmiştir.

- Çalışma kapsamında öncelikle biyokütle kaynağı olarak kavak odunu talaşının yakıt özellikleri incelenmiş ve hidrotermal karbonizasyon için optimum proses şartları araştırılmıştır. Yakıt kalitesini belirten ısıl değer artışının en fazla olduğu 90 dk, 230 °C proses şartları kavak odunu talaşının HTC'nin optimum şartları olduğu belirlenmiştir.
- HTC işleminde kavak odunu talaşı ile karıştırıldığında en iyi yakıt özelliklerini verecek kömür türünü belirlemek için Türkiye'de madenciligi yapılan 3 farklı kömürün yakıt özellikleri ve yanma davranımları incelenmiştir. Elde edilen deneysel bulguların sonuçlarına göre Trakya kömürünün kavak odunu talaşı ile aynı optimum proses şartlarına sahip olduğu belirlenmiştir.
- Çalışmanın ikinci kısmında ise Trakya kömürü ve kavak odunu talaşı kütlece %50-50 oranlarında karıştırılmış ve 90 dk, 230 °C proses şartlarında hidrotermal karbonizasyona maruz bırakılmıştır. Ham karışım ve hidrotermal işlem görmüş karışımın yakıt özellikleri, karışımı oluşturan hammaddeler ve ilgili hammaddelerin hidrotermal işlem görmüş örnekleri ile karşılaştırılmıştır. Birlikte hidrotermal karbonizasyonun karışımın ısıl değerinin %13,5 arttırdığı; kül içeriğinin ise Trakya kömürü ve hidrotermal ön işlem görmüş Trakya kömürüne kıyasla %12,6 azaldığı belirlenmiştir. Kül içeriğindeki bu azalma, karışıma eklenen kavak odunu talaşının daha az oranla kül içermesiyle bağlantılıdır.
- KTH, TK ve HTK'nın yüksek enerji içeriği ve benzer yanma davranımına; KT ve HKT'nin düşük kül ve sülfür içeriğine sahiptir. KTH'nin tutuşma

sıcaklığının kendisini oluşturan hammaddelerin tutuşma sıcaklıkları arasında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, TK ve HTK'nın emisyon ürünlerinin konsantrasyonlarının, karışımı oluşturan KT'nin düşük kül içeriğinden faydalanarak azalmasını sağlamıştır.

- Çalışma sonuçları, karışımı oluşturan hammaddelerin birlikte hidrotermal karbonizasyonun hammaddelerin birbirleriyle etkileşimde olduklarını ve elde edilen katı yakıtın her iki bileşeninin faydalarını paylaştığı görülmektedir. KKT'nin içerdiği karbon miktarı TK'dan %1,44 daha az, KT'den %10,3 daha fazla iken; KTH'nin içerdiği karbon miktarı HTK'dan %2,8, HKT'den %5,4 daha fazla olduğu görülmektedir. Benzer şekilde, KTH'nin ısı değeri TK ve KT'nin kütlece %50-50 oranında karıştırılmasıyla elde edilen ısı değerinden %15,4 daha fazladır.
- Düşük kaliteli linyit kullanımının sebep olacağı CO₂ emisyon miktarı, linyitin CO₂ nötr biyokütle kaynağıyla birlikte kullanımı meydana gelen emisyon miktarının büyük oranda düşmesini sağlayacaktır.

Destekleyen Kişi ve Kurum Bilgisi: Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Proje Numarası: 2018/YL/0015

KAYNAKLAR

- [1] International Energy Agency, «Coal Information: Overview,» 2018. [Çevrimiçi]. Available: https://webstore.iea.org/download/direct/1136?fileName=Coal_Information_2018_Overview.pdf.
- [2] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, «Kömür,» 2018. [Çevrimiçi]. Available: <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Komur>.
- [3] Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu, «Kömür Sektör Raporu (Linyit) 2017,» 2018.
- [4] G. Domazetis, P. Barilla ve B. James, «Lower emission plant using processed low-rank coals,» *Fuel Processing Technology*, no. 91, pp. 255-265, 2010.
- [5] L. Ge, Y. Zhang, C. Xu, Z. Wang, J. Zhou ve K. Cen, «Influence of the hydrothermal dewatering on the combustion characteristics of Chinese low-rank coals,» *Applied Thermal Engineering*, no. 90, pp. 174-181, 2015.
- [6] J. Wu, J. Liu, S. Yuan, X. Zhang, Y. Liu, Z. Wang ve J. Zhou, «Sulfur transformation during hydrothermal dewatering of low rank coal,» *Energy & Fuels*, no. 29, pp. 6586-6592, 2015.
- [7] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, «Biyokütle,» 2021. [Çevrimiçi]. Available: <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Biyokutle>.
- [8] D. Loeffler ve N. Anderson, «Emissions tradeoffs associated with cofiring forest biomass with coal: A case study in Colorado, USA,» *Applied Energy*, no. 113, pp. 67-77, 2014.
- [9] M. Gil ve F. Rubiera, «Coal and biomass cofiring: fundamentals and future trends,» %1 içinde *New trends in coal conversion: Combustion, Gasification, Emissions and Coking*, Woodhead Publishing, 2018, pp. 117-140.
- [10] D. Tillman, D. Duong ve S. Harding, «Blending coal with biomass: Cofiring biomass with coal,» %1 içinde *"Solid Fuel Blending"*, Butterworth-Heinemann, 2012, pp. 125-200.
- [11] P. Adams, T. Bridgwater, A. Lea-Langton ve A. & W. I. Ross, «Biomass Conversion Technologies,» %1 içinde *Greenhouse Gas Balances of bioenergy systems*, Academic Press, 2018, pp. 107-139.
- [12] X. Wang, C. Li, B. Zhang, J. Lin, Q. Chi ve Y. Wang, «Migration and Risk Assessment of Heavy Metals in Sewage Sludge During Hydrothermal Treatment Combined with Pyrolysis,» *Bioresource Technology*, no. 221, pp. 560-567, 2016.
- [13] H. Long, X. Li, H. Wang ve J. Jia, «Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review,» *Renewable and Sustainable Energy*, no. 26, pp. 344-352, 2013.

- [14] A. Khan, «Potential to Use Biomass for Bio-energy in Ontario,» *Guelph Engineering Journal*, no. 39, pp. 39-44, 2009.
- [15] K. Tekin, S. Karagöz ve S. Bektaş, «A review of hydrothermal biomass processing,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, no. 40, pp. 673-683, 2014.
- [16] R. Cortright, R. Davda ve J. Dumesic, «Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water,» *Nature*, no. 418, pp. 964-967, 2002.
- [17] P. McKendry, «Energy Production from Biomass (Part 1),» *Bioresources Technology*, no. 83, pp. 37-46, 2002.
- [18] A. Bridgwater, «Renewable Fuels and Chemistry by Thermal Processing of Biomass,» *Chemical Engineering Journal*, no. 91, pp. 87-102, 2003.
- [19] D. Turley, «The chemical value of biomass,» %1 içinde *Intoduction to Chemicals from Biomass*, Wiley, 2014.
- [20] S. Kumar, A. Olajire Oyedun ve A. Kumar, «A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, no. 81, pp. 1742-1770, 2018.
- [21] S. Toor, L. Rosendahl, J. Hoffmann, T. Pedersen, R. Nielsen ve E. Sogaard, «Hydrothermal liquefaction of biomass,» *Green Chemistry and Sustainable Techonology*, pp. 189-217, 2014.
- [22] J. Libra, K. Ro, C. Kammann, A. Funke, N. Berge ve Y. Neubauer, «Hydothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, process and applications of wet and dry pyrolysis,» *Biofuels*, cilt 1, no. 2, pp. 71-106, 2011.
- [23] C. Coronella, J. Lynam, M. Reza ve M. Uddin, «Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass,» %1 içinde *Application of hydrothermal reactions to biomass conversion*, Springer, 2014.
- [24] T. Wüstenberg, «Cellulose,» %1 içinde *Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry*, Wiley, 2014, pp. 91-142.
- [25] M. Valenzuela, C. Jones ve P. Agrawal, «Batch Aqueous-Phase Reforming of Woody Biomass,» *Energy Fuels*, no. 20, pp. 1744-1752, 2006.
- [26] E. Ranzi, T. Faravelli ve F. Manenti, «Pyrolysis, Gasification, and Combustion of Solid Fuels,» *Advances In Chemical Engineering*, no. 49, pp. 1-94, 2016.
- [27] H. Kambo ve A. Dutta, «A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physo-chemical properties and applications,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, no. 45, pp. 359-378, 2015.
- [28] G. Henriksson, J. Li, L. Zhang ve M. Lindström, «Lignin utilization,» %1 içinde *Thermocheical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, Royal Society of Chemistry, 2010, pp. 222-262.

- [29] P. Basu, Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory, Academic Press, 2013.
- [30] K. Ullah, V. Kumar Sharma, S. Dhingra, G. Braccio, M. Ahmad ve S. Sofia, «Assessing the lignocellulosic biomass resources potential in developing countries: A critical review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, no. 51, pp. 682-698, 2015.
- [31] H. Goyal, D. Seal ve R. Saxena, «Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, cilt 2, no. 12, pp. 504-517, 2008.
- [32] A. Funke ve F. Zigler, «Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering,» *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, cilt 2, no. 4, pp. 160-177, 2010.
- [33] Chemical Industries, «Character and Properties,» %1 içinde *The Chemistry and Techonology of Coal*, Florida, CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, pp. 9-34.
- [34] B. Miller, «The Chemical and Physical Characteristics of Coal,» %1 içinde *Clean Coal Engineering Technology*, Butterworth-Heinemann, 2010, pp. 53-68.
- [35] K. Xie, «Reviews of Clean Coal Conversion Technology in China: Situations & Challenges,» *Chinese Journal of Chemical Engineering*, p. In Press, 2021.
- [36] J. Speight, Handbook of Coal Analysis, John Wiley & Sons, 2005.
- [37] T. Bridgeman, J. Jones ve A. Williams, «Overview of Solid Fuels, Characteristics and Origin,» %1 içinde *Handbook of Combustion*, Wiley, 2010, pp. 1-30.
- [38] S. Özgen, *Linyit Kömürlerinden Organik Kükürdün Uzaklaştırılabilirliğinin Araştırılması*, Adana: Çukurova Üniversitesi, 2014.
- [39] I. Sýkorová, W. Pickel, K. Christanis, M. Wolf, G. Taylor ve D. Flores, «Classification of huminite-ICPP System 1994,» *International Journal of Coal Geology*, cilt 62, no. 1, pp. 85-106, 2005.
- [40] D. Murchison, «Petrographic aspects of coal structure: reactivity of macerals in laboratory and natural environments,» *Fuel*, cilt 70, no. 3, pp. 296-315, 1991.
- [41] M. Kemal ve V. Arslan, «Kömür Teknolojisi,» *D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi*, no. 33, p. 370, 1999.
- [42] TMMOB Maden Mühendisleri Odası, «Kömür ve Enerji Raporu,» TMMOB, 200.
- [43] P. Breeze, «Coal-Burning Technology,» %1 içinde *Coal-Fired Generation*, Academic Press, 2015, pp. 17-31.
- [44] E. Biagini ve F. Barontinit, «Devolatilization of Biomass Fuels and Biomass Components Studied by TG/FTIR Technique,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, no. 45, pp. 4486-4493, 2006.

- [45] H. Lasa, E. Salaices ve J. Mazumder, «Catalytic Steam Gasification of Biomass: Catalysts, Thermodynamics and Kinetics,» *Chemical Reviews*, cilt 9, no. 111, pp. 5404-5433, 2011.
- [46] S. Gonugunta ve K. Amar, «A study on synthesis and Carbonization of Biobased Carbon Nanoparticles from Lignin,» *World Journal of Nano Science and Engineering*, no. 2, pp. 148-153, 2012.
- [47] D. Basso, F. Patuzzi ve D. & B. M. Castello, «Hydrothermal carbonization of off-specification compost: A by product of the organic municipal solid waste treatment,» *Bioresource Technology*, no. 182, pp. 217-224, 2015.
- [48] S. Hoekman, A. Broch ve C. Robbins, «Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass,» *Energy & Fuels*, cilt 4, no. 25, pp. 1802-1810.
- [49] T. Koottatep, K. Fakkaew, T. N. ve S. Pradeep, «Sludge stabilization and energy recovery by hydrothermal carbonization process,» *Renewable Energy*, no. 99, pp. 978-985, 2016.
- [50] X. Lu ve N. Berge, «Fatty acids for nutraceuticals and biofuels from hydrothermal carbonization of microalgae,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, no. 54, pp. 4066-4071, 2015.
- [51] A. Broch, U. Jena, S. Hoekman ve J. Langford, «Analysis of solid and aqueous phase products from hydrothermal carbonization of whole and lipid-extracted algae,» *Energies*, no. 7, pp. 62-79, 2014.
- [52] M. Tantiphiphatthana, L. Peng, R. Jitrwung ve K. Yoshikaw, «Hydrothermal treatment for production of value-added co-products and efficient oil extraction from microalgae,» %1 içinde *23rd European Biomass Conference and Exhibition*, Viyana, Avusturya, 2015.
- [53] M. Pala, I. Kantarli ve H. Buyukisik, «Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation,» *Bioresource Technology*, no. 161, pp. 255-262, 2014.
- [54] J. Petrovic, N. Perisic, J. Maksimovic, M. Kragovic, M. Stojanovic ve M. Mihajlovic, «Hydrothermal conversion of grape pomace: Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, no. 118, pp. 267-277, 2016.
- [55] Y. Zhai, X. Liu, Y. Zhu, C. Peng, T. Wang, L. Zhu ve G. Zeng, «Hydrothermal carbonization of sewage sludge: The effect of feed-water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars,» *Bioresource Technology*, no. 218, pp. 183-188, 2016.
- [56] C. Eyser, T. Schmidt ve J. Tuerk, «Fate and behaviour of diclofenac during hydrothermal carbonization,» *Chemosphere*, no. 153, pp. 280-286, 2016.
- [57] M. Demir, Z. Kahveci, B. Aksoy, N. Plapati, A. Subramanian ve H. & G. R. Cullinan, «Graphitic biocarbon from metal-catalyzed hydrothermal carbonization of lignin,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, no. 54, pp. 10731-10739.

- [58] Y. Donar, E. Caglar ve A. Sinag, «Preparation and characterization of agricultural waste biomass based hydrochars,» *Fuels*, no. 183, pp. 366-372, 2016.
- [59] B. Ghanim, D. Pandey, W. Kwapinski ve J. Leahy, «Hydrothermal carbonization of poultry litter: Effects of treatment temperature and residence time on yields and chemical properties of hydrochars,» *Bioresource Technology*, no. 216, pp. 373-380, 2016.
- [60] A. Smith ve A. Ross, «Production of bio-coal, bio*methane and fertilizer from seaweed via hydrothermal carbonization,» *Algal research*, no. 16, pp. 1-11, 2016.
- [61] S. Heilmann, J. Molde, J. Timler, B. Wood, A. Mikula, G. Vozhdayev ve K. Valentas, «Phosphorus revlamation through hydrothermal carbonization of animal manures,» *Enviromental Science Technology*, no. 48, pp. 10323-10329, 2014.
- [62] M. Reza, B. Wirth ve U. & W. M. Luder, «Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass,» *Bioresource Technology*, no. 169, pp. 352-361, 2014.
- [63] Y. Wei ve J. Wang, «Hydrothermal treatment of the blend of lignite and rapid hydrogasification char for preparing slurry fuels,» *Fuel Processing Technology*, no. 161, pp. 311-320, 2017.
- [64] J. Yu, A. Tahmasebi, Y. Han, F. Yin ve X. Li, «A review on water in low rank coals: The existence, interaction with coal structure and effects on coal utilization,» *Fuel Processing Technology*, no. 106, pp. 9-20, 2013.
- [65] P. Liu, L. Wang, Y. Zhou, T. Pan, X. Lu ve D. Zhang, «Effect of hydrothermal treatment on the structure and pyrolysis product distribution of Xiaolongtan lignite,» *Fuel*, no. 164, pp. 110-118, 2016.
- [66] M. Morimoto, H. Nakagawa ve K. Miora, «Low rank coal upgrading in a flow of hot water,» *Energy & Fuels*, no. 23, pp. 4533-4539, 2009.
- [67] Z. Liu ve R. Balasubramanian, «Upgrading of waste biomass by hydrothermal carbonization (HTC) and low temperature pyrolysis (LTP): A comparative evaluation,» *Applied Energy*, no. 114, pp. 857-864, 2014.
- [68] X. Feng, C. Zhang, P. Tan, X. Zhang, Q. Fang ve G. Chen, «Experimental study of the physicochemical structure and moisture readsorption characteristics of Zhaotong lignite after hydrothermal and thermal upgrading,» *Fuel*, no. 185, pp. 112-121, 2016.
- [69] Y. Zhang, J. Wu, Y. Wang, Z. Miao, C. Si, X. Shang ve N. Zhang, «Effect of hydrothermal dewatering on the physico-chemical structure and surface properties of Shengli lignite,» *Fuel*, no. 164, pp. 128-133, 2016.

- [70] Y. Yu, H. jiang, Y. Mi, H. Gu, D. Gong ve J. Qian, «Effect of hydrothermal dewatering on the moisture content of brown coal,» *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Enviromental Effects*, cilt 3, no. 40, pp. 358-363, 2018.
- [71] J. Wu, J. Liu, S. Yuan, X. Zhang, Y. Liu ve Z. & Z. J. Wang, «Sulfur transformation during hydrothermal dewatering of low rank coal,» *Energy & Fuels*, no. 29, pp. 6586-6592, 2015.
- [72] Y. Fei, Y. Artanto, L. Giroux, M. Marshall, W. Jackson, J. MacOhee, J. Charland, A. Chaffee ve D. Allardice, «Comparison of some physico-chemical properties of Victorian lignite dewatered under non-evaporative conditions,» *Fuel*, no. 85, pp. 1987-1991, 2006.
- [73] T. Inoue, O. Okuma, K. Masuda, M. Yasumuro ve K. Miura, «Hydrothermal treatment of brown coal to improve the space time yield of a direct liquefaction reactor,» *Energy&Fuels*, no. 26, pp. 2198-2203, 2012.
- [74] Z. Wang, H. Shui, Z. Pei ve J. Gao, «Study on hydrothermal treatment of Shenhua coal,» *Fuel*, no. 87, pp. 527-533, 2008.
- [75] L. Zhang, Q. Wang, B. Wang, G. Yang, L. Lucia ve J. Chen, «Hydrothermal carbonization of corncob residues for hydrochar production,» *Energy & Fuels*, cilt 2, no. 29, pp. 872-876, 2015.
- [76] T. Nakajima, H. Hasegawa, H. Takanashi ve A. Ohki, «Ecotoxicity of effluents from hydrothermal treatment process for low rank coal,» *Fuel*, no. 104, pp. 36-40, 2013.
- [77] A. Mori, M. Yuniati, A. Mursito, S. Kudo, K. Norinaga, M. Nonaka, T. Hirajama, H. Kim ve J. Hayashi, «Preparation of coke from Indonesian lignites by a sequence of hydrothermal treatment, hot briquetting and carbonization,» *Energy & Fuels*, no. 27, pp. 6607-6616, 2013.
- [78] G. Parshetti ve S. Hoekman, «Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches,» *Bioresource Technology*, no. 135, pp. 683-689, 2013.
- [79] M. Liu, J. Li ve Y. Duan, «Effects of solvent thermal treatment on the functional groups transformation and pyrolysis kinetics of Indonesian lignite,» *Energy Conversion and Management*, no. 103, pp. 66-72, 2015.
- [80] K. Wiedner, C. Naisse, C. Rumpel, A. Pozzi, P. Wieczorek ve B. Glaser, «Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization-What makes the difference, temperature or feedstock?,» *Organic Geochemistry*, no. 54, pp. 91-100, 2013.
- [81] A. Saba, P. Saha ve M. Reza, «Co-hydrothermal carbonization of coal-biomass blend: Influence of temperature on solid fuel properties,» *Fuel Processinh Technology*, no. 167, pp. 711-720, 2017.

- [82] M. Nonaka, T. Hirajima ve K. Sasaki, «Upgrading of low rank coal and woody biomass mixture by hydrothermal treatment,» *Fuel*, no. 90, pp. 2578-2584, 2011.
- [83] P. Regmi, J. Moscoso, S. Kumar, X. Cao, J. Mao ve G. Schafran, «Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process,» *Journal of Enviromental Management*, no. 109, pp. 61-69, 2012.
- [84] M. Reza, M. Uddin, J. Lynam ve S. & C. C. Hoekman, «Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance,» *Biomass Conversion and Biorefinery*, cilt 4, no. 4, pp. 311-321, 2014.
- [85] A. Fuertes, M. Arbestain, M. Sevilla, J. Macia-Agullo, S. Fiol, R. Lopez, R. Smernik, W. Aitkenhead, F. Arce ve F. Macias, «Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover,» *Australian Journal of Soil Research*, pp. 618-626, 2010.
- [86] M. Liu, Y. Duan, K. Bikane ve L. Zhao, «Effect of waste liquid produced from the hydrothermal treatment of both low-rank coal and sludge on the slurryability of coal sludge slurry,» *Fuel*, no. 203, pp. 1-10, 2017.
- [87] C. Nitsos, T. Choli-Papadopoulou, K. Matis ve K. Triantafyllidis, «Optimization of hydrothermal pretreatment of hardwood and softwood lignocellulosic residues for selective hemicellulose recovery and improved cellulose enzymatic hydrolysis,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, pp. 1-48, 2016.
- [88] F. Gao, G. Shao, J. Qu, S. Lv, Y. Li ve M. Wu, «Tailoring of porous and nitrogen-rich carbons derived from hydrochar for high-performance supercapacitor electrodes,» *Electrochimica Acta*, no. 155, pp. 201-208, 2015.
- [89] V. Benavente, E. Calabuig ve A. Fullana, «Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, no. 113, pp. 89-98, 2015.
- [90] Z. Shi, L. Jin, Y. Zhou, Y. Li ve H. Hu, «Effect of hydrothermal treatment on structure and liquefaction behavior of Baiyinhua coal,» *Fuel Processing Technology*, no. 167, pp. 648-654, 2017.
- [91] M. Reza, B. Wirth, U. Luder ve M. Werner, «Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass,» *Bioresource Technology*, no. 169, pp. 352-361, 2014.
- [92] M. Wilk, A. Magdziarz, M. Szymanska-Chargot ve I. Gökalp, «Hydrothermal carbonization characteristics of sewage sludge and lignocellulosic biomass: A comparative study,» *Biomass and Bioenergy*, no. 120, pp. 166-175, 2019.

- [93] K. Nakason, B. Panyapinyopol, V. Kanokkantapong, N. Viriya-empikul, W. Kraithong ve P. Pavasant, «Characteristics of hydrochar and liquid fraction from hydrothermal carbonization of cassava rhizome,» *Journal Of The Energy Institute*, cilt 2, no. 91, pp. 184-193, 2018.
- [94] M. Makela, V. Benaventa ve A. Fullana, «Hydrothermal carbonization of industrial mixed sludge from a pulp and paper mill,» *Bioresource Technology*, no. 200, pp. 444-450, 2016.
- [95] Z. Liu, A. Quek, K. Hoekman ve R. Balasubramanian, «Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization,» *Fuel*, no. 103, pp. 943-949, 2013.
- [96] Z. Hu, H. Shao, Y. Wang, Q. Zhao ve Z. Liang, «Characteristics of coal tar residue treated with microwave-assisted hydrothermal treatment,» *Fuel Processing Technology*, no. 211, p. 106580, 2021.
- [97] J. Wei, Q. Guo, X. Song, L. Ding, A. Mosqueda, Y. Liu, K. Yoshikawa ve G. Yu, «Effect of hydrothermal carbonization temperature on reactivity and synergy of co-gasification of biomass hydrochar and coal,» *Applied Thermal Engineering*, no. 183, p. 116232, 2021.
- [98] J. Liang, B. Li, L. Zhu, R. Li, J. Zhang, X. Shi ve X. Li, «Hydrothermal treatment and biorefinery of sewage sludge for waste reduction and production of fungal hyphae fibers and volatile fatty acids,» *Journal of Cleaner Production*, no. 289, p. 125715, 2021.
- [99] X. Zhang, C. Zhang, P. Tan, X. Li, Q. Fang ve G. Chen, «Effects of hydrothermal upgrading on the physicochemical structure and gasification characteristics of Zhundong coal,» *Fuel Processing Technology*, no. 172, pp. 200-208, 2018.
- [100] D. Kim, S. Park ve K. Park, «Upgrading the fuel properties of sludge and low rank coal mixed fuel through hydrothermal carbonization,» *Energy*, no. 141, pp. 598-602, 2017.
- [101] J. Stemann, A. Putschew ve F. Ziegler, «Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation,» *Bioresource Technology*, no. 143, pp. 139-146, 2013.
- [102] W. Yang, I. Shimizu, T. Ono ve Y. Kimura, «Preparation of Biodegradable Foam from Walnut Shells Treated by Subcritical Water,» *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, no. 90, pp. 44-49, 2014.
- [103] S. Nizamuddin, H. Baloch, G. Griffin, N. Mubarak, A. Bhutto ve R. Abro, «An overview of effect of process parametres on hydrothermal carbonization of biomass,» *Renewable and Sustainable energy Reviews*, no. 73, pp. 1289-1299, 2017.
- [104] M. Titirici, A. Thomas ve M. Antonietti, «Back in black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO2 problem?,» *New Journal of Chemistry*, cilt 6, no. 31, p. 787, 2007.

- [105] D. Basso, F. Patuzzi, D. Castello, M. Baratieri, E. Rada ve E. & F. Weiss-Hortala, «Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization,» *Waste Management*, no. 47, pp. 114-121, 2016.
- [106] Q. Zheng, M. Morimoto, T. Fouquet, H. Sato ve T. Takanohashi, «Effect of hydrothermal conditions on production of coal organic microspheres,» *Fuel*, no. 234, pp. 1301-1312, 2018.
- [107] M. Yang, W. Xie, X. Wang, H. Dong, H. Zhang ve C. Li, «Lowering ash slagging and fouling tendency of high-alkali coal by hydrothermal pretreatment,» *International Journal of Mining Science and Technology*, no. 29, pp. 521-525, 2019.
- [108] M. Reza, J. Andert, B. Wirth, D. Busch, J. Pielert, J. Lynam ve J. Mumme, «Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production,» *Applied Bioenergy*, no. 1, pp. 11-29, 2014.
- [109] H. Ando, T. Sakari, T. Kobusho, M. Shibata ve Y. & H. Y. Uemura, «Decomposition behavior of plant biomass in hot-compressed water,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, no. 39, pp. 3688-3693, 2009.
- [110] C. Falco, N. Baccile ve M. Titirici, «Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons,» *Green Chemistry*, cilt 11, no. 13, p. 3273, 2011.
- [111] Y. Yu, X. Lou ve H. Wu, «Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods,» *Energy & Fuels*, cilt 1, no. 22, pp. 46-60, 2008.
- [112] A. S. f. T. a. M. (ASTM), «E1756-08 Standard test method for determination of total solids in biomass». 2015.
- [113] T. A. o. t. P. a. P. I. (TAPPI), «Test Method T 222 om-02- Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp». 2006.
- [114] American Society for Testing and Materials (ASTM), «E871-82 Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels,» 2013.
- [115] American Society for Testing and Materials (ASTM), «E872-82 Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels,» 2013.
- [116] American Society for Testing and Materials (ASTM), «E1755-01 Standard Test Method for Ash in Biomass,» 2015.
- [117] A. S. f. T. a. M. (ASTM), «D5865-13 Standard test method for gross calorific value of coal and coke». 2013.
- [118] T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li ve G. Zeng, «A review of hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties,» *Renewable and Sustainable Energy Review*, no. 90, pp. 223-247, 2018.

- [119] S. Kang, X. Li, J. Fan ve J. Chang, «Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, no. 51, pp. 9023-9031, 2012.
- [120] G. Saveretti, D. Li, A. Gross ve G. Ho, «Hydrothermal carbonization of cattle paunch waste: process conditions and products characteristics,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, no. 8, p. 104487, 2020.
- [121] W. Yang, H. Wang, M. Zhang, J. Zhu, J. Zhou ve S. Wu, «Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo,» *Bioresource Technology*, no. 205, pp. 199-204, 2016.
- [122] M. Reza, X. Yang, C. Coronella, H. Lin, U. Hathwaik, D. Shintani ve B. & M. G. Neupane, «Hydrothermal carbonization (HTC) and pelletization of Two Arid Land Plants Bagasse for Energy Densification,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, no. 4, pp. 1106-1114, 2016.
- [123] Q. Mo, J. Liao, L. Chang, Y. Han, A. Chaffee ve W. Bao, «Study on combustion performance of hydrothermally dewatered lignite by thermal analysis technique,» *Fuel*, no. 285, p. 119217, 2021.
- [124] X. Chen, X. Ma, X. Peng, Y. Lin ve Z. Yao, «Conversion of sweet potato waste to solid fuel via hydrothermal carbonization,» *Bioresource Technology*, no. 249, pp. 900-907, 2018.
- [125] R. Galhano dos Santos ve J. & M. M. Bordado, «potential biofuels from liquefied industrial wastes - Preliminary evaluation of heats of combustion and Van Krevelen correlations,» *Journal of Cleaner Production*, no. 137, pp. 195-199, 2016.
- [126] Z. Wu, R. Rodgers ve A. Marshall, «Two and three dimensional van Krevelen Diagrams: A graphical analysis complementary to the Kendrick mass plot for sorting elemental compositions of complex organic mixtures based on ultrahigh-resolution broadband Fourier transform ion cyclotron resonance,» *Anal. Chem.*, cilt 9, no. 76, pp. 2511-2516, 2004.
- [127] L. Ge, H. Feng, C. Xu, Y. Zhang ve Z. Wang, «Effect of hydrothermal dewatering on the pyrolysis characteristics of Chinese low-rank coals,» *Applied Thermal Engineering*, no. 141, pp. 70-78, 2018.
- [128] Z. Zhu, B. Si, J. Lu, J. Watson, Y. Zhang ve Z. Liu, «Elemental migration and characterization of products during hydrothermal liquefaction of cornstalks,» *Bioresource Technology*, no. 249, pp. 574-581, 2017.
- [129] S. Kumagai ve T. Hirajima, «Effective utilization of Moso-bamboo (*Phyllostachys heterocycla*) with hot-compressed water,» %1 içinde *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion, Green Chemistry and Sustainable Technology*, Springer, 2014, pp. 155-170.

- [130] B. El Khaldi-Hansen, M. Schulze ve B. Kamm, «Qualitative and quantitative analysis of lignins from different sources and isolation methods for an application as a bio-based chemical resource and polymeric material,» %1 içinde *Analytical Techniques and Methods for Biomass*, Switzerland, Springer, 2016, pp. 15-44.
- [131] M. Varol, A. Atımtay, B. Bay ve H. Olgun, «Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis,» *Thermochem Acta*, no. 510, pp. 195-201, 2010.
- [132] X. Lu, X. Ma ve X. Chen, «Co-hydrothermal carbonization of sewage sludge and lignocellulosic biomass: Fuel properties and heavy metal transformation behaviour of hydrochars,» *Energy*, no. 221, p. 119896, 2021.
- [133] M. Reza, J. Lynam ve M. & C. C. Uddin, «Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics,» *Biomass and Bioenergy*, no. 49, pp. 86-94, 2013.
- [134] H. Wikberg, S. Grönqvist, P. Niemi, A. Mikkelsen, M. Siika-aho, H. Kanerva, A. Kasper ve T. Tammien, «Hydrothermal treatment followed by enzymatic hydrolysis and hydrothermal carbonization as means to valorize agro- and forest-based biomass residues,» *Bioresource Technology*, no. 235, pp. 70-78, 2017.
- [135] U. Mahidin, U. Hiramoto ve S. Ishikawa, «Evaluation of Spontaneous Combustion Characteristics and Properties of Raw and Upgraded Indonesian Low Rank Coals,» *Coal Preparation*, no. 22, pp. 81-91, 2002.
- [136] M. Çınar, «Floatability and desulfurization of a low-rank (Turkish) coal by low-temperature heat treatment,» *Fuel Processing Technology*, cilt 10, no. 90, pp. 1300-1304, 2009.
- [137] J. Murray ve D. Evans, «The brown-coal/water system: Part 3. Thermal dewatering of brown coal,» *Fuel*, cilt 4, no. 51, pp. 290-296, 1972.
- [138] A. Tahmasebi, J. Yu, Y. Han, F. Yin, S. Bhattacharya ve D. Stokie, «Study of Chemical Structure Changes of Chinese Lignite upon Drying in Superheated Steam, Microwave, and Hot Air,» *Energy Fuels*, cilt 6, no. 26, pp. 3651-3660, 2012.
- [139] Favas, G. ve W. Jackson, «Hydrothermal dewatering of lower rank coals. 2. Effects of coal characteristics for a range of Australian and international coals,» *Fuel*, no. 82, pp. 59-69, 2003.
- [140] A. Shanabieh ve S. Jomaa, «Production and transformation of volatile fatty acids from sludge subected to hydrothemaal treatment,» *Water Science and Technology*, cilt 10, no. 44, pp. 129-135, 2001.
- [141] A. Danso-Boateng, G. Shama, A. Wheatly, S. Martin ve R. Holdich, «Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production,» *Bioresource Technology*, no. 177, pp. 318-327, 2015.

- [142] F. Guo, Y. He, A. Hassanpour, J. Gardy ve Z. Zhong, «Thermogravimetric analysis on the co-combustion of biomass pellets with lignite and bituminous coal,» *Energy*, no. 197, p. 117147, 2020.
- [143] H. Ullah, G. Liu, B. A. M. U. Yousaf, Q. Abbas, C. Zhou ve A. Rashid, «Hydrothermal dewatering of low rank coals: Influence on the properties and combustion characteristics of the solid product,» *Energy*, no. 158, pp. 1192-1203, 2018.
- [144] W. Shi, J. Bai, L. Kong, H. Li, Z. Bai ve V. L. W. Vassilev, «An overview of the coal ash transition process from solid to slag,» *Fuel*, no. 287, p. 119537, 2021.
- [145] R. Timpe, M. Mann, J. Pavlish ve P. Louie, «Organic sulfur and hap removal from coal using hydrothermal treatment,» *Fuel Processing Technology*, no. 73, pp. 127-141, 2001.
- [146] N. Ul Saqib, A. Sarmah ve S. Baroutiaon, «Effect of temperature on the fuel properties of food waste and coal blend treated under co-hydrothermal carbonization,» *Waste Management*, no. 89, pp. 236-246, 2019.
- [147] S. Sahu, N. Chakraborty ve P. Sarkar, «Coal-biomass co combustion: An overview,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, no. 39, pp. 575-586, 2014.
- [148] L. Pola, L. Garcia, S. Collado, P. Oulego ve M. Diaz, «Heavy metal solubilisation during the hydrothermal treatment of sludge,» *Journal of Environmental Management*, no. 286, pp. 112-120, 2021.
- [149] F. Xiang, Y. He, S. Kumar, Z. Wang, L. Liu, Z. Huang, J. Liu ve K. Cen, «Influence of hydrothermal dewatering on trace element transfer in Yimin coal,» *Applied Thermal Engineering*, no. 117, pp. 675-681, 2017.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Medya Hatun TANIŞ

Lisans: Yalova Üniversitesi – Enerji Sistemleri Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- Linyit – Kavak Karışımının Hidrotermal Karbonizasyonu- Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 2018/YL/0015) | Kasım 2018-Kasım 2019
- Organosolv Ligniniden Biyobazlı Yakıt Katkısı (Alkil Fenoller) Eldesi- Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 2017/AP/146) Ocak 2018 – Ocak 2019
- Enerji Ticaret Uzmanı, Energy Pool Turkey, Ekim 2019-Halen

Yayın ve Patent Listesi:

- [1] BAŞAKÇILARDAN KABAKCI, S., TANIŞ, M. H., Hydrochar as a fuel: Hydrothermal carbonization of orange pees wastes, 1st International Conference on Energy Systems Engineering, 02-04.11.2017, Karabük, Türkiye
- [2] BAŞAKÇILARDAN KABAKCI, S., TANIŞ, M.H., Lignin recovery from wood sawdust by atmospheric organosolv method, International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology, 22-23.11.2018, Ankara, Türkiye
- [3] BAŞAKÇILARDAN KABAKCI, S., TANIŞ, M.H., Effect of hydrothermal Pretreatment on Fuel Properties of Coal-Biomass Blend, International Conference on Engineering Technologies (ICENTE'20), 19-21.11.2020, Konya, Türkiye
- [4] BAŞAKÇILARDAN KABAKCI, S., TANIŞ, M.H., Pretreatment of lignocellulosic biomass at atmospheric conditions by using different

organosolv liquors: a comparison of lignin, Biomass Conversion and Biorefinery, March 2020, <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00677-2>

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

[1] BAŞAKÇILARDAN KABAKCI, S., TANIŞ, M.H., Effect of hydrothermal Pretreatment on Fuel Properties of Coal-Biomass Blend, Proceedings Book of International Conference on Engineering Technologies (ICENTE'20), 19-21.11.2020, Konya, Türkiye

