T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ARITMA ÇAMURLARININ HİDROTERMAL KARBONİZASYONU İLE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN YARARLI KULLANIM ALTERNATİFLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Betül FIRAT

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iiv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
1. GİRİŞ 1
1.1 Çalışmanın Özellikleri ve Diğer Çalışmalardan Farkı 3
1.2 Hidrotermal Karbonizasyon ve Hidrokömür Üretimi 4
1.3 Hidrotermal Karbonizasyona Etki Eden Parametreler 8
1.4 Hidrokömürün Özellikleri 9
1.4.1 Isıl değeri 9
1.4.2 Kimyasal özellikleri 10
1.4.3 Mikrokristalin yapısı ve yüzey morfolojisi 11
1.5 Hidrokömürün Biyokömürden Farklı Yönleri 11
1.6 Atık Çamur 13
1.7 Neden Çamurdan Hidrokömür? 14
1.8 HTK ile Elde Edilen Ürünlerin Yararlı Kullanım Alternatifleri 14
1.8.1 Hidrokömürlerin anaerobik çürütücü üzerine etkileri 16
1.8.2 HTK ile fosfor geri kazanımı 17
1.8.3 Hidrokömür ile kirleticilerin adsorpsiyonu 17
1.8.4 Hidrokömürün toprak ıslahı amacıyla kullanılması 18
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR. 19
3. MATERYAL ve YÖNTEM 26
3.1 Materyal 26
3.1.1 HTK için kullanılan ham çamur karakterizasyonu 26
3.2 Yöntem 27
3.2.1 HTK ile hidrokömür üretimi 27
3.2.2 HTK ile üretilen hidrokömürlerin ısıl değerinin ve enerji verimlerinin belirlenmesi 31
3.2.3 HTK sonrası hidrokömür ile adsorpsiyon çalışmaları 32
3.2.3.1 Adsorbanların karakterizasyonu 32
3.2.4 HTK ile fosfor geri kazanımı 35
3.2.5 Hidrokömürün toprak ıslahı için kullanılması 37
3.2.5.1 Toprak karakterizasyonu 38
3.2.5.2 İnkübasyon çalışmalarının kurulması 38
3.2.6 HTK'nun anaerobik çürütücüye etkisinin araştırılması (metan üretimi) 40
3.2.6.1 Deney setinin kurulması 40
3.2.6.2 Drager X-Am 5000 model portatif gaz analizörü 42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 44
4.1 Ham Çamurun Özellikleri 44
4.2 Numunelerin Elementel Analiz Sonuçları 44
4.2.1 Box-Behnken istatistiksel dizayn sonuçları 48
4.2.2 Optimizasyon sonuçları 49
4.3. Adsorbsiyon Sonuçları 50
4.3.1 Box-Behnken istatistiksel dizayn sonuçları 51
4.3.2 Optimizasyon sonuçları 58
4.4. HTK ile Fosfor Geri Kazanımı 62
4.5. Hidrokömürün Toprak Islahı İçin Kullanılması 64
4.6. HTK'nun Anaerobik Çürütücüye Etkisinin Araştırılması (Metan Üretimi) 67
4.6.1 pH değişimi 67
4.6.2 TKM ve UKM analiz sonuçları 69
4.6.3 KOİ değerlerinin karşılaştırılması 70
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 77

KAYNAKLAR 82
ÖZGEÇMİŞ 90

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ARITMA ÇAMURLARININ HİDROTERMAL KARBONİZASYONU İLE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN YARARLI KULLANIM ALTERNATİFLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Betül FIRAT

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özlem DEMİR
Yıl: 2023, Sayfa: 90

Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu sonucu elde edilen ürünlerin tekrar kullanılabilmesi son zamanlarda dikkat çeken bir çalışma alanı haline gelmiştir. Hidrotermal karbonizasyon işleminin biyokütle için bir ön kurutma gerektirmemesi arıtma çamurları için uygun bir yöntem olabileceğine işaret etmektedir. Bu çalışmada, arıtma çamurlarının yönetimine bir nebze de olsa katkı sunmak açısından kentsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının hidrotermal karbonizasyon işleminden geçirildikten sonra elde edilen ürünlerin yararlı kullanım alternatifleri değerlendirilmiştir. Çalışmada, öncelikle hidrotermal karbonizasyon işlemine etki eden parametrelerin (çamur/su oranı, sıcaklık, süre) optimizasyonu maksimum ısıl değer ve enerji verimine Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarım Yöntemi'ne göre gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hidrokömürler için dört farklı yararlı kullanım alternatifi (anaerobik çürütücüde metan oluşum verimliliğinin artırması, hidrokömürden fosfor geri kazanımı, adsorpsiyon ile ağır metal gideriminde adsorban olarak kullanabililirliği ve toprak iyileştirici olarak kullanılabilirliği) değerlendirilerek her bir kullanım alanı için en uygun hidrokömür özellikleri ortaya konmaya çalışılmıştır. Üst ısıl değerlerinin (HHV) 15.97-18.22 MJ/kg arasında değiştiği görülmüştür. Hidrokömürlerin ısıl değer artış yüzdelerinin %95.29 (1 sa, 215°C, v/w: 0.1) ve %108.71 (3 sa, 250°C, v/w: 0.07) aralığında olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışmalarında ise ağır metallerde giderim sağlanmıştır. Optimizasyon sonuçlarına göre: çinko verim ≥%99.51, kurşun için verim ≥%99.98, nikel için verim ≥%87.79, demir için verim ≥%99.75, bakır için verim ≥%99.45, kobalt için verim ≥%87.00, kadmiyum için verim ≥%99.34 olarak elde edilmiştir. Fosfor geri kazanım çalışmasında sıcaklık, süre ve $Mg(OH)_2$ etkileri analiz edilmiştir. Hidrokömürlerde fosfor %23.96-97.58 arasında geri kazanılmıştır. Bu çalışmada süre ve $Mg(OH)_2$ miktarı en önemli parametrelerdir. Hidrokömürün toprak üzerindeki etkilerinde çalışma sonuçlarına bakıldığında, toprağa uygulanan hidrokömür materyalleri incelenen (kireç, organik madde, yarayışlı fosfor, toplam azot, katyon değişim kapasitesi (KDK), değişebilir ve çözünebilir katyon (Ca^{+2}, Na^{+2}, Mg^{+2} ve K^{+2}) parametreler açısından kontrollere göre iyileştirmeler sağlamıştır. Anaerobik çürütücüde metan oluşum verimliliğinin üzerinde de anlamlı sonuçlar elde edilmiştir. Çalışma 12 iş günü süresince takip edilmiştir Anaerobik çürütme deneyleri boyunca kümülatif metan verimleri 15.75-221.67 %LEL CH_4 olarak elde edilmiştir. Çalışmada, yüksek metan eldesinin, yüksek sıcaklık ve yüksek sürelerde elde edilen hidrokömür sıvı fazının eklenmesi ile kurulan reaktörlerde gözlendiği belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Adsorpsiyon, anaerobik çürütme, arıtma çamurları, fosfor geri kazanımı, toprak ıslahı

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF BENEFICIAL USE ALTERNATIVES OF PRODUCTS OBTAINED BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION OF SEWAGE SLUDGE

Betül FIRAT

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem DEMİR
Year: 2023, Page: 90

The reuse of the products obtained from hydrothermal carbonization of biomass has recently become a field of study that has attracted attention. The fact that hydrothermal carbonization process does not require pre-drying of biomass indicates that it may be a suitable method for sewage sludge. In this study, the beneficial use alternatives of the products obtained after hydrothermal carbonization of municipal wastewater treatment plant sludges were evaluated in order to contribute to the management of sewage sludges. In the study, firstly, the optimization of the parameters affecting the hydrothermal carbonization process (sludge/water ratio, temperature, time) was carried out according to the Box-Behnken Statistical Design of Experiments Method for maximum thermal value and energy efficiency. Four different beneficial use alternatives (increasing methane formation efficiency in anaerobic digester, phosphorus recovery from hydrochar, use as adsorbent in heavy metal removal by adsorption and use as soil amendment) were evaluated for the obtained hydrocoals and the most suitable hydrochar properties for each application area were tried to be revealed. The upper heating values (HHV) were found to vary between 15.97-18.22 MJ/kg. The percentage increase in the heating value of the hydrocoals was found to be between 95.29% (1 h, 215°C, v/w: 0.1) and 108.71% (3 h, 250°C, v/w: 0.07). In adsorption studies, heavy metals were removed. According to the optimization results: zinc yield ≥99.51%, lead yield ≥99.98%, nickel yield ≥87.79%, iron yield ≥99.75%, copper yield ≥99.45%, cobalt yield ≥87.00%, cadmium yield ≥99.34%. The effects of temperature, time and $Mg(OH)_2$ were analyzed in the phosphorus recovery study. Phosphorus was recovered between 23.96-97.58% in hydrocoal. In this study, time and $Mg(OH)_2$ amount are the most important parameters. Significant results were also obtained above the methane formation efficiency in the anaerobic digester. Cumulative methane yields during the anaerobic digestion experiments were 15.75-221.67 %LEL CH_4. In the study, high methane yields were observed in reactors with the addition of hydrochar liquid phase obtained at high temperatures and high times.

KEYWORDS: Adsorption, anaerobic digestion, phosphorus recovery, sewage sludges, soil reclamation

TEŞEKKÜR

Öncelikle tüm hayatım boyunca maddi ve manevi destek ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, üniversite hayatım boyunca bana destek olan, her daim yanımda hissettiğim Ahmet Berat CEYHAN'a, Beyaz CEYHAN'a, Bülent CEYHAN'a, geleceğe doğru adımlar atmamı sağlayan aileme, bu noktalara ulaşmamda en çok katkıyı sağlayan annem Aysel FIRAT'a ve ablam Sümeyra FIRAT'a tüm kalbimle teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans sürecinde bana her konuda destek olan, yol gösteren, deneyimlerini benimle paylaşmaktan asla çekinmeyen, bana ışık tutan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çalışma sürecinde danışmanlığımı üstlenen fikir ve önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren, değerli hocam Doç. Dr. Özlem DEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Elemental analiz sonuçlarımı büyük bir özveri ile yorumlayan, yardımlarını benden eksik etmeyen kıymetli hocam Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Toprak analizlerimin yapımında yardımlarını esirgemeyen MARTEST Analiz Laboratuvarı çalışanları Osman AYTİS'e ve Pınar KARATEKİN'e, analizleri yorumlama kısmında büyük destek ve yardımı olan Ziraat Mühendisi Mehmet ERDURAK'a teşekkür ederim.

ŞUSKİ Genel Müdürlüğü Şanlıurfa Merkez Atıksu Arıtma Tesisi çalışanlarına teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca benden desteklerini esirgemeyen çok kıymetli arkadaşım Yakup ÇAKMAK'a ve numune tedariğini sağlayan Kadir KILIÇ'a, teşekkür ederim.

Aile gibi olduğum meslek arkadaşlarım Tülay YILMAZ, Abidin YAKAN, Nihal KEŞKÜŞ POLAT, Gülbahar DOĞAN ve Barış Can ÜLGER'e yardım ve desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

HÜBAK BAP kapsamında yürütülen 21221 proje numaralı araştırma projesi ile sağlanan maddi destek için teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. HTK'nun aşamaları 7
Şekil 1.2. HTK'na etki eden parametreler 9
Şekil 1.3. Arıtma çamurunun fiziksel özellikleri 13
Şekil 1.4. HTK işlemi 16
Şekil 3.1. Arıtma çamuru 27
Şekil 3.2. HTK reaktörü 28
Şekil 3.3. Hidrokömür deneylerine ait akış şeması 30
Şekil 3.4. Farklı sıcaklık ve sürelerde üretilen hidrokömürler 30
Şekil 3.5. Adsorpsiyon çalışması 34
Şekil 3.6. HTK üst suları ile $Mg(OH)_2$ ilave edilen süzüntü örnekleri 37
Şekil 3.7. Toprak denemelerinin kurulumu 39
Şekil 3.8. Reaktör şematik gösterim (1), reaktör kurulum (2), gaz çıkışı gözlenmesi (3) 42
Şekil 3.9. Drager x-am 5000 model gaz analizörü 43
Şekil 4.1. 3 saat sabit sürede katı/sıvı oranı-sıcaklık değişimi 50
Şekil 4.2. Çinko için süre sabitken adsorban dozu-başlangıç konsantrasyon değişim grafiği 59
Şekil 4.3. Kurşun için süre sabitken adsorban dozu-başlangıç konsantrasyon değişim grafiği 59
Şekil 4.4. Nikel için süre sabitken adsorban dozu-başlangıç konsantrasyon değişim grafiği 60
Şekil 4.5. Demir için süre sabitken adsorban dozu-başlangıç konsantrasyon değişim grafiği 60
Şekil 4.6. Bakır için süre sabitken adsorban dozu-başlangıç konsantrasyon değişim grafiği 61
Şekil 4.7. Kobalt için süre sabitken adsorban dozu-başlangıç konsantrasyon değişim grafiği 61
Şekil 4.8. Kadmiyum için süre sabitken adsorban dozu-başlangıç konsantrasyon değişim grafiği 62
Şekil 4.9. Hidrokömür P geri kazanım değerleri 64
Şekil 4.10. pH ölçüm sonuçları 68
Şekil 4.11. Organik madde indirgenmesi 69
Şekil 4.12. KOİ analiz sonuçları 70
Şekil 4.13. 5. İş günü metan sonuçları (CH_4 %LEL) 70
Şekil 4.14. Sistem kapanış (12.iş günü) metan sonuçları (CH_4 %LEL) 71

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Arıtma çamurlarının karakterizasyonu için analizlenen parametreler 26
Çizelge 3.2. Değişken parametreler ve minimum ve maksimum değerleri 28
Çizelge 3.3. HTK ile hidrokömür üretimi ve karakterizasyonu 29
Çizelge 3.4. Ham çamur ve hidrokömürlerde analizlenecek parametreler 32
Çizelge 3.5. Adsorbsiyon çalışmasındaki değişkenler 33
Çizelge 3.6. Ham çamur ve hidrokömür numuneleri için kesikli adsorpsiyon çalışmaları 34
Çizelge 3.7. Deneysel çalışmaları tasarım değişkenleri 35
Çizelge 3.8. Fosfor deney seti 35
Çizelge 3.9. Toprak analizleri 38
Çizelge 3.10. Metan deney seti 40
Çizelge 3.11. HTK'da üretilen proses suyunda analizlenecek parametreler 41
Çizelge 4.1. Ham çamur analiz sonuçları 44
Çizelge 4.2. Ham çamur ve hidrokömür elemental analiz sonuçları 45
Çizelge 4.3. Hidrokömürlerin üst ısıl değer sonuçları 47
Çizelge 4.4. Anova çizelgesi 48
Çizelge 4.5. Adsorbsiyon çalışması sonrası ağır metal giderimleri 50
Çizelge 4.6. Anova çizelgesi (Zn- Çinko) 51
Çizelge 4.7. Anova çizelgesi (Pb- Kurşun) 52
Çizelge 4.8. Anova çizelgesi (Ni- Nikel) 53
Çizelge 4.9. Anova çizelgesi (Fe- Demir) 54
Çizelge 4.10. Anova çizelgesi (Cu- Bakır) 55
Çizelge 4.11. Anova çizelgesi (Co- Kobalt) 56
Çizelge 4.12. Anova çizelgesi (Cd- Kadmiyum) 57
Çizelge 4.13. Farklı sıcaklık ve sürelerde üretilen HTK sıvılarının analiz sonuçları 63
Çizelge 4.14. Hidrokömür eklenmesi sonrası toprak analiz sonuçları 65
Çizelge 4.15. Metan nihai analiz sonuçları 72

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
AÇ	Anaerobik Çürütme
AKM	Askıda Katı Madde, mg/L
C^0	Santigrat Derece
HHV	Üst ısıl değer, MJ/kg
HTK	Hidrotermal Karbonizasyon
KDK	Katyon Değişim Kapasitesi
kg	Kilogram
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı, mg/L
$Mg(OH)_2$	Magnezyum Hidroksit
MJ	Megajoule
MPa	Megapascal
% OM	Yüzde Organik Madde
P	Fosfor
PAHS	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PCBS	Poliklorlanmış Bifeniller
pH	"power of hydrogen" (Hidrojen Kuvveti)
ppm	“parts per million” Milyonda Bir Birim
rpm	“Revolutions per Minute” Devir Sayısı
S	Kükürt
SOM	Toprak Organik Madde İçeriği
SVI	Çamur Hacim İndeksi, mL/g
UAKM	Uçucu Askıda Katı Madde, mg/L
UKM	Uçucu Katı Madde, mg/L
TKM	Toplam Katı Madde, mg/L
YAS	Yeraltı Su Seviyesi
%LEL	“Lower Explosive Limit” Alt Patlama Sınırı
µm	Mikrometre

1. GİRİŞ

Son yıllarda, kentsel nüfusun sürekli artışı, kentleşme ve sanayileşme ile atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamuru miktarları da giderek artmaktadır. Bu ciddi artış çevresel problemlere neden olmakla beraber kalite standartlarına ilişkin daha katı mevzuat, bertaraf edilecek çamur miktarını azaltmak ve arıtma çamuru yönetiminin güvenliğini iyileştirmek için yeni teknolojilerin araştırılması ihtiyacını da artırmıştır (Volpe ve ark., 2020).

Su ile bir arada taşınan kirletici katı maddelerin tesiste işlenmesi ve alıcı ortama (su, toprak, vs.) bertaraf edilmesi atıksu arıtımı kadar önem taşımaktadır. Arıtılmamış atıksu içinde önemli miktarlarda organik birleşimi halinde, fakat başka yapıda, bozunma ve kokuşma eğilimde ona kokulu karakterini veren maddeler içermesi, küçük bir kısmının katı madde (%25-12), önemli bir kısmının su olması, tesislerde büyük hacimler işgal etmesi, uygun şekilde uzaklaştırılamaması çevrede hasar oluşturmaktadır (Anlatıcı, 2014; Zeynalova, 2019).

Çamur yönetimi; taşıma, depolama, tesisten uzaklaştırılamama ve tesis içi döngüye alınamaması gibi sorunlardan ötürü ciddi bir öneme sahiptir (Düzgün, 2018).

Verimli atıksu arıtımı, büyük miktarda kanalizasyon çamuru üretir. Son veriler, Avrupa'da yıllık 9.637 bin ton çamur üretimi olduğunu göstermektedir. Çamur arıtma konuları, suyla ilgili parametrelerle karşılaştırıldığında genellikle ihmal edilir ve bu da ciddi teknik zorluklara ve oldukça pahalı bertaraf yöntemlerine neden olur. “Çamur bertaraf etme işlemleri arıtma tesisinin toplam yatırım masrafının %20-30’unu, işletim masrafının ise %40-60’ını oluşturmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamur, stabilizasyon işlemlerinden önce %50-70 C, %6.6-7.3 H, %21-24 O, %15-18 N, %1-1.5 P ve %0-2.4 S içermektedir” (European Statistics-Eurostat, 2020).

Arıtma çamurları ne kadar problemli ve karmaşık bir yapıya sahip olsa da alternatif bir enerji kaynağı özelliği de bulunmaktadır. Linyit kömürü 5.5-21.6 MJ/kg

(kuru bazda), arıtma çamurları (kuru bazda) 10-28 MJ/kg alt ısıl değerlere sahiptir. Endüstriyel arıtma çamurları (tehlikesiz) ve evsel arıtma çamurları, ülkemizdeki yasalara göre "Biyokütle" olarak tanımlanır (Tyagi ve Lo, 2013).

Son zamanlarda, fosil yakıt rezervleri sürekli azalırken, küresel ölçekte enerji tüketimi giderek artmaktadır. Bu durum, araştırmacıları sürdürülebilir enerji kaynaklarını araştırmaya yöneltmiştir. Hem organik atıkları güvenli bir şekilde bertaraf etme, hem de fosil yakıtlara alternatif olabilecek yenilenebilir enerji kaynakları bulma ihtiyacı, atık biyokütle enerjisini kullanmayı ve bu atıkların değerli materyallere dönüştürülmesini sağlayan teknolojileri gündeme getirmiştir. Atık biyokütle ve özellikle kentsel katı atıkların organik fraksiyonu, endüstriyel ve evsel nitelikli arıtma çamurları, enerji ve değerli karbonlu malzemeler üretmek için en çok çalışılan atık hammaddeler arasındadır (Maniscalco ve ark., 2020). Bu hammaddelerden biri olan arıtma çamurları, faaliyet gösteren tüm arıtma tesislerinden kaynaklanan kaçınılmaz bir yan üründür. Gelişmekte olan ülkelerde hızlı kentleşme ve nüfus artışı nedeniyle atıksu üretimi sürekli artmaktadır. Sonuç olarak, arıtma tesislerinden çamur oluşumunun önemli ölçüde artması da doğaldır (Malhotra ve Garg, 2020). Atıksu arıtma işlemi sırasında üretilen, büyük hacim ve kütleye sahip, potansiyel bir kirlilik kaynağı oluşturabilen arıtma çamurunun çevre ile uyumlu, ekonomik ve ekolojik açıdan uygulanabilir yöntemlerle miktarının azaltılması ve bertaraf edilmesi gerekmektedir (Fei ve ark., 2019; Zhuang ve ark., 2017). Atıksu arıtma çamurunun yönetimi, toplum üzerinde çevresel ve ekonomik bir yük oluşturmaktadır. Bununla birlikte, arıtma çamuru karbon, enerji ve besin maddelerinin geri kazanımı için önemli bir potansiyel sunmaktadır. Son birkaç yılda arıtma çamurlarının değerlendirilmesine olan ilgi giderek artmıştır (Belete ve ark., 2021; Raheem ve ark., 2018). Bu bağlamda, atıkların yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabileceği gerçeği, özellikle organik içeriği yüksek olan evsel nitelikli arıtma çamurlarının değerlendirilmesi noktası ile kesiştiğinden çamurun da yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilmesinin önünü açmaktadır. Fakat, enerji üretimi için atık biyokütleyi seçmenin en büyük dezavantajlarından biri ön arıtma ihtiyacıdır (Cavalaglio ve ark., 2018; Maniscalco ve ark., 2020). Atık biyokütlenin yüksek nem içeriğinden kaynaklanan düşük enerji yoğunluğu, yakma ve/veya gazlaştırma yoluyla

doğrudan enerji dönüşümünün önündeki engeldir (Heidari ve ark., 2020; Maniscalco ve ark., 2020; Messineo ve ark., 2014; Prins ve ark., 2006). Biyokütledeki yüksek su içeriği nedeniyle büyük hacimlerin taşınmasından doğan işletim maliyetini ve kurutma için enerji tüketimini önemli ölçüde artırır (H.-Y. Li ve ark., 2012; Maniscalco ve ark., 2020).

Atık biyokütle için uygulanan farklı alternatif işlemler arasında ıslak termokimyasal teknolojiler bu dezavantajları ortadan kaldırarak, düşük yatırım ve işletme maliyetleri ile son yıllarda giderek artan bir ilgi görmektedir (Maniscalco ve ark., 2020; Lucian ve Fiori., 2017; Munir ve ark., 2018). Biyokütlenin yanma özelliklerini iyileştirmek için piroliz, gazlaştırma, anaerobik çürütme, fermantasyon gibi çeşitli biyolojik ve termokimyasal teknolojiler mevcuttur (Goyal ve ark., 2008; Tasca ve ark., 2019). Özellikle ıslak piroliz olarak da bilinen hidrotermal karbonizasyon (HTK), genellikle 180 ile 280 ^{o}C arasındaki sıcaklıkta ve otojen doymuş buhar basıncında (10-80 bar) kritik altı su varlığında gerçekleştirilen termokimyasal bir işlemdir (Maniscalco ve ark., 2020). Çeşitli atık biyokütleye uygulanmakta olan bu teknoloji özellikle yüksek su içeriğine sahip arıtma çamurlarına uygulanabileceğinden ötürü çamurun değerlendirilmesi konusunda diğer teknolojilerden bir adım öne çıkmaktadır.

Arıtma çamurlarının hidrotermal karbonizasyonu ile hidrokömür eldesine yönelik çalışmalar sınırlıdır. Yapılan çalışmaların çoğu da oluşan hidrokömürün özellikle ısıl değerini içeren yakıt özelliklerine odaklıdır. Yapılan araştırmalar doğrultusunda edinilen bilgiler ışığında, ulusal düzeyde çamurun HTK ile elde edilen ve bu tez çalışmasında amaçlanan hidrokömürün yararlı kullanım alternatiflerine hiç değinilmemiştir.

1.1 Çalışmanın Özellikleri ve Diğer Çalışmalardan Farkı

Bu çalışma, arıtma çamurları üzerine bir çalışma olup arıtma çamurlarının yararlı kullanım alternatiflerini irdelemeye yönelik kurgulanmıştır. Çalışmadaki amaç, arıtma çamurundan elde edilen hidrokömürü bir hammadde kaynağı gibi görerek farklı

alanlarda (anaerobik çürütücüde metan verimliliğini artırmak, fosfor geri kazanımı, adsorpsiyondaki etkisi ve toprak iyileştirici yönü) kullanılabilirliğini ortaya koymak suretiyle Hidrotermal Karbonizasyon (HTK) yöntemi kullanılarak çamur arıtımı, minimizasyonu ve kısaca çamur yönetimine katkı sunmaktır.

Fakat bu çalışma, HTK ile farklı biyokütlelerle hidrokömür elde edilmesine yönelik çalışmalar ile karıştırılmamalıdır. "Arıtma çamurları nasıl bir hidrokömüre dönüşür ve ısıl değeri dışında hangi özellikleri ile çamurun hammadde olarak tekrar kullanılabilirliğine hizmet eder" sorusuna cevap niteliği taşımaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada, tek çeşit biyokütle ile (arıtma çamuru) çalışılmıştır. Elde edilen hidrokömürün yakıt özelliğinin dışındaki özelliklerinden (ör: HTK sonucu oluşan sıvı kullanılarak, adsorban olarak kullanımı, toprak ıslahı vb.) yararlanılmaya çalışılmıştır.

1.2. Hidrotermal Karbonizasyon ve Hidrokömür Üretimi

Hidrotermal Karbonizasyon (HTK), atık biyokütleyi, enerji, çevre, toprak iyileştirme ve besin geri kazanımı gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilecek oldukça yoğun karbonlu malzemelere dönüştüren, verimli, değerli ve umut verici bir ön arıtma teknolojisidir. HTK, atık organik malzemeleri, reaksiyon sırasında en uçucu ve oksijenli bileşiklerin (esas olarak furanlar ve organik asitler) yoğunlaştığı katı, yüksek enerjili yoğun bir malzemeye (hidrokömür) ve sıvı bir atığa dönüştürür (Maniscalco ve ark., 2020).

Islak besleme stoğunun termal ayrışması hidrotermal süreçlerle sağlanabilir. Sıcaklık ve basınç koşullarına bağlı olarak hidrotermal süreçler dört sınıfa ayrılır; hidrotermal ön işlem, 150–250 °C (Kumar ve ark., 2020; Thomsen ve ark., 2008) hidrotermal karbonizasyon (HTK); 180–250 °C, 2–6 MPa (Kambo ve Dutta, 2015; Kumar ve ark., 2020), hidrotermal sıvılaştırma (HTS); 250–350 °C, 5–30 MPa (Caputo ve ark., 2013; Kumar ve ark., 2020) ve hidrotermal gazlaştırma/buharlaştırma veya süper kritik su gazlaştırma (HTG); 374–700 °C, 25-100 MPa (Kumar ve ark., 2020; Matsumura ve ark., 2013). Tüm bu hidrotermal süreçler arasında HTK, büyük ölçüde karbon açısından zengin katı malzeme üreten bir yöntemdir.

HTK'da sistem basıncı temelde buhar basıncı ile yükselmeye izin vermektedir. HTK'da, sera etkisine ihmal edilebilir bir katkısı olan hidrokömür, sıvı ve az miktarda karbon eksikliği olan gaz esaslı ürünler üretilir. HTK işlemi bir sulu faz işlemidir ve bu sulu faz HTK işleminde yeniden kullanılabilir. Bununla birlikte, HTK işlemi sırasında pratik uygulamada, biyokütleden üretilen organiklerin %20-25'i, sulu faza aktarılır (Kumar ve ark., 2020; Usman ve ark., 2019). HTK ürünleri, çeşitli karmaşık eşzamanlı reaksiyonların sonucudur ve her reaksiyonun yönetimi, proses parametrelerine bağlıdır (Kumar ve ark., 2020). Üstelik kritik altı su (HTK işleminin reaksiyon ortamı) bu reaksiyonları başlatabilir. Subkritik, suyun polar olmayan bir çözücü olarak hareket ettiği ve hala sıvı fazda olduğu ve dolayısıyla organik bileşiklerin çözünürlüğünü artırdığı bir durumdur (Kumar ve ark., 2020; Funke ve Ziegler, 2010). Biyokütleden hidrokömür oluşum mekanizması, üç bileşenin (selüloz, hemiselüloz ve lignin) varlığından dolayı karbonhidratlardan ve sadece selüloz kullanılarak yapılan hidrokömür üretiminden oldukça karmaşıktır (Kumar ve ark., 2020; Jain ve ark., 2016). HTK sırasında ortaya çıkabilecek birçok kimyasal reaksiyon literatürde tartışılmaktadır. Bu reaksiyonlar arasında hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, aromatizasyon ve yeniden polimerizasyon yer alır. Genel olarak, bu reaksiyonlar aynı sırayı takip eder, ancak bu reaksiyonlar birbirini izleyen bir şekilde işlemezler (Şekil 1.1) (Kumar ve ark., 2020).



Şekil 1.1. HTK'nın aşamaları (Kumar ve ark., 2020)

Genel olarak, çürümeden türetilen hidrokömürler 14–16 MJ/kg aralığında oldukça yüksek üst ısıl değerleri (HHV'ler) göstermeleri onları kömür yerine kullanma açısından çekici kılar (Aragón-Briceño ve ark., 2017; Marin-Batista ve ark., 2020). Ayrıca HTK, proses sonucu oluşan katının susuzlaştırılabilirliğini (Marin-Batista ve ark., 2020; Kim ve ark., 2014) önemli ölçüde iyileştirir, zararlı maddeleri (endokrin bozucular, patojenler ve diğer mikroorganizmalar) giderir (Marin-Batista ve ark., 2020; Laali ve ark., 2018) ve organik kirleticileri tipik karbonizasyon reaksiyonları (hidroliz, dekarboksilasyon, dehidrasyon, polimerizasyon ve yoğunlaşma) yoluyla dönüştürür (Marin-Batista ve ark., 2020; Correa ve ark., 2017). Proses koşulları (sıcaklık, bekletme süresi ve pH), hidrokömürün katı yakıt özelliklerini ve besi maddelerinin tutulmasını (PO_4^{3-}-P ve NH_4^+-N) optimize etmek için uygun şekilde yönetilebilir (Marin-Batista ve ark., 2020; Stutzenstein ve ark., 2018). Hidrokömürler, genellikle besleme stoğunda bulunan C'nun %60'ından fazlasını, P'un %80'ini ve N'un %40'ını tutabilir (Marin-Batista ve ark., 2020; Wang ve ark., 2017).

Literatürde laboratuvar ölçeğinde çok sayıda araştırma olmakla birlikte, son yıllarda farklı reaktör konfigürasyonlarına dayanan HTK işleminin yalnızca birkaç

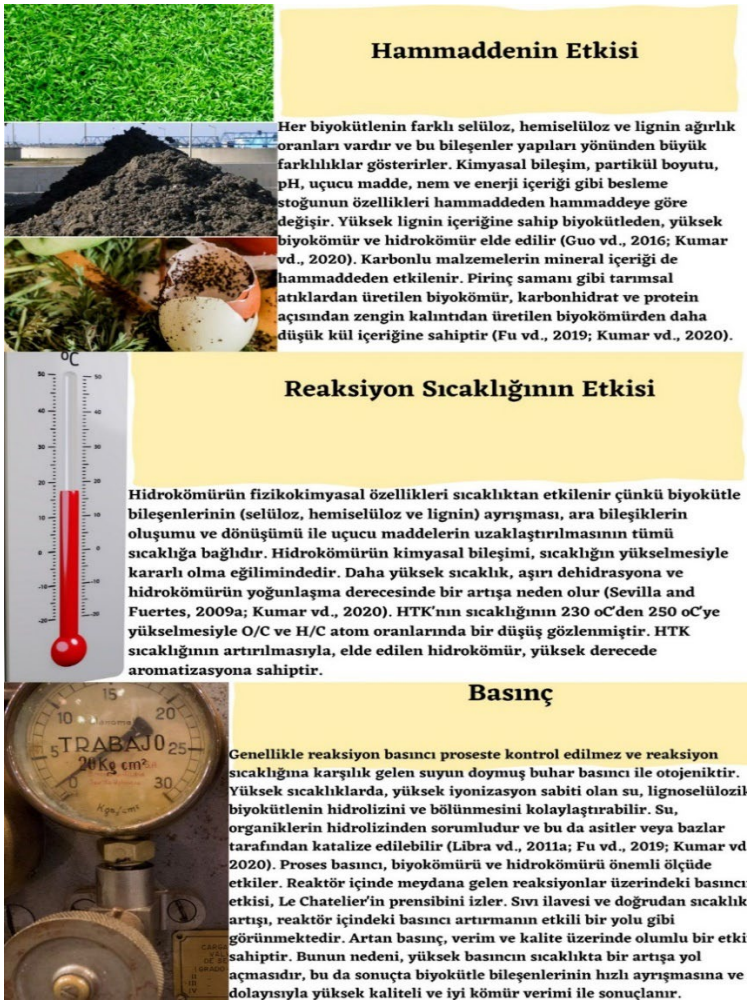
endüstriyel uygulaması geliştirilmiştir. HTK'nun ticari gelişimi, gerekli yüksek basınçlı ekipman ihtiyacı nedeniyle yüksek yatırım maliyeti gerektirmektedir. Teknolojik boşlukların, ekonomik ve çevresel kısıtlamaların üstesinden gelmek için reaktör tasarımı, katalizörler ve kullanılmış sıvıların geri dönüşümü ve rejenerasyonu hakkında daha fazla araştırma yapılmasına ihtiyaç olduğu belirtilmektedir (Tasca ve ark., 2019).

HTK, çevreye daha az zarar verebilecek değerli kimyasallar, petrol, sıvı ve gaz gibi yakıtlar üretmesi sebebi ile önemli bir kullanım olanağı sağlar. Hidrotermal karbonizasyon, alışılmış hidrotermal tekniklerle kıyaslandığında oldukça yeni bir yöntemdir. Hidrotermal karbonizasyon, genellikle 180-280°C sıcaklıkta ve 2-6 MPa basınçta gerçekleşir. Hidrotermal karbonizasyon, geleneksel karbonizasyona göre;

- Düşük reaksiyon sıcaklığı
- Daha kısa sürelerde yüksek ürün eldesi
- Daha uygun ve yenilenebilir malzemelerin kullanımı
- Sulu faz sentezi gibi avantajlar içerir (Dilek, 2019).

1.3. Hidrotermal Karbonizasyona Etki Eden Parametreler

Hidrokömürün fiziksel özellikleri, organik bileşeni, termal davranış bileşimi, hammadde özellikleri ve HTK koşullarına bağlıdır. Reaksiyon sıcaklığı, bekleme süresi ve pH, hidrotermal karbonizasyon sürecini etkileyen ana faktörler olarak kabul edilir (Gao ve ark., 2019; X. Liu ve ark., 2020). HTK'na etki eden parametreler Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. HTK'na etki eden parametreler

1.4. Hidrokömürün Özellikleri

1.4.1. Isıl değeri

HTK, dehidrasyon, dekarboksilasyon ve yeniden yoğunlaştırma gibi reaksiyonlarla ilerler ve lignoselülozik biyokütleyi yüksek değerli bir katı yakıta dönüştürebilir. Yapılan çalışmada hidrokömürlerin ısıl değerinin 225, 245 ve 265 ºC sıcaklıklarda 24-30 MJ/kg arasında olduğunu ve karşılık gelen besleme stoğuna kıyasla %45 ile %91 artış olduğunu bildirmiştir (Kambo ve Dutta, 2015; Zhang ve ark., 2019). Yapılan bir diğer çalışmada ise sıcaklığın hidrokömürün verimi, karbon içeriği ve ısıl değeri üzerinde ana etkiye sahip olduğunu ve daha uzun kalma süresinin dehidrasyon, dekarboksilasyon ve polimerizasyon reaksiyonları için uygun olduğunu ve bunun da karbon içeriğinin artmasına ve oksijen içeriğinin azalmasına neden

olduğunu bildirmiştir (Zhang ve ark., 2019; Guo ve ark., 2016). Ayrıca hidrokömürün enerji yoğunluğunun artan hidrotermal sıcaklıkla arttığını ve ısıl değerin linyite yakın olduğu yapılan bu çalıma ile bildirilmiştir (Zhang ve ark., 2019; Liu ve ark., 2013).

1.4.2. Kimyasal özellikleri

Zengin oksijenli fonksiyonel gruplar, diğer karbon malzemelerinden ayırt edilir. HTK, biyokütlenin verimli hidrolizi ve dehidrasyonu ile sonuçlanır ve hidrokömüre zengin oksijenli fonksiyonel gruplar (CO, C = O, COO-, vb.) sağlar. Dolayısıyla hidrokömür, ağır metal iyonu için adsorban olarak kullanılabilir. Oksijenli fonksiyonel grupların ürün içeriği, büyük ölçüde HTK'nun işleme koşullarına ve hammadde türlerine bağlıdır. Yapılan çalışmada, sakkaritlerin (glikoz, sükroz ve nişasta) HTK'nun zengin oksijenli fonksiyonel gruplarla hidrokömür oluşumuna yol açabileceğini göstermiştir (Zhang ve ark., 2019; Sevilla ve Fuertes, 2009).

Hidrokömür, biyokömüre kıyasla bu fonksiyonel grupların yoğun ve yüksek oluşu nedeniyle hidrokömür, biyokömürden daha hidrofiliktir ve daha fazla işlevsellik sunar (Kumar ve ark., 2020). Çam ağacından elde edilen her iki karakterin oksijen içeren işlevlerini karşılaştırmış ve hidrokarbonda oksijen içeren işlevselliklerin pirolitik kömüre kıyasla neredeyse %340 daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Karakterlerin ana temel bileşimi, kömürün ana yapısına katkıda bulunan C, H ve O'dir. Bu elementlerin yanı sıra, biyokömürde az miktarda N, Si, P, S ve Fe de bulunur, ancak bu elementlerin miktarı hidrokömürde çok daha düşüktür. Subkritik su varlığında inorganiklerin çözünmesi ve yıkanmasından kaynaklanmaktadır. Biyokömürde toplam karbon, oksijen, hidrojen ve kül genel aralığı sırasıyla %60-89, %9-36, %17 ve %0.2-40'tır (Guo ve ark., 2020). Biyokömürler, tipik sıcaklık aralıklarında üretilen hidrokömürle karşılaştırıldığında yüksek karbon içeriğine sahiptir. Her iki kömür malzemesi de düşük miktarda uçucu maddeye ve besleme stoklarına kıyasla yüksek miktarda sabit karbona sahiptir. Biyokömür ve hidrokömürün uçucu madde aralığı sırasıyla %12,3-60,6 ve %49,3-88,6'dır (Kumar ve ark., 2020; Jafri ve ark., 2018).

1.4.3. Mikrokristalin yapısı ve yüzey morfolojisi

Biyokömür yüzeyinde ağırlıklı olarak aromatik karbon bulunur ve bu, turbo stratejik olarak düzenlenmiş grafit benzeri katmanların bir bileşimidir. Hidrokömür yüzey esas olarak alifatik karbondan oluşur ve bu karbon atomları, diğer sp2 veya sp3 hibridize karbon ile çapraz bağlı bir şekilde bulunur. Yapılan çalışmada, domuz gübresinden elde edilen biyokömür ve hidrokarbonun yüzey dokusunu karşılaştırmıştır. Sonuçlar, aromatik kısımların biyokömürün yüzeyinde baskın olduğunu, hidrokar yüzeyinin ise tipik çalışma koşullarında alkil kısımlarında bol olduğunu göstermiştir (Kumar ve ark., 2020; Cao ve ark., 2011).

1.5. Hidrokömürün Biyokömürden Farklı Yönleri

- Kömür, yüksek sıcaklıklarda kuru piroliz (300-650 ^{o}C) (Kambo ve Dutta, 2015) ile oluşan biyokömür veya ıslak biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu ile oluşan hidrokömür (otojen basınç altında) olarak literatürde yerini almaktadır (Heidari ve ark., 2019). Geleneksel biyokömür, kuru biyokütleden (%10'a kadar nem içerir), piroliz, kavurma, flaş karbonizasyon ve gazlaştırma gibi çeşitli termokimyasal yöntemlerle üretilir. Bununla birlikte, bu termokimyasal işlemler, ekonomik olarak uygun olmayan önceden kurutmayı gerektirdiklerinden, kentsel atıklar gibi ıslak biyokütleyi biyokömüre dönüştürmek için oldukça yüksek enerji gerekir (Kumar ve ark., 2020; Sharma ve ark., 2019). Bu durum, araştırmacıların ıslak biyokütle ile ilgili sorunları ele alabilecek bir süreç geliştirmesine yol açmıştır.

- HTK, reaksiyon sırasında biyokütledeki mevcut nem içeriğini kullanır (Kumar ve ark., 2020; Benavente ve ark., 2015). Bunun yanı sıra, HTK sırasında kullanılan su yeniden kullanılabilir veya anaerobik çürütme yoluyla biyogaz veya metana dönüştürülebilir.

- Hem biyokömür hem de hidrokömür üretimi için kullanılan biyokütle aynı üç bileşeni, yani selüloz, hemiselüloz ve lignin içerir. Ancak buna rağmen, her iki

materyalin fiziksel ve kimyasal özellikleri önemli ölçüde farklıdır. Örneğin, hidrokömürlerin H/C ve O/C oranları doğal kömüre benzerdir ve biyokömürden daha fazladır (Libra ve ark., 2011). Hidrokömürler ayrıca daha yüksek bir kararsız karbon yüzdesine ve biyokömürlere göre daha az aromatik yapıya sahiptir.

- Biyokömür, ham besleme stoğuna kıyasla daha yüksek kül içeriğine sahipken, hidrokömürler ham besleme stoğuna kıyasla daha düşük kül içeriğine sahiptir (Kambo ve Dutta, 2015). Her iki malzemenin fizikokimyasal özelliklerindeki bu farklılıklar, üretim yöntemlerine ve üretim parametrelerine bağlı olan farklı reaksiyon mekanizmalarından kaynaklanmaktadır.

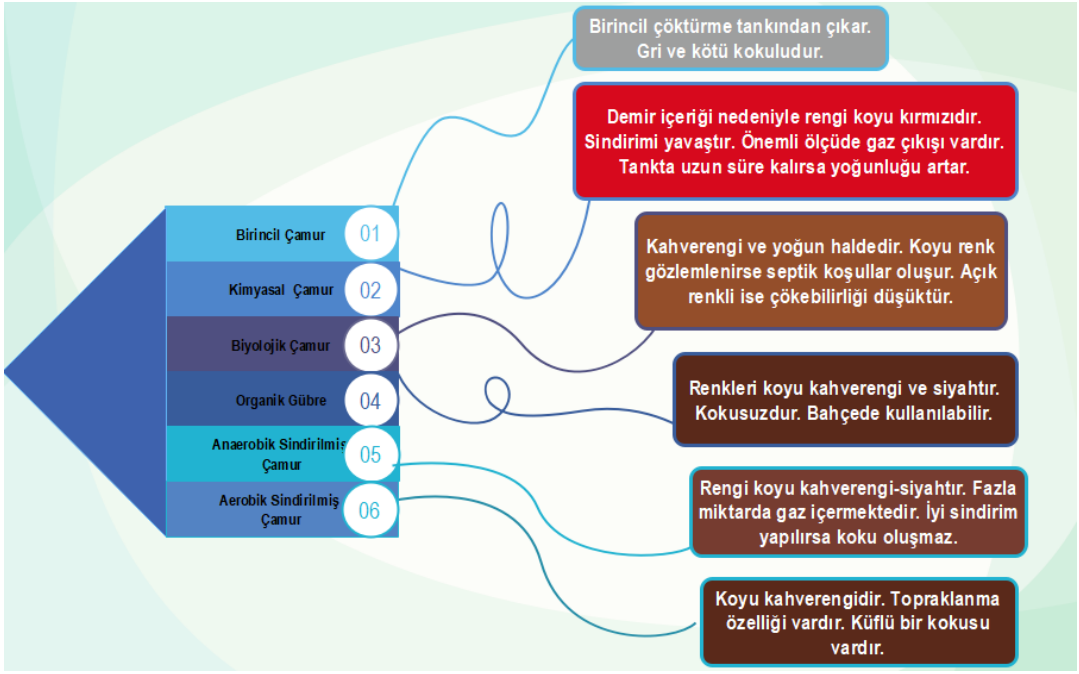
- Biyokömür daha yüksek sıcaklıkta çalışması nedeniyle radikal reaksiyonların sonucudur. Bu yüksek sıcaklık, dekarboksilasyon, dekarbonilasyon, dehidrasyon, aromatizasyon, moleküller arası yeniden düzenleme vb. gibi çeşitli serbest radikal reaksiyonlarını destekler (Funke ve Ziegler, 2010; Kumar ve ark., 2020). Oysa hidrokömür, kritik altı su altında ve düşük sıcaklıkta üretilmesi nedeniyle hidroliz ve iyonik reaksiyonların bir sonucudur (Kumar ve ark., 2020; Yu ve ark., 2008).

- HTK işleminin pirolize göre birçok avantajı vardır: Önceden kurutmaya gerek yoktur ve işlem nispeten düşük bir sıcaklıkta (180-260 ^{o}C) gerçekleştirilir (Kambo ve Dutta, 2015). Ek olarak, biyokömürlere kıyasla, hidrokömürler tipik olarak daha yüksek enerji yoğunluğuna, karbon içeriğine, daha düşük kül, alkali metaller ve ağır metal içeriğine sahiptir (Wang ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2019).

- Kömüre ek olarak, HTK önemli bir sulu faz ve sınırlı miktarda gaz üretir. Sulu faz tipik olarak besi maddeleri açısından zengindir ve potansiyel olarak tarım için (Belete ve ark., 2019; Mau ve ark., 2019) veya anaerobik çürütme (Poerschmann ve ark., 2014) için sıvı bir substrat olarak kullanılabilir (Belete ve ark., 2021).

1.6. Atık Çamur

Arıtma çamurları; fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma süreçlerinden geçirilmesiyle, mikroorganizmaların sistemden giderilmesi sonucu %95-99.5 oranında su içeren akışkan özelliğe sahiptir (Tyagi ve Lo, 2013). Çamur, arıtım sürecinde arıtma tesislerinden uzaklaştırılan katılar olarak betimlenmektedir. 2020 TÜİK verilerine göre, %50.7 ileri, % 27.1 biyolojik, %21.9 fiziksel ve %0.3 doğal arıtma ile atıksular arıtılmıştır. Arıtma sonucunda 314 bin ton (kuru madde bazında) arıtma çamuru oluşmuştur. Avrupa Birliği (AB) genelinde ise, birinci ve ileri arıtmadan kaynaklanan patojen içeriği azaltılmış kentsel atıksu arıtma çamurunun kuru ağırlığı ortalama olarak 35-90 g/kişi.gün mertebesindedir (Dilek, 2015). Arıtma çamurları çevre ve insan sağlığı açısından ağır metaller (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, Hg, As), PCBS (poliklorlanmış bifeniller), PAHS (polisiklik aromatik hidrokarbonlar), dioksin, pestisit, fenoller gibi kimyasallar, helmint yumurtaları ve virüs gibi patojenleri içermektedir (Tyagi ve Lo, 2013). Arıtım cinsine ve amacına göre arıtma çamurlarının türleri Şekil 1.3'te gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Arıtma çamurunun fiziksel özellikleri (Zeynalova, 2019; Yapıcıoğlu ve Demir, 2017)

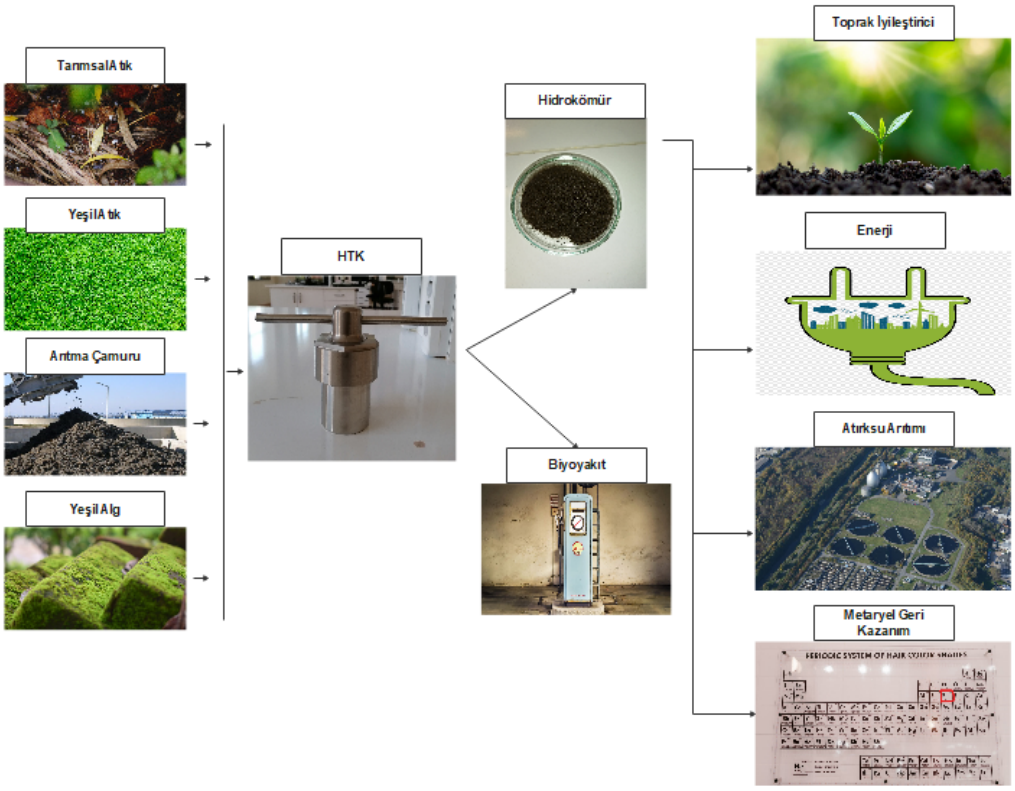
1.7. Neden Çamurdan Hidrokömür?

Biyokömürler, geleneksel bir piroliz yöntemi kullanılarak üretilebilir, bu nedenle pirokömür olarak adlandırılır. Bununla birlikte, çamur gibi yüksek nem içeriğine sahip hammaddeler için, çok fazla enerji tüketen hammaddelerin ön kurutma işlemine ihtiyaç vardır. Geleneksel biyokömür, piroliz, kavurma, flaş karbonizasyon ve gazlaştırma gibi çeşitli termokimyasal yöntemlerle (%10'a kadar nem içeren) kuru hammaddeden üretilir. Bununla birlikte, bu termokimyasal süreçler, ekonomik olarak uygun olmayan önceden kurutmayı gerektirdiklerinden, kentsel atıklar gibi ıslak biyokütleyi biyokömüre dönüştürmek için oldukça fazla enerji gerektirirler. Enerjiden tasarruf etmek için, ön arıtma işlemi olarak kurutmaya gerek duymayan hidrotermal karbonizasyon (HTK), çamurun hidrokömüre dönüştürülmesi için daha iyi bir yaklaşım olacaktır (Fei ve ark., 2019; L. Wang ve ark., 2016; Zhuang ve ark., 2017). Arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonu (HTK) atık hacmini azaltması sonucu bir enerji kaynağı olarak hizmet eder. HTK sonrasında değerli ürünler elde edilebilir. Üretilen kömürün yüksek kalitesi nedeniyle, enerji üretimi ve depolama, atık su arıtımı ve toprak ıslahı gibi uygulamalar için kullanılabilmektedir (Tasca ve ark., 2019). Çamurdan türetilmiş biyokömür, besleme stoğundaki mineral içerikleri nedeniyle genellikle yüksek kül içeriğine sahiptir. Hidrokömürler, nispeten daha düşük karbon içeriği ve biyokömürlerden daha düşük ısıl değere sahiptir. Çamurda atıksuyundan zenginleştirilmiş besin elementleri bulunduğu göz önüne alındığında, tarımsal uygulama çamurdan üretilen hidrokömürler için daha iyi bir seçenek olacaktır (Fei ve ark., 2019; Yuan ve ark, 2016). Ayrıca, dönüşüm sırasında zenginleştirilebilecek potansiyel olarak toksik elementler dahil olmak üzere toksik maddelerden kaynaklanan ikincil kontaminasyon riskleri de dikkatlice incelenmelidir (Fei ve ark., 2019).

1.8. HTK ile Elde Edilen Ürünlerin Yararlı Kullanım Alternatifleri

Hidrokömürler, katı yakıt, toprak ıslahı, karbon tutma ve çevresel iyileştirme gibi birçok çevresel uygulamada (Tasca ve ark., 2019; Huangfu ve ark., 2020; Belete ve ark., 2021) ve ayrıca elektrokimyasal enerji depolaması için yüksek değerli

karbonlu malzemeler üretme (Belete ve ark., 2021; Sevilla ve Fuertes, 2016) potansiyeli açısından araştırılmaktadır. Yüzeyindeki fonksiyonel gruplar nedeniyle hidrokömürün, çeşitli kirleticilerin gideriminde (Belete ve ark., 2021; Huang ve ark., 2020; Zhang ve ark., 2020) düşük maliyetli potansiyel bir adsorban olduğu araştırılmaktadır (Belete ve ark., 2021). HTK işlemi, besin maddelerinin özellikle azot ve fosfor olarak geri kazanımını artırmak için kullanılabilir ve bitki büyümesini desteklemek ve toprağın çölleşmesini azaltmak için toprak düzenleyici olarak kullanılabilir (Maniscalco ve ark., 2020). Katı faz yanma sürecinde yardımcı yakıt olarak veya su/atıksu arıtma uygulamalarında adsorban olarak kullanılabilir (Malhotra ve Garg, 2020; Fakkaewve ark., 2018; Suárez-Iglesias ve ark., 2017). HTK işlemi sırasında oluşan proses atık suyu olarak da bilinen sıvı faz, proteinler ve fosfor gibi çeşitli makromoleküllerin strüvit olarak geri kazanılması için yüksek potansiyele sahiptir (Malhotra ve Garg, 2020). HTK önemli miktarda sulu faz ve sınırlı miktarda gaz üretir. Sulu faz tipik olarak besinler açısından zengindir ve potansiyel olarak tarım için (Mau ve ark., 2019; Belete ve ark., 2021; Belete ve ark., 2019) veya anaerobik çürütme (Poerschmann ve ark., 2014) için sıvı bir substrat olarak kullanılabilir (Belete ve ark., 2021). HTK işlemi Şekil 1.4 ile kısaca özetlenmiştir.



Şekil 1.4. HTK işlemi

1.8.1. Hidrokömürlerin anaerobik çürütücü üzerine etkileri

Anaerobik çürütme (AÇ), çok çeşitli atık biyokütleler kullanılarak metan üretiminin sağlandığı etkili bir süreçtir (Madsen ve ark., 2011; Ren ve ark., 2020). AÇ'de, metan üretimini, hızlandırmak için önemli çabalar sarf edilmektedir (Liwarska-Bizukojc ve Biernacki, 2010; Ren ve ark., 2020; Zhang ve ark., 2016). Araştırmacılar, biyokütlenin pirolizi ile üretilen biyokömürün metan üretimini artırdığını göstermişlerdir. Biyokömüre kıyasla, metan üretimini artırmak için hidrokömürün uygulanması kısıtlıdır (Ren ve ark., 2020; Barua ve Dhar, 2017). Yakın zamanda yapılan bir çalışma, ölü domuz karkaslarını işleyen AÇ işlemine hidrokömürün eklenmesinin metan verimini ve ayrıca metan üretim oranını artırdığını göstermiştir. Bununla birlikte, özellikle mikrobiyal açıdan ayrıntılı bir mekanizma hala bilinmemektedir. Önceki çalışmalar, hidrokömürün özelliklerinin (örneğin, redoks özellikleri) hammadde türlerine göre değiştiğini ve AÇ üzerinde farklı etkilere sahip olabileceğini göstermiştir ve bu konuda detaylı çalışmalara ihtiyaç vardır (Ren ve ark., 2020). Anaerobik çürütme (AÇ) sürecinde, hidrokömürün gerçek işlevlerini daha iyi

anlamak için, hidrokömürün eklenmesiyle metabolik yollardaki değişiklikleri ortaya çıkarmak çok önemlidir. HTK, hidrokömürlere ek olarak, polisakkaritler, uçucu yağ asitleri ve aromatik organik bileşikler gibi organik bileşikler açısından zengin büyük miktarlarda sıvı fraksiyonlar veya arıtılmış su üretir (Danso-Boateng ve ark., 2015; Gaur ve ark., 2020). Proses suyundaki toplam çözünmüş organik karbon, enerji üretimi için potansiyel bir ikincil hammadde olarak kullanılabilen ham besleme stoğunun yaklaşık %10-30'unu oluşturur (Gaur ve ark., 2020; Broch ve ark., 2013; Villamil ve ark., 2018). Posmanik (2017) bir model biyokütle hammaddesi üzerinde çalışmışlar ve hidrotermal sistemlerden gelen proses suyunun AÇ için bir hammadde olarak kullanılmasını önermişlerdir.

1.8.2. HTK ile fosfor geri kazanımı

Fosfor, gübre endüstrisinde fosfat esaslı gübre üretiminde kullanılmaktadır. Ticari olarak fosfor, fosfor kayaçlarından elde edilir ve yenilenemeyen bir kaynak olarak kabul edilir. Fosfor (P), Avrupa için "kritik bir hammaddedir" yani bu element stratejik öneme sahiptir. Avrupa mevzuatı atık materyallerden P geri kazanımındaki artış için baskı yapmakta ve finansman sağlamaktadır (Maniscalco ve ark., 2020). Çalışmalar, atık biyokütlenin ve özellikle kuru bazda ağırlıkça %4'e kadar su içeriğine sahip arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonu ile toplam fosfor içeriğinin %95'ine kadar geri kazanılmasının mümkün olabileceğini göstermiştir (Maniscalco ve ark., 2020; Marin-Batista ve ark., 2020; Ranzi ve ark. 2020; Becker ve ark., 2019; Bhatt ve ark., 2018). HTK sırasında, fosfor elementinin katı faza ayrıldığı ve geri kazanılan hidrokömürün asidik ortamda işlenmesinin, içeriğindeki P'un çözünür hale geçerek sulu faza taşınmasına neden olduğu kanıtlanmıştır.

1.8.3. Hidrokömür ile kirleticilerin adsorpsiyonu

Biyokütle, özgül yüzey alanı ve yüzey bileşimi açısından üstün özelliklere sahip, oldukça gözenekli karbonlu bir yapıya dönüştürülebilir. Kirleticiler, hem iç yüzeydeki fiziksel yakalama mekanizması hem de gözenekli malzemenin yüklü yüzeyindeki kimyasal bağlanma yoluyla karbon matrisi içinde adsorbe edilir. Ayrıca, nihai

malzeme için gerekli özelliklere bağlı olarak, HTK işletme ve aktivasyon adımı, işletim parametrelerinin ayarlanmasıyla daha da özelleştirilebilir (Correa ve ark., 2017). Bernardo (2020), çürümüş çamurdan HTK ile aktif karbon üretmiş ve bunların fosfor adsorpsiyonuna yönelik aktivitelerini test etmiştir. Ca, Al, Fe vb. gibi yüksek gözeneklilik konsantrasyonu ile birlikte yüksek katyon konsantrasyonunun fosfatların atıksudan uzaklaştırılmasını kolaylaştırdığını göstermişlerdir.

1.8.4. Hidrokömürün toprak ıslahı amacıyla kullanılması

HTK işlemi, besin maddelerinin özellikle azot ve fosforun geri kazanımı için kullanılabilir; bitki büyümesini desteklemek ve toprağın çölleşmesini azaltmak için toprak düzenleyici olarak kullanılabilir (Maniscalco ve ark., 2020). Evsel atıksu arıtımında oluşan arıtma çamurundan elde edilen hidrokömürler katma değerli geri dönüşüm için fizibilitesi açısından analiz edilmektedir. Hidrokömür, bozulmuş ve kirlenmiş topraklarda toprak ıslahı için giderek daha fazla kullanılmaktadır. Çok sayıda çalışma, toprağa uygulanan hidrokömürün, toprağın gözenekliliğini ve toprak organik madde içeriğini (SOM) etkili bir şekilde artırabildiğini, toprağın mikrobiyal büyümesi ve üremesi için iyi bir ortam sağladığını, böylece toprak kalitesini iyileştirdiğini ve ürün verimini artırdığını göstermektedir. Hidrokömürün toprak gözenekliliği üzerinde önemli bir etkisi vardır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

HTK'nun tarihi 1910'lara kadar ulaşmaktadır. 1913 yılında yapılan çalışmada HTK ile selülozu kömür benzeri yapılara dönüştürmüşlerdir (Bergius, 1913).

1932 yılında ise 150 – 350 °C sıcaklıkta çeşitli biyokütleleri HTK ile muamele edilmiştir (Berl ve ark., 1932).

Hu (2008), yapılan çalışmada HTK yöntemine pH etkisini incelenmiş ve C/H/O bileşimlerindeki farklı dekompozisyon işleyişleri bulmuşlardır.

Kıvanç (2011), yüksek lisans tez çalışmasında HTK yöntemi ile glikoz, laktoz, pirina ve fındıkkabuğu gibi biyokütlelerden nano ölçekli karbon içeriği yüksek malzemeler sentezlemiştir.

Uskan (2008), çeşitli biyokütle örneklerini kritik altı ve yakın kritik sıcaklıklarda HTK yöntemi ile incelemiştir. Bu işlemler sonucu oluşan katı ve sıvı fazların analizlerini yaparak değerlendirmelerini yapmış, hidrotermal dönüşümleri yapılan ürün dağılımında katalizör ve sıcaklığın etkisini incelemiştir.

Esen (2011), ortamda bulunan nano metal oksit partiküllerinin etkisinde farklı tip boyar maddelerin (Malahit yeşili ve Titan sarısı) fotokataltik bozundurmasını incelemiş, her iki katalizörü hidrotermal olarak sentezlemeyi başarmıştır.

Donar (2013), HTK yöntemini kullanarak TiO_2, ZnO ve SnO_2 nano parçacıklarını başarılı bir şekilde sentezlemiş, sentezlenen metal oksit nano parçacıklarının n-selüloz (model biyokütle) pirolizindeki katalitik etkisini incelemiştir.

Kabadayi (2016), suyu alınmış meyve posası ve tavuk gübresinin HTK yöntemi kullanarak ile oluşan katı ve sıvının (proses suyu) yeniden kullanılmasını incelemiş ve

hidrotermal karbonizasyonun 225 ºC'de üç döngüde gerçekleştirerek linyite göre daha kaliteli bir ürün elde etmiştir.

Zhai (2017), kanalizasyon çamuru ve farklı biyokütleleri kullanarak hidrotermal karbonizasyonda sıcaklık ve enerji geri dönüşümünün etkilerini araştırmıştır. Kanalizasyon çamuru ve atık biyokütle için etkin arıtmanın sağlandığını ve atık biyokütlenin belirli bir sıcaklıkta karbonlaştırma işlemi sırasında enerji geri kazanım hızını önemli ölçüde artırdığını çalışmalarında göstermişlerdir.

Peng (2016), "HTK yöntemini kullanarak artma çamurundan kömür üretimini, ısıl ve termal özelliklerine ilişkin kapsamlı bir çalışma yapmışlardır".

Zhai (2016), "kanalizasyon çamurunun hidrotermal karbonizasyonuna besleme suyu pH'nin etkisini ve ağır metal risklerini araştırmış, uygun pH aralığında ağır metallerin birikiminin önemli ölçüde etkilendiğini çalışmalarında ortaya koymuşlardır".

Oliveira (2013), tarımsal kalıntıların hidrotermal karbonizasyonu üzerine yaptıkları çalışmalarında, hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle organik atıkları kahverengi kömürle karşılaştırılabilir katı bir yakıt haline başarılı bir şekilde dönüştürmüş ve proses suyunun biyogaz tesislerinde enerji verimliliğini artırmak için kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır.

Gaur (2020), yaptığı çalışmada, atık çamurdan enerji geri kazanımını en üst düzeye çıkarmak için HTK ve anaerobik çürütme arasındaki proses entegrasyonunu deneysel olarak incelemiş ve dokuz farklı hidrotermal reaksiyon şiddetini (yani, 3 farklı sıcaklık ve 3 farklı reaksiyon süresi) test etmişlerdir. Sonuçlar, reaksiyon süresinin HTK yan ürünlerinin (yani, hidrokarbon ve proses suyu) kalitesini etkileyen önemli bir parametre olduğunu göstermektedir. Bulgular, hidrokömürün veriminin %73'ten %49'a düştüğünü ve reaksiyon şiddetinin sırasıyla 4.4'ten 8.0'a yükseldiğini göstermektedir. Öte yandan, reaksiyon şiddeti arttıkça çamurda dekarboksilasyon süreçleri ve dolayısıyla hidrokömürün kalorifik değerini (HHV) iyileştirmiştir.

Hidrokömürün yanma davranışı, yüksek reaksiyon şiddetinde oksijen kaybını doğrulamıştır. En düşük reaksiyon şiddetinden (4.4) gelen proses suyu, kolayca parçalanabilen organik maddenin mevcudiyeti nedeniyle 227 mL CH_4 ile en yüksek biyometan potansiyelini ve 19 mL CH_4 ile en yüksek üretim oranını göstermiştir. Öte yandan, daha yüksek reaksiyon şiddetinden (7.7) gelen proses suyu, oluşum rekalsitrant veya inhibe edici ürünler nedeniyle, 28 mL CH_4 ile en düşük biyometan potansiyelini ve 1.6 mL CH_4 ile en düşük üretim oranını göstermiştir.

X. Liu (2020), yaptığı çalışmada, atıksu çamurunun (SS) hidrotermal karbonizasyonu (HTK) 270 ℃ sıcaklıkta ve sonuçta 7–9 MPa basınçta 2 saatte gerçekleştirilmiştir. 2–12 aralığındaki besleme suyu pH değerlerinin hidrokarbon karakteristikleri, organik bileşen ve termal davranış üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Sonuç, pH değeri arttıkça kül içeriğinin bir düşüş eğilimi gösterdiğini ve hidrokömürün içindeki organik bileşenlerin SS'den önemli ölçüde daha basit hale geldiğini göstermektedir. Hidrokömür, asidik bir ortamda yağlı bir madde üretmek için daha faydalıdır ve alkali ortamlar, N içeren organik bileşiklerin ve keton organiklerinin oluşumunu özellikle güçlü alkali ortamlarda destekler. SS ile karşılaştırıldığında, hidrokarbon yanma aralığı 100 ℃ kısaltılmış ve hidrokömürün yanması daha dayanıklı olmuştur. Hidrokömürün organik bileşimi ve yanma performansı göz önüne alındığında, 270-5 koşulunda hazırlanan hidrokömürün en iyi etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Besleme suyu pH değerlerinin hidrotermal karbonizasyon sürecinde hidrokarbon karakteristikleri, organik bileşen ve ısıl davranış üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuç, pH değerinin artmasıyla birlikte biyokömürün fizikokimyasal özelliklerinin çok az değiştiğini ve sadece kül içeriğinin bir düşüş eğilimi gösterdiğini göstermektedir. Bu arada, SS ile karşılaştırıldığında, hidrokömürün organik bileşeni daha basittir.

Marin-Batista (2020), yaptığı çalışmada, atıksu çamurunun anaerobik çürütülmesinden türetilen sindirimi enerji geri kazanımı için yararlı malzemelere dönüştürmek için hidrotermal karbonizasyonun (HTK) potansiyelini değerlendirmektedir. Asit özütleme, kül içeriğini %50 azaltarak, katı yakıtlar kadar ilgi çekici olan 20.5-23.1 MJ/kg aralığında daha yüksek ısıtma değerlerine sahip linyit

benzeri iyileştirilmiş hidrokömürler üretmiştir. Proses suyunun anaerobik çürütme, biyogaz şeklinde ek enerji geri kazanımı sağlamıştır (sırasıyla 180 ve 210 °C'de sonuçlanan proses suyundan 325 ve 279 mL CH_4/g VS- standart sıcaklık ve basınçta; STP). En yüksek HTK sıcaklığında, başlangıçtaki sindirimin C içeriği ile HC240 hidrokömürünün kül içermeyen bazda karşılaştırılmasından da anlaşılacağı üzere, orta derecede karbonizasyon gerçekleşmiştir (sırasıyla %55.3 ve %62.8). Hidrokömürlerin enerji içeriği ve düşük HTK sıcaklığında (180 °C) üretilen proses suyunun anaerobik çürütücüde üretilen metan, sindirim hammaddesindeki enerji içeriğinin ~%95 potansiyel geri kazanımına izin verir. HTK için 180 ila 210 °C'lik hafif bir sıcaklık önerilir. Önerilen değer kazandırma yol hidrokömür enerji geri kazanımı asit yıkama ile iki aşamadır.

Ren (2020), yaptığı çalışmada hidrokömürle kolaylaştırılmış anaerobik çürütme, yüzey oksijen içeren fonksiyonel gruplar aracılığıyla doğrudan türler arası elektron transferinin kanıtını ortaya koymak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, atıksu çamurundan türetilen hidrokarın (SH) glikozun metan üretim oranını %37 artırdığını göstermiştir. SH, asetattan metan üretim oranını arttırmış, ancak asitleşmeyi ve H_2/CO_2'den metan üretim oranını etkilemiştir. SH, H, e^- ve CO_2'yi metana dönüştürerek doğrudan türler arası elektron transferine (DIET) bağlı olabilen hidrojenotrofik metanogenezi arttırmıştır. SH ile işleminde Trichococcus ve Methanosaeta anaerobik çürütücüde baskındır. Mısır samanından (CH), Enteromorpha alglerinden (EH) ve kavak ağacından (PH) türetilen hidrokömürler ve ayrıca aktif karbon (AC) da anaerobik çürütme sürecinde test edilmiştir. SH, CH ve EH, kontrol deneyinden sırasıyla %39, %15 ve %20 daha yüksek olan metan üretim oranlarını artırmıştır.

Usman (2019), yaptığı bu çalışma, çamur, mısır samanı, kavak ağacı ve Enteromorpha yosunu gibi farklı hammaddelerden elde edilen hidrokömürlerin eklenmesiyle metan verimi ve metan üretim oranının sırasıyla %32-52 ve %51-84 artığını göstermiştir. Hidrokarbonlar belirli miktarda organik adsorbe edebilse de adsorpsiyon kapasitesi anaerobik çürütme ile ilişkili değildir. 3 boyutlu floresan uyarma emisyon matrisi analizi, hidrokömürlerin her tür floresan bileşiğin

bozulmasını artırdığını ortaya koymuştur. Fourier-transform kızılötesi spektroskopi analizi, hidrokömürlerin anaerobik çürütme sırasında aromatik, amino asitler, amid I ve amid II fonksiyonel grup bileşiklerinin konsantrasyonlarını önemli ölçüde azalttığını göstermiştir. Hidrokömürler ayrıca, gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi ile ortaya konduğu üzere azotlu, aromatik ve fenolik bileşiklerin daha yüksek bozulmasına yol açmıştır. Ek olarak, hidrokömürlerin kısmen bozunma sırasında konsantrasyonu artan düşük sayıda organik türe neden olduğu gösterilmiştir. Mikrobiyal analiz, hidrokarların, geniş bir yelpazedeki çeşitli türleri bozma kabiliyetine sahip olan sintrofik bakterilerin (örneğin, Syntrophomonas ve Syntrophorhabdus) aromatik ve fenolik organikler dahil organik türleri büyümesini arttırdığını göstermiştir. Hidrokarlar ayrıca, Geobacter ve belirli metanojenler (Methanosaeta ve Methanobacterium) dâhil olmak üzere doğrudan türler arası elektron transferi (DIET) işleminde yer alan bilinen mikropların zenginleştirilmesi dikkate alındığında, türler arası elektron transferini de kolaylaştırmıştır. Mevcut araştırma, hidrokarların metan verimini ve metan üretim oranlarını sırasıyla %32-52 ve %51-84 artırdığını ve adsorpsiyonun AD'nin artışı ile illaki ilişkili olmadığını ve spesifik mikrobiyal topluluğun oluşumunun daha önemli olduğunu göstermiştir.

Wang (2020), yaptığı çalışma, mikroalg Chlorella bazlı hidrokarın (HC-C) ve makroalg Laminaria bazlı hidrokarın (HC-L) farklı organik yükleme oranları (OLR) altında sürekli bir anaerobik çürütücü (AÇ) reaktörü üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Hidrokarlar takviyeli reaktörlerin AD proses stabilitesi, OLR'nin 2.6'dan 6.5 g KOİ/L*gün'e yükselmesi altında iyi bir şekilde gerçekleştirildi ve HC-C ve HC-L ilavesi, günlük metan verimini sırasıyla %36.0 ve %31.4 oranında önemli ölçüde artırabildiği görüldü. İki alg hammaddesinin temel O içeriği benzer olmasına rağmen, HC-C, HC-L'den daha az oksijen içeriyordu ve bu, daha uzun HTK tutma süresinin neden olduğu HTK işlemi sırasında Chlorella'da Laminaria'dan daha yoğun dehidrasyon reaksiyonu gösterdi. HC-C ve HC-L'nin pH değerleri 5.7 ± 0.0 ve 5.4 ± 0.0 idi. Laminaria'daki kül içeriği Chlorella'nın 6 katıydı, ancak HC-C ve HC-L arasında önemli bir fark yoktu. Bu çalışma, atıksu arıtımı ve enerji geri kazanımında yosun bazlı hidrokarbonların potansiyel uygulaması üzerine bir sonuç sağlamıştır. Ayrıca, dehidrasyon, dekarboksilasyon reaksiyonları genellikle HTK işlemi sırasında

meydana gelmiş ve daha düşük H/C ve O/C atom oranlarına sahip kaba ve düzensiz hidrokömür oluşturmuştur. HC-C ve HC-L'nin yüzeyinin pürüzlü ve düzensiz olduğu bulunmuştur.

Yu (2018), yaptığı bu çalışmada, anaerobik granül çamurun (AGS) kullanım verimini maksimize etmek için hidrotermal ürünlerdeki C, N ve P dağılımlarına göre AGS'nin hidrotermal karbonizasyonu (HTK) farklı sıcaklıklarda (160–240 °C) incelenmiştir. Hidrokarbonun element bileşimi ve yakıt özellikleri değerlendirilmiştir. Sonuçlar, hidrokarbondaki C yüzdelerinin HTK sıcaklığındaki artışla birlikte %43.79'dan %49.81'e yükselirken, N tersi bir eğilim göstererek %9.58'den %5.49'a geriledi. AGS'nin süpernatanında, proteinlerin ve karbonhidratların konsantrasyonları sırasıyla 24.23 ve 200.53 mg/L idi. 160 °C'de HTK'dan sonra konsantrasyonları sırasıyla 881.43 ve 5036.05 mg/L'ye yükselmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, AGS'den salınan protein ve karbonhidrat miktarının, geleneksel olarak anaerobik olarak sindirilmiş çamurdan çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu gözlem, bu çalışmada kullanılan AGS'nin daha yüksek organik madde içermesi ile ilişkilendirilebilir. Esas olarak proteinlerden ve karbonhidratlardan oluşan madde içeriğidir (VS içeriği). Hidrotermal işlem ayrıca hidrolizattaki uçucu yağ asitleri (VFA) konsantrasyonunda dikkate değer bir artışa yol açar, toplam VFA'lar, HTK sıcaklığındaki 160 °C'den 240 °C'ye artışla 454.31 mg/L'den 2557.68 mg/L'ye sabit bir artış göstermiştir. Öte yandan, çözünür toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonu, ham AGS'nin süpernatantında 1118.80 mg/L'den, 160 °C'de HTK'dan sonra hidrolizatında 15611.11 mg/L' ye yükseldi ve sıcaklık 160 °C'den yükseldikçe yükselmeye devam etti. 200 °C, sıvı fazdaki C yüzdesi %37'den (160 °C'de) %62'ye (240 °C'de) değişmiştir. Hidrokömürün daha yüksek ısıtma değeri, 160 °C'de 20 MJ/kg ‘den 240 °C'de maksimum 24 MJ/kg'a yükselmiştir. Bununla birlikte, hidrokarbon verimi önemli ölçüde %62'den % 32'ye düştü. Sonuç olarak, en yüksek net enerji çıkışı 160 °C'de elde edilen yaklaşık 6.86 MJ/kg olmuştur. Van Krevelen diyagramından elde edilen sonuçlar, dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarının AGS'nin HTK'sı sırasında meydana geldiğini göstermiştir.

Zhang (2020), yaptığı çalışmada, elde edilen hidrokömürün temel yakıt özellikleri, kül bileşimi, müteakip piroliz davranışı ve ilgili reaksiyon kinetik parametreleri değerlendirilmiştir. Sonuçlar, hidrotermal arıtmanın, yüksek üst ısıl değer (HHV) ve düşük N ve S içerikli hidrokarbonun yakıt özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. FTIR analizi, hemiselülozun hidrolizinden organik asitlerin, N içeren fonksiyonel grupların bozunmasını teşvik ettiği hidrotermal işlem sırasında pirinç samanı (RS) ve arıtma çamuru (SS) arasındaki sinerjinin varlığını gösterdi. Ek olarak, kül bileşimi analizleri, elde edilen hidrokarın, kohidrotermal işlem sırasında alkali metallerin yüksek uzaklaştırma verimliliğinin bir sonucu olarak yüksek kül füzyon sıcaklığına sahip olduğunu göstermiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

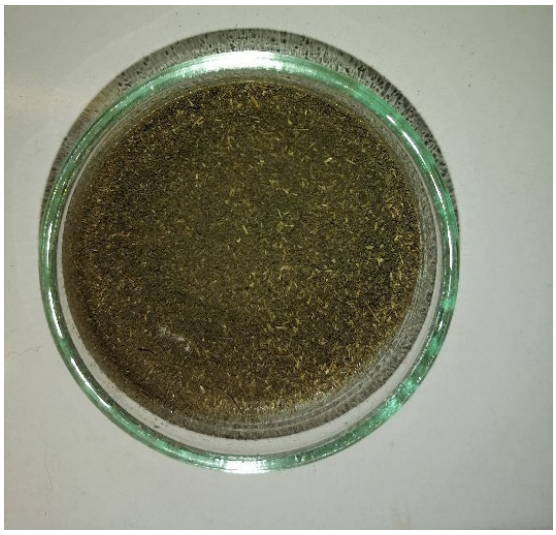
3.1.1. HTK için kullanılan ham çamur karakterizasyonu

Çalışmanın bu iş paketinde öncelikle çamurun karakterizasyonu yapılmış, daha sonra bu çamurlardan HTK yöntemi ile hidrokömür elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan arıtma çamurları Şanlıurfa Merkez Atıksu Arıtma Tesisi'nin yoğunlaştırıcı çıkışından ve geri devir hattından temin edilmiştir. Öncelikle arıtma çamurlar için Çizelge 3.1'de verilen parametreler ışığında karakterizasyon çalışması yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Arıtma çamurlarının karakterizasyonu için analizlenen parametreler

Analizlenen Parametreler	**Standart Yöntem**	**Kullanılan Cihaz/Ekipman**
pH	SM 4500–H^+ B	pH Metre, Hanna, HI 221
Sıcaklık ^oC		pH Metre, Hanna, HI 221
Toplam Katı Madde (mg/L)	TS 9546 EN 12880 SM 2540 G	Etüv, Nüve FN 500
Uçucu Katı Madde (mg/L)	TS EN 12879 SM 2540 G	Kül Fırını, Mikrotest
Toplam Askıda Katı Madde (mg/L)	SM 2540 D	Etüv, Nüve FN 500
Toplam Uçucu Askıda Katı Madde (mg/L)	SM 2540 D	Kül Fırını, Mikrotest
Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	SM 5220 COD by CLosed Reflux Method (APHA, 2005)	Termoreaktör, Spekctroquant TR 420
Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	SM 5220 COD by CLosed Reflux Method (APHA, 2005)	Santrifüj, Hettich Rotanta 460 S Termoreaktör, Spekctroquant TR 420
Çamur Hacim İndeksi (SVI) (mL/g)	SM 2710D	Buhner Hunisi
Elemental Analiz (C, H, N, S)	Standart	Flashsmart Instruments

Materyal olarak Şekil 3.1'de görülen kentsel arıtma çamuru kullanılmıştır. Hidrokömürleştirme işleminden önce arıtma çamuru 103 ^{0}C kurutularak, 2 mm elek aracılığıyla elenerek deneysel çalışmalar için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.1. Arıtma çamuru

3.1. Yöntem

3.2.1. HTK ile hidrokömür üretimi

HTK işlemi için HTK reaktörünün özellikleri belirlenmiştir. HTK reaktörü basınçlı 100 mL paslanmaz çelikten ibarettir. Şekil 3.2'de görünen hidrotermal sentez reaktörü üretici firmadan temin edilmiştir. Reaktör etüve yerleştirilerek istenen sıcaklık ayarlanmış ve işlem gerçekleştirilmiştir. Reaktör içinde oluşan basınç, otojenik (kendinden kaynaklanan) basınç olduğundan herhangi basınç ayarı söz konusu değildir. HTK'da çalışma basıncı, kendiliğinden oluştuğu ve verilen sıcaklıktaki suyun buhar basıncına eşit olduğu için kontrol edilmeyen bir parametredir.



Şekil 3.2. HTK reaktörü

Literatürden elde edilen bilgiler ışığında HTK'dan elde edilen hidrokömürün verimine hammadde çeşidi (biyokütle/su oranı), sıcaklık ve reaksiyon süresi etki etmektedir. Bu nedenle, bu parametreler değişken olarak kabul edilerek bir optimizasyon çalışması yürütülmüştür. Bu optimizasyon çalışması için Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarım Programı (Stat-Ease Design Expert 7.0.3) kullanılmıştır. Her değişken parametre için maksimum ve minimum değerler belirlenmiştir. Bu parametre aralıkları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Değişken parametreler ve minimum ve maksimum değerleri

Değişkenler	**Minimum Değerler**	**Maksimum Değerler**
Katı/Sıvı Oranı	1/25 (0.04)	1/10 (0.1)
Sıcaklık (C^o)	180	250
Reaksiyon Süresi (sa)	1	3

Bu değişken parametrelerin ısıl değer ve enerji verimi üzerine etkileri belirlenebilmesi için elementel analiz yapılmıştır. Çalışmada kullanılan 18 adet (17 hidrokömür + 1 Ham çamur) materyalin karbon, oksijen, hidrojen, kükürt ve azot içeriklerini belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Harran Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarında bulunan Thermoscientific Flashsamart elementel analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Materyallerin bileşimindeki C, H, N ve S yüzdeleri belirlenmiştir. Oksijen yüzdesi ise; farktan hesaplandı (eşitlik 3.1)(Biçil, 2014). Belirlenen maksimum ve minimum aralıkta çalışmak üzere Box-Behnken İstatistiksel dizayn programı kullanılarak

(Çizelge 3.3) HTK işletim koşullarına göre 17 adet deney ile hidrokömür elde edilmiştir.

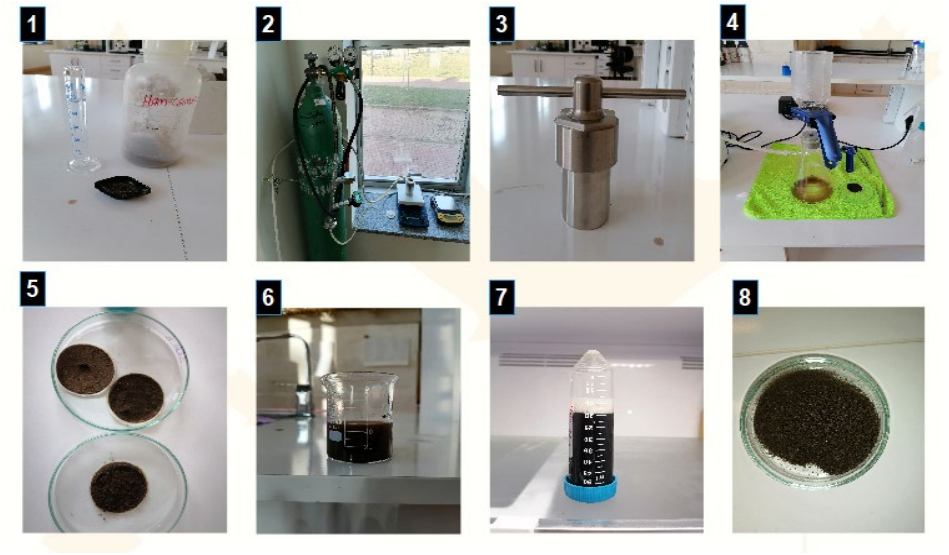
Çizelge 3.3. HTK ile hidrokömür üretimi ve karakterizasyonu

	DEĞİŞKENLER		
DENEY NO	**KATI/SIVI ORANI**	**SICAKLIK (C^0)**	**SÜRE (SAAT)**
1	0.07	180	3
2	0.07	215	2
3	0.04	250	2
4	0.07	215	2
5	0.04	180	2
6	0.10	180	2
7	0.07	250	3
8	0.07	215	2
9	0.10	215	3
10	0.07	250	1
11	0.04	215	3
12	0.07	215	2
13	0.10	215	1
14	0.07	180	1
15	0.07	215	2
16	0.04	215	1
17	0.10	250	2

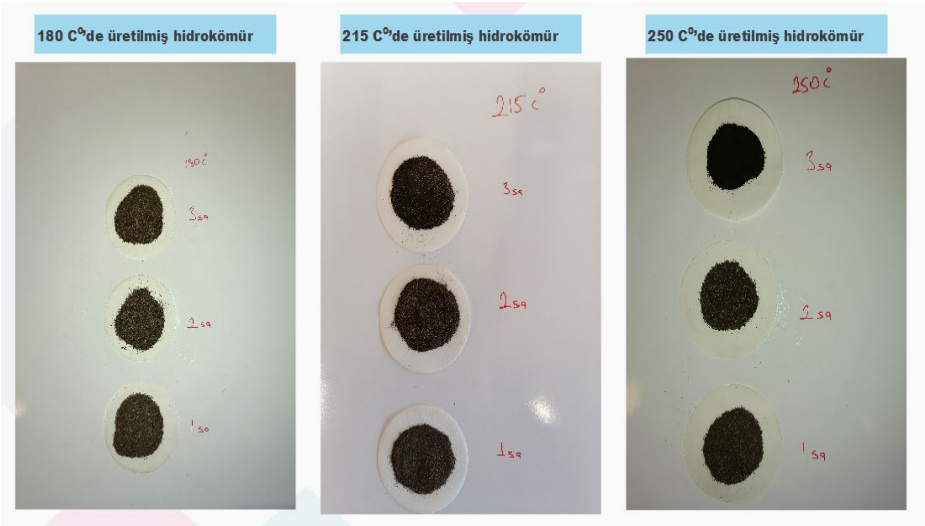
Hidrotermal karbonizasyon deneylerinde yukarıda belirtilen her bir deney seti için (Şekil 3.3) kuru çamur ve 50 mL deiyonize su, 100 mL hacme sahip paslanmaz çelik reaktör içine konularak karıştırılmıştır (1). Reaktör N_2 gazı ile saflaştırılıp preslenerek reaktör kapağı sıkıca kapatılmıştır (2). Sıcaklık ayarı yapılan etüve reaktör yerleştirilerek 1 sa, 2 sa ve 3 sa süreyle hidrotermal reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda reaktör etüvden çıkarılarak basınç ve sıcaklık atmosfer koşullarına geldiğinde hidrokömür ve sıvı fraksiyon birbirinden ayırılmıştır (3). Hidrokömür, bir vakumlu filtrasyon tertibatı ile filtre edilerek 105 ^{0}C'de 24 saat kurutulmuştur (4-5). Sıvı fraksiyon Hettich Rotanta 460 S model marka cihazda 4000 rpm'de santrifüjlenerek 0.45 µm şırınga filtre ile filtre edilmiştir (6-7). Tüm hidrokömürler ve ham çamur

öğütülerek kullanımdan önce 2 mm'lik bir elekten geçirilmiştir (8). Toplamda 17 HTK işlemi gerçekleştirilip 17 hidrokömür numunesi + ham evsel çamur toplam 18 numunenin Çizelge 3.3'de verilen analizleri yapılmıştır ve denklemler kullanılarak, hidrokömür verimi, karbon verimi, ısıl değer, enerji yoğunluğu ve enerji verimi hesaplanmıştır. Farklı sıcaklık ve sürede üretilen hidrokömür görselleri Şekil 3.4'te verilmiştir.

$$O\ \% = 100 - (C\ \% + H\ \% + N\ \% + S\ \%) \tag{3.1}$$



Şekil 3.3. Hidrokömür deneylerine ait akış şeması



Şekil 3.4. Farklı sıcaklık ve sürelerde üretilen hidrokömürler

3.2.2. HTK ile üretilen hidrokömürlerin ısıl değerinin ve enerji verimlerinin belirlenmesi

Çamurun HTK işlemi sonrası oluşan hidrokömürlerin hidrokömür verimi, karbon verimi, enerji dengesi, enerji yoğunluğu ve enerji verimi hesaplanmıştır. Hidrokömür verimleri deneyler sonucunda elde edilen katı ürünlerin kütlesinin, ham çamur kütlesine oranlanarak eşitlik 3.2'de, enerji yoğunluğu, eşitlik 3.5'te, enerji veriminin değeri ise eşitlik 3.6 kullanılarak hesaplanmıştır. Isıl değer artışını hesaplamak için eşitlik 3.7 kullanılmıştır.

$$\text{Hidrokömür verimi (\%)} = \frac{\text{Hidrokömürün kuru ağırlığı (g)}}{\text{Çamurun kuru ağırlığı (g)}} \times 100 \quad (3.2)$$

Karbon verimi, her birinde toplam karbon kütlesi olarak tanımlanmıştır.

$$\text{Karbon verimi (\%)} = \frac{\text{Üründeki karbonun kuru ağırlığı (g)}}{\text{Çamurdaki karbonun kuru ağırlığı (g)}} \times 100 \quad (3.3)$$

(Gaur ve ark., 2020)

Enerji dengesi hesaplamaları;

Çamur ve hidrokömürün üst ısıl değeri (HHV), Dulong denklemine göre bileşimin temelleri:

$$=4.18 \times ((78.4 \times C)+(241.3 \times H)) \quad (3.4)$$

(Aksoğan Korkmaz, 2022)

HHV, üst ısıl değeridir (MJ/kg) ve C, H, O, kurutulmuş katı numunelerde kütle yüzdesidir.

$$\text{Enerji yoğunluğu} = \frac{\text{kurutulmuş hidrokömürün HHV'si}}{\text{Çamur HHV'si}} \quad (3.5)$$

$$\text{Enerji verimi(\%)} = \frac{\text{Kurutulmuş hidrokömür kütlesi} \times \text{kurutulmuş hidrokömürün HHV'si}}{\text{Çamur kütlesi} \times \text{çamurun HHV'si}} * 100 \quad (3.6)$$

(Marin-Batista ve ark., 2020)

$$\text{Isıl değer artış (\%)} = \frac{Hidrokömürün\ ısıl\ değeri}{Ham\ çamur\ ısıl\ değeri} * 100 \quad (3.7)$$

(Tanış, 2021)

Isıl değer ve enerji verimi hesaplandıktan sonra yapılan analizler için Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarım Programı ile en üst ısıl değer ve enerji verimini veren hidrokömürü üreten HTK deneysel koşullar belirlenmiştir. Yapılan analizler (Çizelge 3.4) ışığında ham evsel ve hidrokömürlerin H/C ve O/C oranları ile literatürdeki doğal kömür ve biyokömür ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.4. Ham çamur ve hidrokömürlerde analizlenecek parametreler

Numune Adı	Numune Sayısı	Tüm Numunelerde Analizlenecek Parametreler	Kullanılan Cihaz/Ekipman	Hesaplanacak Parametreler
Ham Çamur	1	Elemental analiz (C, H, N, S,)	Flashsmart Instruments	Hidrokömür verimi Karbon verimi Isıl Değer Enerji yoğunluğu Enerji verimi
Çamurdan elde edilen hidrokömür	17			
Toplam	**18**			

3.2.3. HTK sonrası hidrokömür ile adsorpsiyon çalışmaları

3.2.3.1. Adsorbanların karakterizasyonu

Ağır metaller (Pb, Cd, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, Zn) toksisite biyolojik bozunmadan ve besin zinciri boyunca birikimden dolayı sorunludur ve ekolojik çevre ve insanlar için tehdit edicidir. Ayrıca, organik kirleticilerden kaynaklanan çevresel kirlenme, potansiyel olumsuz ekolojik etkiler nedeniyle önem arz etmektedir. Bu durumda, ağır metallerin ve organik kirleticilerin topraktan ve sudan verimli bir şekilde uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Adsorpsiyon, düşük maliyeti ve yüksek verimliliği nedeniyle en uygun seçeneklerden biri olarak kabul edilmektedir. Adsorbsiyon çalışmasında kullanılan adsorban olarak Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarım Programının önerdiği ısıl değer olarak yakın nokta olan, orta nokta (katı/sıvı oranı 0.07, süre 2 sa, sıcaklık 215 ^{0}C) kabul edilerek deney seti yapılmıştır.

Adsorprsiyon çalışmalarında, başlangıç ağır metal konsantrasyonları, süre ve adsorban dozu değişken kabul edilerek Pb, Cd, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, Zn ağır metallerinin adsorbsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Bu çalışmada Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarım Programı (Çizelge 3.5) kullanılmıştır. Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarım Programının önerdiği adsorpsiyon deney setleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.5. Adsorbsiyon çalışmasındaki değişkenler

Değişkenler	**Minimum Değerler**	**Maksimum Değerler**
Başlangıç Ağır metal konsantrasyonu mg/L	5	50
Adsorban dozu, g/L	2.5	7.5
Süre (dk)	30	120

Belirlenen başlangıç ağır metal konsantrasyonu, seçilen hidrokömür (orta nokta) ve adsorban dozu ilave edilerek pH=7'ye ayarlandıktan sonra önerilen sürede 120 rpm'de Biosan OS-10 marka karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışımdan sonra 30 dk bekletilerek numuneler 3000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendi. Santrifüj sonrası numuneler (Şekil 3.5) 0.45µm şırınga filtreden geçirilip ağır metal analizleri için Harran Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde ICP OES marka model cihazda gerçekleştirilmiştir. 20 numunenin Pb, Cd, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, Zn giderimleri analiz edildi. Adsorbe edilen ağır metal miktarı (qe, mg/g) ve giderim verimi (%) eşitlik 3.8 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$qe=(Co-Ce)\ (V/M) \qquad (3.8)$$



Şekil 3.5. Adsorpsiyon çalışması

Çizelge 3.6. Ham çamur ve hidrokömür numuneleri için kesikli adsorpsiyon çalışmaları

Deney No	Başlangıç Ağır Metal Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorban Dozu (g/L)	Süre (dk)
1	27.5	5	75
2	50	5	120
3	27.5	2.50	120
4	5	2.50	75
5	27.5	5	75
6	5	5	30
7	27.5	7.50	120
8	27.5	5	75
9	27.5	2.50	30
10	27.5	5	75
11	27.5	5	75
12	50	7.50	75
13	50	5	30
14	5	5	120
15	27.5	7.50	30
16	50	2.50	75
17	5	7.50	75

3.2.4. HTK ile fosfor geri kazanımı

HTK'dan elde edilen hidrokömürlerden fosfor geri kazanımını değerlendirmek amacıyla, ham çamur ve HTK'dan elde edilen sıvılar kullanılmıştır. Katı/sıvı oranı sabit, sıcaklık ve süre değişken kabul edilerek 9 deney seti oluşturuldu. Analizlenecek deney setleri Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Deneysel çalışmaları tasarım değişkenleri

Deney No	**Sıcaklık (^{0}C)**	**Katı/Sıvı Oranı**	**Süre (Saat)**
1	180 C^0	0.07	1
2	180 C^0	0.07	2
3	180 C^0	0.07	3
4	215 C^0	0.07	1
5	215 C^0	0.07	2
6	215 C^0	0.07	3
7	250 C^0	0.07	1
8	250 C^0	0.07	2
9	250 C^0	0.07	3

Öncelikle HTK sonucu elde edilen [($Mg(OH)_2$ eklenmemiş ham HTK suyu] sıvıların PO_4^{3-}-P konsantrasyonları Harran Üniversitesi GAP Yenilenebilir Enerji ve Enerji Verimliliği Merkezi Biyokütle Laboratuvarında bulunan Schimazdu Marka İyon Kromatografisi Cihazında ölçülmüştür. Her bir numunenin pH'ı ölçülerek 5 M NaOH çözeltisi kullanılarak pH 9.5 'e ayarlanmıştır. Struvitin elde edilmesi için 1 M $Mg(OH)_2$ çözeltisi distile su kullanılarak hazırlanmıştır. Her bir değişken 3 seviyede incelenmiştir. Çizelge 3.8'de verilen deney setleri, 60 dk uygulama süresi ile 120 rpm'de Biosan OS-10 marka karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.8. Fosfor deney seti

Deney No	Numune Miktarı (mL)	Eklenen $Mg(OH)_2$ (g/L)
1-1	40	20
1-2	40	40
1-3	40	60

Çizelge 3.8. (devamı)

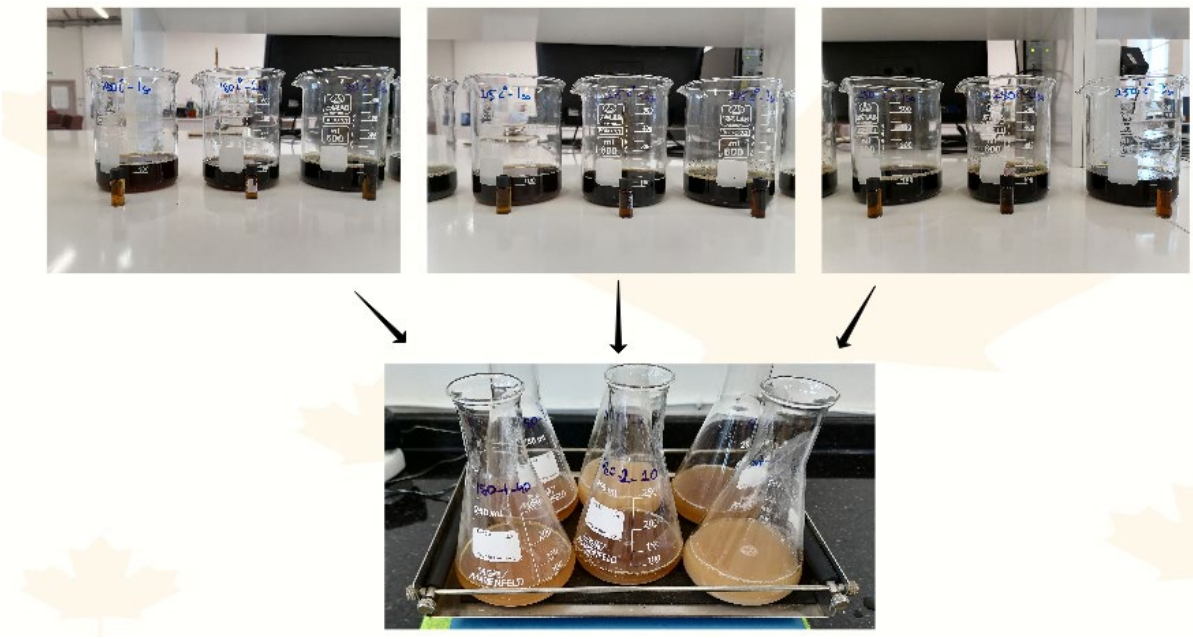
2-1	40	20
2-2	40	40
2-3	40	60
3-1	40	20
3-2	40	40
3-3	40	60
4-1	40	20
4-2	40	40
4-3	40	60
5-1	40	20
5-2	40	40
5-3	40	60
6-1	40	20
6-2	40	40
6-3	40	60
7-1	40	20
7-2	40	40
7-3	40	60
8-1	40	20
8-2	40	40
8-3	40	60
9-1	40	20
9-2	40	40
9-3	40	60

Karıştırma süresi tamamlandıktan sonra sütrivitin çökelmesi için bir süre beklenmiştir. Çöken numunelerin süpernatan sıvıları alınarak süpernatantın, PO_4^{3-}-P konsantrasyonu iyon kromatografisi ile analiz edilmiştir (Şekil 3.6). İlk sıvı fazdaki PO_4^{3-}-P konsantrasyonu ile struvit oluştuktan sonraki PO_4^{3-}-P karşılaştırılmıştır. Aradaki fark struvit tarafından tutulan PO_4^{3-}-P 'u göstermektedir. Strüvit oluşumu sırasında, eşmolar konsantrasyonlarda magnezyum, amonyum ve fosfor alkali pH altında reaksiyona girerek aşağıdaki denkleme göre struvit kristallerinin beyaz çökeltisi oluşturmaktadır.

$$Mg^{+2} + NH_4^{+} + HPO_4^{-2} + 6H_2O \longrightarrow MgNH_4PO_46H_2O \text{ (struvite)} + H^{+} \quad (3.9)$$

(Malhotra ve Garg, 2020)

Bu yöntem kullanılarak, mevcut toplam fosfat fosforunun ~%77-85'i strüvit olarak geri kazanılabilir. Tüm hidrokömürler için başlangıçtaki ve strüvit oluşturtan sonraki fosfat değerleri ölçülmüştür.



Şekil 3.6. HTK üst suları ile $Mg(OH)_2$ ilave edilen süzüntü örnekleri

3.2.5. Hidrokömürün toprak ıslahı için kullanılması

Box Behnken deney setlerinden elde edilen orta nokta (215 C^0, katı/sıvı oranı:0,07, 2sa) hidrokömürler kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan hidrokömürlerin elemental analiz sonuçları yaklaşık olarak %N=2.046, %C=38.408, %H=4.366, %O=55.18 ve %S=0'dır.

Sonuçlar, hidrotermal olarak karbonlaşan çamurun agronomik toprak değişiklikleri için potansiyelini kapsamlı bir şekilde değerlendirmede yardımcı olacaktır. Elde edilen hidrokömürlerin gübre niteliği değerlendirilmiştir.

3.2.5.1. Toprak karakterizasyonu

Çizelge 3.9'da toprak örneğinin tekstür (kum, silt, kil içeriği), kireç (%), yarayışlı fosfor (P), organik madde (%) ve toplam azot (%) analizleri Tarım ve Orman Bakanlığı GAP Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Şanlıurfa Tarımsal Araştırma Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir. Katyon değişim kapasitesi (KDK), değişebilir katyonlar (Ca^{+2}, Na^{+}, Mg^{+2}, K^{+}) ve çözülebilir katyonlar (Ca^{+2}, Na^{+}, Mg^{+2} ve K^{+}) Martest Analiz Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.9. Toprak analizleri

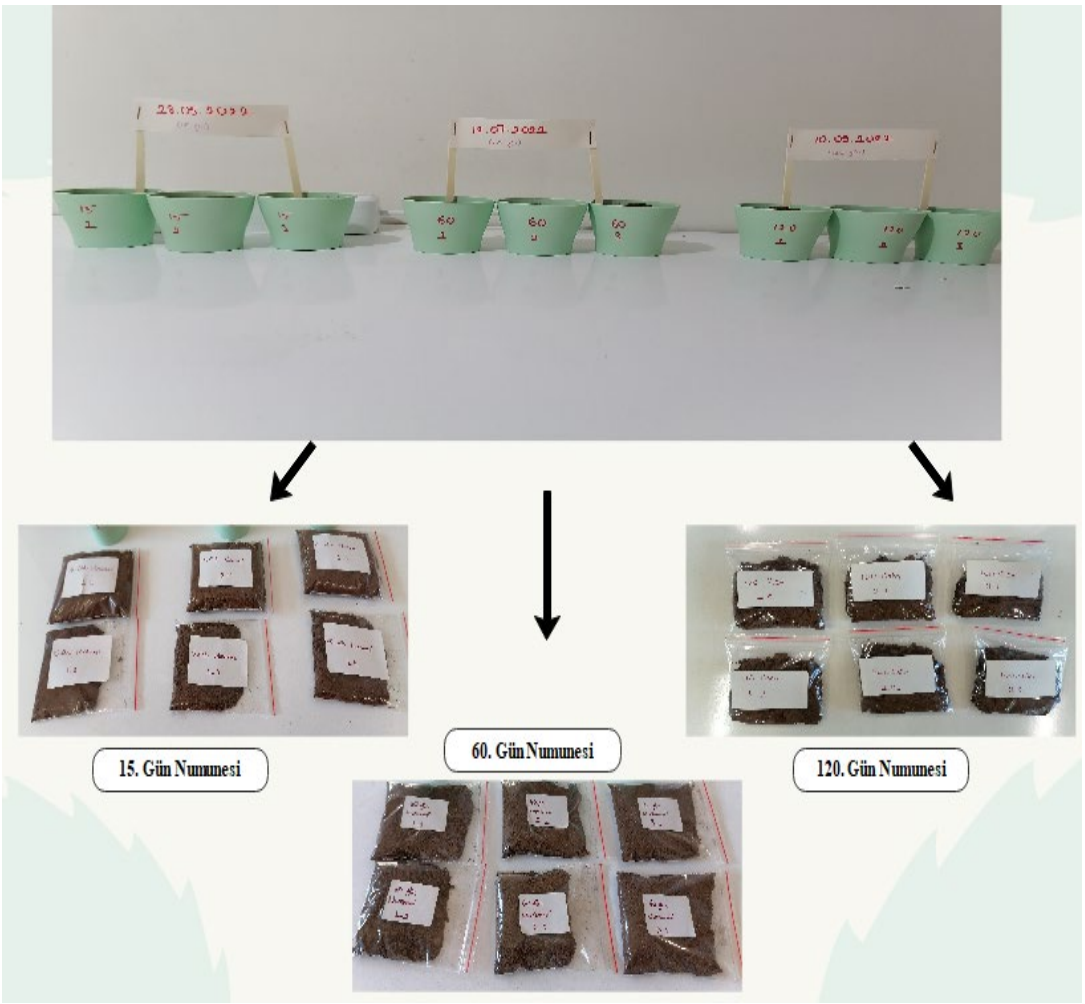
Parametre	Yöntem (Referans)	Kullanılacak cihaz Ekipman
Kireç Miktarı (% $CaCO_3$)	(Page, 1982)	Scheibler kalsimetresi
Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)	(Sumner ve Miller, 2018; Sayğan E. P., 2017)	
Değişebilir Katyonlar (Ca^{+2}, Na^{+}, Mg^{+2} ve K^{+})	(Page, 1982; Sayğan E. P., 2017)	İyon Kromatografisi
Tekstür	(Sayğan E. P., 2017; Bouyoucos, 1951)	
Çözülebilir Katyonlar (Ca^{+2}, Na^{+}, Mg^{+2} ve K^{+})	(Sayğan E. P., 2017; Tan, 2005)	ICP-OES
Yarayışlı Fosfor (P)	(Sayğan E. P., 2017; Vinet ve Zhedanov, 2011)	Spektrofotometre
Organik Madde		

3.2.5.2. İnkübasyon çalışmalarının kurulması

İnkübasyon çalışması için Şanlıurfa Karaköprü İlçesi'ne bağlı bir bahçenin 0-30 cm derinliğinden alınan toprak örnekleri kullanılmıştır. Arazide bulunan toprakta fıstık üretimi yapılan bir tarım arazisidir. Toprak örnekleri 2 mm'lik elekten geçirilerek fırın kuru ağırlık esasına göre her bir kapta 80 g olacak şekilde, hidrokömür örnekleri ise %2 doz oranlarında (1.6 g) (ham çamur ve hidrokömür) tartılmıştır. Tartılan hidrokömür örneği ile toprak örneği homojen bir şekilde nemlendirilerek inkübatörde 25 ± 2 °C'de bekletilmiştir (Sayğan, 2017). Haftada üç kere olmak üzere sulaması yapılmıştır (Şekil 3.7).

1 toprak örneği * 1 çeşit hidrokömür * 1 hidrokömür dozu * 1 tekerrür * 3 örnekleme zamanı (15., 60., 120.günlerde) olmak üzere 3 adet numunede analizler gerçekleştirilmiştir.

Süresi tamamlanan numuneler inkübatörden alınıp kurutularak 2 mm'lik elekten geçirileren numuneler toprağın kimyasal özellikleri analizleri için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.7. Toprak denemelerinin kurulumu

3.2.6. HTK'nun anaerobik çürütücüye etkisinin araştırılması (Metan Üretimi)

3.2.6.1. Deney setinin kurulumu

Ham çamurdan ve HTK işlemi sonucu elde edilen proses suyu kullanılarak metan üretim verimi gözlemlenmiştir. Deney setleri ve değişkenler Çizelge 3.10'da verilmiştir. Bütün deneyler 250 mL hacimli cam reaktörlerde 130 mL çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 12 HTK üst suyu, 1 adet ham çamur olmak üzere toplam 13 adet reaktör çalıştırılmıştır. Deney düzeneğinin gösterimi Şekil 3.8'de verilmiştir. Bütün reaktörler N_2 gazı ile yıkanmış ve 40 ml aşı çamur, 10 mL deiyonize su, 40 mL iz element ilave edilmiştir. Oksijensiz ortamda en iyi biyogaz üretim pH aralığı 6.6-7.6 aralığıdır. Bu çalışmada 13 deney setine pH ayarlaması yapılarak pH değerleri 7.0-7.5 aralığında tutulmuştur. Anaerobik parçalanmanın gerçekleşebilmesi için gerekli olan ısıyı sağlamak amacıyla inkübatör kullanılmış ve reaktörler mezofilik şartlarda (37±2 ^{o}C) 8-12 gün boyunca çalıştırılmıştır. Gaz oluşumu izlenmediği durumda sistem sonlandırılmıştır. Reaktör içerisindeki ortamın tamamen karışabilmesi için reaktörler Biosan OS-10 marka karıştırıcıda 120 rpm'de çalkalanmıştır.

Her şişedeki substratın başlangıç KOİ konsantrasyonu belirlenmiştir. Aşı çamur olarak Şanlıurfa Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi anaerobik çamur çürütücüden, ham çamur ise yoğunlaştırıcı çıkışından temin edilmiştir. Aşı çamur başlıca özellikleri pH:6.36, TKM:21.0475 g/L, UKM:11.12 g/L ve KOİ:19.2 g/L'dir. Aşı çamur kullanılmadan önce 24 saat boyunca 37 ^{0}C'de inkübe edilmiştir. Reaktör kurulum öncesi ve sonrasında yapılacak analizler Çizelge 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.10. Metan deney seti

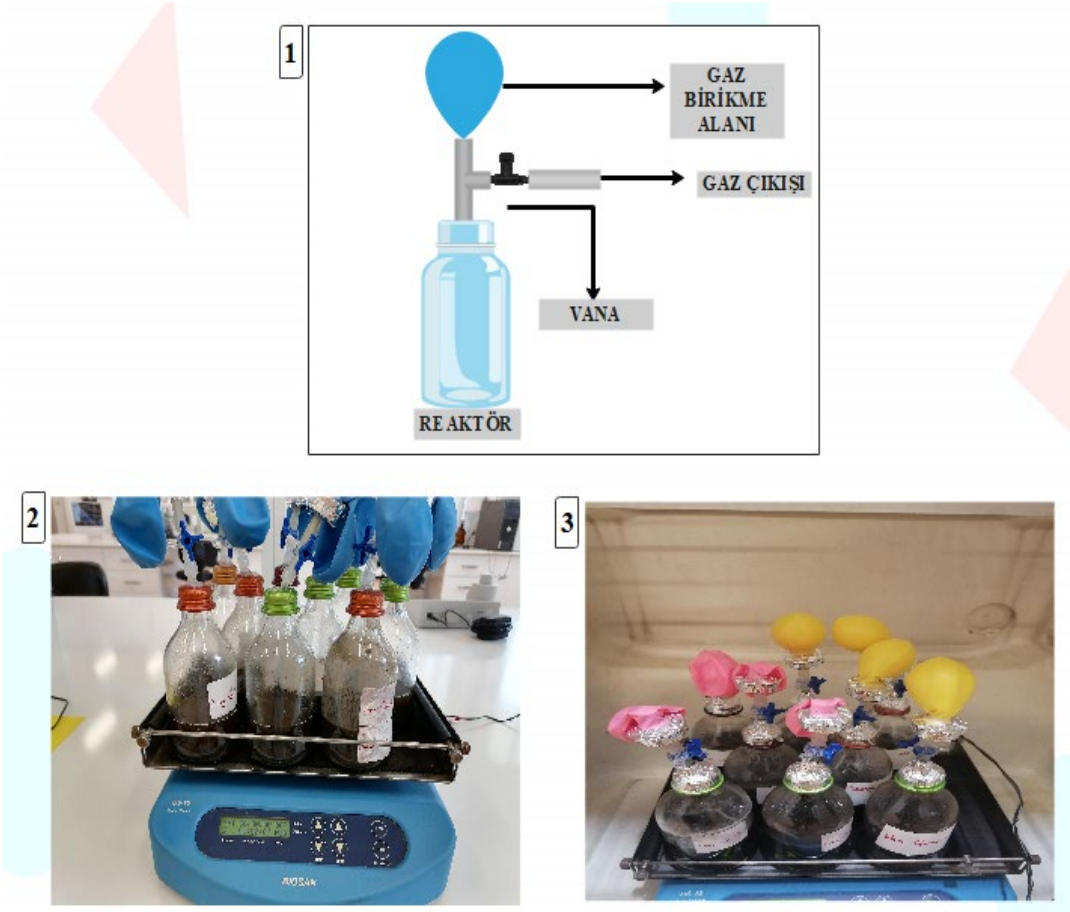
	DEĞİŞKENLER		
DENEY NO	**KATI/SIVI ORANI**	**SICAKLIK (^{0}C)**	**SÜRE(SAAT)**
1	0.07	180	3
2	0.07	215	2
3	0.04	250	2
4	0.04	180	2

Çizelge 3.10. (devamı)

5	0.10	180	2
6	0.07	250	3
7	0.07	250	1
8	0.04	215	3
9	0.10	215	1
10	0.07	180	1
11	0.04	215	1
12	0.10	250	2
13	Ham Çamur		

Çizelge 3.11. HTK'da üretilen proses suyunda analizlenecek parametreler

Numune Adı	**Numune sayısı**	**Tüm Numunelerde Analizlenecek Parametreler**	**Standart Yöntem**	**Kullanılan Cihaz/Ekipman**
Çamur ve HTK proses suyu	13	pH	SM 4500–H^+ B (APHA, 2005)	pH Metre, Hanna, HI 221
		Çözünmüş KOİ (mg/L)	SM 5220 COD by CLosed Reflux Method (APHA, 2005)	Santrifüj, Hettich Rotanta 460 S Termoreaktör, Spekctroquant TR 420
		Toplam Katı Madde (mg/L)	TS 9546 EN 12880 SM 2540 (APHA, 2005)	Etüv, Nüve FN 500
		Uçucu Katı Madde (mg/L)	TS EN 12879 SM 2540 G (APHA, 2005)	Kül Fırını, Mikrotest
		Toplam Alkalinite mg ($CaCO_3$/L)	SM2320 (APHA, 2005)	Titrasyon düzeneği



Şekil 3.8. Reaktör şematik gösterim (1), Reaktör kurulum (2), Gaz çıkışı gözlenmesi (3)

3.2.6.2. Drager X–Am 5000 model portatif gaz analizörü

Metan gazı ölçümlerinde Drager X-Am 5000 model portatif multigaz analizörü kullanılmıştır. Volumetrik gaz ölçümü sağlayan analizörde, CO_2 (%), CH_4 (%LEL) ve NO_2 (ppm) metan gazları ölçülmektedir. Gaz analizörü Şekil 3.9'da verilmektedir. Cihazın her kullanımından önce temiz hava kalibrasyonu yapılmıştır. Şişede biriken gaz balonda toplanmış ve gaz enjektör ile çekilip gaz analizöründe okunmuştur. Gaz ölçümleri işletime alındıktan sonra 5. iş günü, 8. iş günü ve 12. iş günü (kapanış) olmak üzere toplamda 3 ölçüm yapılmıştır.



Şekil 3.9. Drager X-Am 5000 model gaz analizörü

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Ham Çamurun Özellikleri

Bu çalışmada Şanlıurfa Merkez Atıksu Arıtma Tesisinden alınan arıtma çamurlarına karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler (Çizelge 4.1) aşağıdaki gibidir.

Çizelge 4.1. Ham çamur analiz sonuçları

Parametreler	Ham Çamur	Aşı Çamur
Sıcaklık (^{0}C)	16.2	19.1
pH	5.83	6.36
İletkenlik (µS/cm)	1649	7040
Alkalinite (mg/L)	250	6500
Çamur Hacim İndeksi (SVI)(mL/g)	990	-
Toplam Askıda Katı Madde (mg/L)	31170	16600
Toplam Uçucu Askıda Katı Madde (mg/L)	23240	11300
Toplam Katı Madde (mg/L)	35530	21047.5
Uçucu Katı Madde (mg/L)	23430	11120
Organik Madde (%OM)	65.945	52.830
Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	54144	19200
Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	307.2	1228.8

4.2. Numunelerin Elementel Analiz Sonuçları

Arıtma çamuru ve hidrokömürlere elementel analiz yapılarak karbon, hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerikleri ve H/C ve O/C oranları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bunlara ek olarak; hidrokömürlerin ve ham çamurun ısıl değeri Çizelge 4.3'te belirlenerek aşağıda gösterilmektedir.

Çizelge 4.2. Ham çamur ve hidrokömür elemental analiz sonuçları

Deney No	Kuru Ağırlık(g)	Azot (%)	Karbon (%)	Hidrojen (%)	Oksijen[1] (%)	Kükürt (%)	H/C	O/C	C/N
1	2.86	2.07	39.68	4.82	5344	0.00	0.12	1.35	19.20
2	2.62	2.44	38.48	4.62	54.46	0.00	0.12	1.42	15.77
3	2.86	2.88	38.03	4.38	54.71	0.00	0.12	1.44	13.19
4	2.88	1.97	37.32	4.52	56.19	0.00	0.12	1.51	18.94
5	2.91	2.50	37.16	4.44	55.91	0.00	0.12	1.50	14.88
6	2.84	2.49	37.24	4.31	5.96	0.00	0.12	1.50	14.96
7	3	2.54	40.38	4.54	52.54	0.00	0.11	1.30	15.89
8	2.67	2.04	38.80	4.39	54.77	0.00	0.11	1.41	19.05
9	2.62	3.58	41.97	4.43	50.02	0.00	0.11	1.19	11.74
10	2.87	3.16	39.80	4.72	52.32	0.00	0.12	1.31	12.59
11	2.91	1.81	36.82	3.99	57.38	0.00	0.11	1.56	20.30
12	2.68	2.09	39.38	4.31	54.22	0.00	0.11	1.38	18.84
13	2.87	2.72	34.35	4.82	58.11	0.00	0.14	1.69	12.63
14	2.98	2.82	38.25	4.36	54.57	0.00	0.11	1.43	13.58
15	2.72	1.69	38.06	3.99	56.26	0.00	0.10	1.48	22.48
16	2.76	2.28	37.96	4.24	55.52	0.00	0.11	1.46	16.62
17	2.98	1.62	36.90	3.84	57.64	0.00	0.10	1.56	22.83
Ham Çamur	2.93	3.43	37.75	4.35	54.46	0.00	0.12	1.44	11.00

Bir katı maddenin enerji içeriğinin en temel göstergelerinden biri olan karbon içeriklerine bakıldığında, reaksiyon sıcaklığı ve süresi arttıkça bu oranda da artış görülmektedir. Üretilen hidrokömürlerin karbon içerikleri %34.35-41.97 arasında değişmekte olup, Danso-Boateng (2015) tarafından yapılan arıtma çamurlarının hidrotermal karbonizasyonu sonrası oluşan ürünlerin metan üzerindeki etkisi çalışmasında üretilen hidrokömürlerin karbon içeriğinden (39.24-37.15) önemli ölçüde yüksek, Zhao (2014) tarafından elde edilen aktif arıtma çamurundan (%52.19-67.96) ise daha düşüktür.

Yüksek sıcaklık ve yüksek katı/sıvı karışım oranında, meydana gelen hidrokömürlerin yüksek karbon içeriği gözlenirken hidrojen, oksijen ve azot içerikleri

[1] Farktan hesaplanan

ise daha düşüktür. En düşük katı/sıvı karışım oranında (0.04); 180 ºC sıcaklıktaki hidrokömürün karbon içeriği %37.16 iken 250 ºC sıcaklıktaki hidrokömürün karbon içeriği %38.03'tür.

En yüksek katı/sıvı karışım oranında (0.1); 180 ºC sıcaklıktaki hidrokömürün karbon içeriği %37,24 iken 250 ºC sıcaklıktaki hidrokömürün karbon içeriği ise %36.90'dır.

En yüksek reaksiyon süresinde (3 sa); 180 ºC sıcaklıktaki hidrokömürün karbon içeriği %39,68 iken 250 ºC sıcaklıktaki hidrokömürün karbon içeriği ise %40,38'dir.

En düşük reaksiyon süresinde (1 sa); 180 ºC sıcaklıktaki hidrokömürün karbon içeriği %38,25 iken 250 ºC sıcaklıktaki hidrokömürün karbon içeriği ise %39,80'dir.

Bu çalışmada alıkonma süresi artıkça C üzerinde olan etkisinin de arttığı görülmektedir. Ham çamurdan daha yüksek C içeriğine sahip bu noktaların en belirgin özelliğinin çoğunlukla katı/sıvı oranının orta nokta (0.07) olduğu gözlenmektedir. Hidrokömürler, arıtma çamuruna göre daha düşük H/C oranıyla karbon ve oksijen içeriğinde bir artışa sahiptir.

Karbon ve azot içeriklerinin en yüksek Deney No: 9 olduğu, en yüksek oksijen içeriğine sahip Deney No: 17 olduğu, en yüksek hidrojen içeriğine sahip Deney No: 13 olduğu belirlenmiştir. Belirlenen deney noktalarının birbiri ile ilişkisi katı/sıvı oranının 0.10 olduğu anlaşılmaktadır.

Ayrıca, HTK işlemi sırasında sıklıkla dehidrasyon, dekarboksilasyon reaksiyonları meydana geldiğinden ötürü daha düşük H/C ve O/C atomik oranlarına sahip hidrokömürler oluşmuştur. Ham çamur ve elde edilen hidrokömürler için atomik H/C ve O/C oranları (Çizelge 4.2), daha yüksek sıcaklıkta (215-250 ^{0}C) ve daha uzun reaksiyon sürelerinde (2-3 saat) karbonizasyonun dehidrasyon (daha düşük H/C) kanıtı sağladığını göstermektedir.

Çizelge 4.3. Hidrokömürlerin üst ısıl değer sonuçları

Deney No	Katı/Sıvı Oranı	Sıcaklık	Süre	HHV (MJ/kg)	Isıl Değer Artış (%)	Hidrokömür Verimi (%)	Karbon Verimi (%)	Enerji Yoğunluğu	Enerji Verimi (%)
1	0.07	180	3	17.86	106.56	97.61	105.10	1.07	104.02
2	0.07	215	2	17.27	103.04	89.42	101.93	1.03	92.14
3	0.04	250	2	16.88	99.34	97.61	100.73	1.01	98.31
4	0.07	215	2	17.25	102.92	98.29	98.86	1.03	101.17
5	0.04	180	2	16.65	106.21	99.32	98.44	0.99	98.67
6	0.1	180	2	16.55	98.75	96.93	98.66	0.99	95.71
7	0.07	250	3	17.81	108.71	102.39	106.98	1.06	108.80
8	0.07	215	2	17.79	100.72	91.13	102.79	1.00	91.29
9	0.1	215	3	18.22	100.18	89.42	111.19	1.09	97.21
10	0.07	250	1	17.8	98.39	97.95	105.43	1.06	104.03
11	0.04	215	3	16.09	101.01	99.32	97.53	0.96	95.35
12	0.07	215	2	17.49	99.76	91.47	104.32	0.98	89.99
13	0.1	215	1	16.12	95.29	97.95	90.99	0.96	94.21
14	0.07	180	1	16.93	96.00	101.71	101.33	1.01	102.74
15	0.07	215	2	17.15	96.18	92.83	100.82	1.02	94.99
16	0.04	215	1	16.72	102.33	94.20	100.55	1.00	93.97
17	0.1	250	2	15.97	106.26	101.71	97.76	0.95	96.91
18	**-**	-	-	16.76	-	-	-	-	-

Çalışmada birbirine çok yakın sayılarda üst ısıl değerler elde edilmiştir. Numunelerin üst ısıl değerlerinin (HHV) belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmada en yüksek değeri Deney No:9 sergilerken (18.22 MJ/kg), Deney No:1 (17.86 MJ/kg) takip etmiştir. En düşük HHV ise Deney No:17'de elde edilmiştir (15.97 MJ/kg). Yüksek sıcaklık ile yüksek katı/sıvı oranı HHV'ye olumsuz etki yaptığı buradan rahatça görülebilir. HHV'ler linyit kömürler ile karşılaştırılabilir düzeydedir (15-20 MJ/kg) (Kim ve ark., 2014).

Elde edilen hidrokömürlerin ısıl değer artış yüzdeleri %95.29 (1 sa, 215°C, katı/sıvı oranı: 0.1) ve %108.71 (3 sa, 250°C, katı/sıvı oranı: 0.07) aralığındadır. Çizelge 5.3'e bakıldığında ısıl değer artış oranının ve ısıl değer miktarının en yüksek

olduğu şartlarda sürenin (3 sa) etkisi olduğu söylenebilir. Isıl değer artış oranında ise %100'den daha fazla artışın katı/sıvı oranı 0.07 olduğu şartlarda sağlanmıştır.

Başakçılardan Kabakcı (2019), yapmış olduğu çalışmada evsel arıtma çamuruna 220 °C'de ve 45-90-120 dk süreyle enerji geri kazanımı için hidrotermal karbonizasyon uygulamıştır. Arıtma çamuru ısıl değeri 16.12 MJ/kg iken, 45 dk'da 15.65 MJ/kg, 90 dk'da 12.74 MJ/kg ve 120 dk'da ise 10.82 MJ/kg'dır. Çalışmada 90 dk'lık reaksiyon süresinin en uygun şart olduğu belirlenmiştir.

Gödekmerdan (2017), yaptığı çalışmada kurutulmuş arıtma çamuru ile çam cipsi farklı sıcaklık ve alıkonma sürelerinde ve faklı karışım oranlarında biyokömürleştirme denemeleri yapmıştır. Çalışma sonucunda yüksek sıcaklık ve düşük karışım oranında ısıl değerin 5474.50 cal/g (22.92 MJ/kg) olduğu tespit edilmiştir.

4.2.1. Box-Behnken istatistiksel dizayn sonuçları

Box-Behnken İstatistiksel Dizayn Programı'nın verdiği ANOVA Çizelgesi, Çizelge 4.4'de verilmiştir. Çizelgeden, modelin "significant" olması R^2'nin de 0.9651 olduğu programın anlamlı sonuçlar verdiğini göstermektedir. Bazı değişkenlerin p valu değerinin 0.05'ten küçük olması değişkenler arasındaki korelasyonu göstermektedir.

Çizelge 4.4. ANOVA çizelgesi

	Sum of	**df**	**Mean**	**F**	**p-value**	
Source	**Squares**		**Square**	**Value**	**Prob>F**	
Model	7.23	12	0.60	9.21	0.0228	significant
A-A	0.59	1	0.59	8.95	0.0403	
B-B	0.17	1	0.17	2.57	0.1841	
C-C	0.22	1	0.22	3.38	0.1399	
AB	0.16	1	0.16	2.51	0.1884	
AC	1.86	1	1.86	28.49	0.0059	

Çizelge 4.4. (devamı)

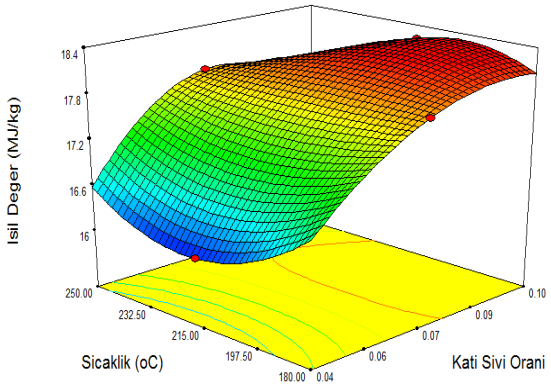
BC	0.21	1	0.21	3.24	0.1465	
A^2	3.01	1	3.01	45.97	0.0025	
B^2	4.447E-0.003	1	4.447E-0.003	0.068	0.8071	
C^2	0.25	1	0.25	3.79	0.1236	
ABC	0.000	0				
A^2B	0.17	1	0.17	2.62	0.1811	
A^2C	0.035	1	0.035	0.54	0.5043	
AB^2	0.81	1	0.81	12.33	0.0246	
AC^2	0.000	0				
B^2C	0.000	0				
BC^2	0.000	0				
Pure Error	0.26	4	0.065			
Cor Total	7.49	16				

Std. Dev.	0.26	R-Squared	**0.9651**
Mean	17.09	Adj R-Squared	0.8603
C.V.%	1.50	Pred R-Squared	N/A
PRESS	N/A	Adeq Precision	10.061

Bu çalışmada; ısıl değer için F-değeri 9.21 olduğundan model anlamlıdır. Katı/sıvı oranı (A), katı/sıvı oranı*süre (AC), A^2, AB^2 anlamlı model terimleridir. En önemli terimin katı/sıvı oranı olduğu görülmektedir.

4.2.2. Optimizasyon sonuçları

Box-Behnken İstatistiksel Dizayn Programı'ndan elde edilen grafikler katı/sıvı oranı, süre ve sıcaklık değerlerine göre optimum ısıl değeri bulmamıza yardımcı olmaktadır. Sıcaklık minimum, ısıl değer maksimum olacak şekilde optimizasyon yapılmıştır. Diğer değişkenler ise aralıkta kabul edildi. Optimizasyon sonucunda katı sıvı oranı: 0.09, süre: 3 saat, sıcaklık 185.82 ^{0}C ile en yüksek ısıl değerin 18.29 MJ/kg olduğu Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. 3 saat sabit sürede katı/sıvı oranı-sıcaklık değişimi

4.3. Adsorbsiyon sonuçları

Adsorbsiyon çalışması analiz sonuçlarını içeren veriler Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Adsorbsiyon çalışması sonrası ağır metal giderimleri

Deney No	Başlangıç Ağır metal konsantrasyonu (mg/L)	Adsorban Dozu (g/L)	Süre (dk)	Giderim (%)							
				Kurşun	Kadmiyum	Krom	Demir	Kobalt	Bakır	Nikel	Çinko
1	27.5	5	75	99.94	93.34	-3.42	100	72.39	97.41	76.32	95.67
2	50	5	120	99.98	88.97	4.94	100	70.34	98.65	75.78	95.53
3	27.5	2.5	120	99.93	91.07	-4.65	100	79.56	98.72	85.05	97.98
4	5	2.5	75	99.04	95.50	-3.58	100	70.60	91.10	74.30	93.98
5	27.5	5	75	99.94	94.28	-4.95	100	73.62	97.36	75.86	97.12
6	5	5	30	99.18	98.12	-38.22	92.18	77.58	84.86	53.72	96.10
7	27.5	7.5	120	99.93	98.77	-5.31	100	75.95	95.53	78.56	99.17
8	27.5	5	75	99.95	89.91	-13.20	100	70.83	97.25	73.49	96.00
9	27.5	2.5	30	99.95	72.32	7.38	100	64.89	98.64	68.69	87.65
10	27.5	5	75	99.94	90.98	-3.31	100	67.82	96.97	71.23	94.36

Çizelge 4.5. (devamı)

11	27.5	5	75	99.94	95.42	-1.64	100	71.57	96.19	77.83	96.16
12	50	7.5	75	99.98	89.40	8.30	100	65.34	97.65	71.28	93.09
13	50	5	30	99.97	87.36	21.18	100	75.58	98.85	77.38	96.62
14	5	5	120	82.64	97.34	33.56	72.02	82.32	81.08	78.60	92.14
15	27.5	7.5	30	99.93	94.92	-2.80	100	72.64	95.73	73.94	95.04
16	50	2.5	75	99.98	71.70	26.72	100	66.66	99.47	70.66	94.12
17	5	7.5	75	79.52	96.08	37.96	63.56	85.46	84.20	81.62	93.48
18	27.5	5	75	98.57	92.67	-10.87	96.27	59.35	51.02	52.65	92.04
19	27.5	2.5	75	99.94	83.07	35.85	100	47.53	77.72	44.95	89.29
20	27.5	2.5	75	99.95	68.92	37.89	100	43.71	96.96	46.80	72.57

4.3.1. Box-Behnken istatistiksel dizayn sonuçları

Box-Behnken İstatistiksel Dizayn Programı'nın verdiği ANOVA Çizelgeleri aşağıda verilmiştir. Cr'da 0 çıkan çok deney seti olduğu için istatistik yapılmamıştır. Çizelge 4.6'da, modelin "significant" olması bazı değişkenlerin p valu değerinin 0.05'ten küçük olması değişkenler arasındaki korelasyonu göstermektedir.

Çizelge 4.6. ANOVA çizelgesi (Zn- Çinko)

	Sum of	**df**	**Mean**	**F**	**p-value**	
Source	**Squares**		**Square**	**Value**	**Prob>F**	
Model	105.84	12	8.82	8.77	0.0249	significant
A-Baş. Ağır Metal	0.86	1	0.86	0.85	0.4086	
B-Adsorban Dozu	18.40	1	18.40	18.40	0.0129	
C-Süre	52.27	1	52.27	51.97	0.0020	
AB	0.070	1	0.070	0.070	0.8047	
AC	0,22	1	0.22	0.21	0.6670	
BC	9.61	1	9.61	9.55	0.0365	
A^2	6.90	1	6.90	6.86	0.0589	
B^2	3.66	1	3.66	3.64	0.1291	
C^2	6.579E-004	1	6.579E-004	6.541E-004	0.9808	

Çizelge 4.6. (devamı)

ABC	0.000	0				
A^2B	12.78	1	12.78	12.70	0.0235	
A^2C	58.16	1	58.16	57.82	0.0016	
AB^2	0.55	1	0.55	0.55	0.5002	
Pure Error	4.02	4	1.01			
Cor Total	109.86	16				

Std. Dev.	1.00	R-Squared	**0.9634**
Mean	94.84	Adj R-Squared	0.8535
C.V.%	1.06	Pred R-	N/A
PRESS	N/A	Adeq Precision	13.136

Programa göre, modelin "significant", F-değeri 8.77 olması, R^2'nin de 0.9634 olduğu programın anlamlı sonuçlar verdiğini göstermektedir. Bazı değişkenlerin p valu değerinin 0.05'ten küçük olması değişkenler arasındaki korelasyonu göstermektedir. Bu durumda adsorban dozu (B), süre (C), adsorban dozu*süre (BC), A^2B, A^2C anlamlı model terimleridir. En önemli terimin süre olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. ANOVA çizelgesi (Pb- Kurşun)

	Sum of	**df**	**Mean**	**F**	**p-value**	
Source	**Squares**		**Square**	**Value**	**Prob>F**	
Model	625.70	11	56.88	212.75	<0.0001	significant
A-Baş Ağır Metal	195.33	1	195.33	730.57	<0.0001	
B-Adsorban Dozu	1.000E-004	1	1.000E-004	3.740E-004	0.9853	
C-Süre	1.000E-004	1	1.000E-004	3.740E-004	0.9853	
AB	95.26	1	95.26	356.29	<0.0001	
AC	68.48	1	68.48	256.12	<0.0001	
BC	1.000E-004	1	1.000E-004	3.740E-004	0.9853	
A^2	101.15	1	101.15	378.31	<0.0001	
B^2	0.70	1	0.70	2.63	0.1657	
C^2	0.69	1	0.69	2.57	0.1700	
ABC	0.000	0				
A^2B	47.53	1	47.53	177.78	<0.0001	

Çizelge 4.7. (devamı)

A^2C	34.07	1	34.07	127.44	<0.0001	
Residual	1.34	5	0.27			
Lack of Fit	1.34	1	1.34	26732.25	<0.0001	significant
Pure Error	2.000E-004	4	5.000E-005			
Cor Total	627.04	16				

Std. Dev.	0.52	R-Squared	**0.9979**
Mean	97.63	Adj R-Squared	0.9932
C.V.%	0.53	Pred R-Squared	N/A
PRESS	N/A	Adeq Precision	47.097

Programa göre, modelin "significant", F-değeri 212.75 olması, R^2'nin de 0.9979 olduğu programın anlamlı sonuçlar verdiğini göstermektedir. Bazı değişkenlerin p valu değerinin 0.05'ten küçük olması değişkenler arasındaki korelasyonu göstermektedir. Burada başlangıç ağır metal konsantrasyonu (A), başlangıç ağır metal konsantrasyonu*adsorban dozu (AB), başlangıç ağır metal konsantrasyonu*süre (AC), A^2, A^2B, A^2C anlamlı model terimleridir. En önemli terimin başlangıç ağır metal konsantrasyonu olduğu görülmektedir.

Kurşun gideriminde başlangıç ağır metal konsantrasyonunun olumlu bir etkisi olduğu görülmektedir. Deney No:14-17 hariç geri kalan deney setlerinde %90 üzeri kurşun giderimi yapılmıştır. Deney No: 14(5-5-120), Deney No: 17(5-7.5-75) kurşun gideriminde daha düşük giderim yapılması nedenleri daha düşük ağır metal konsantrasyonu (5 mg/L) ile sürenin etkisi olduğu gözlenmektedir.

Daha düşük ağır metal konsantrasyonu ve adsorban dozu uygulandığında süre önemli bir parametre olmaktadır. Sürenin artması olumsuz etki yapmaktadır (Deney No: 6-14).

Çizelge 4.8. ANOVA çizelgesi (Ni- Nikel)

	Sum of	**df**	**Mean**	**F**	**p-value**	
Source	**Squares**		**Square**	**Value**	**Prob>F**	
Model	696.76	12	58.06	8.62	0.0257	significant
A-Baş Ağır Metal	108.58	1	108.58	16.11	0.0159	

Çizelge 4.8. (devamı)

B-Adsorban Dozu	0.40	1	0.40	0.060	0.8188	
C-Süre	110.36	1	110.36	16.37	0.0155	
AB	11.22	1	11.22	1.67	0.2664	
AC	175.30	1	175.30	26.01	0.0070	
BC	34.16	1	34.16	5.07	0.0875	
A^2	33.63	1	33.63	4.99	0.0892	
B^2	23.28	1	23.28	3.45	0.1366	
C^2	2.33	1	2.33	0.35	0.5882	
ABC	0.000	0				
A^2B	10.60	1	10.60	1.57	0.2780	
A^2C	0.64	1	0.64	0.096	0.7726	
AB^2	151.55	1	151.55	22.49	0.0090	
Pure Error	26.96	4	6.74			
Cor Total	723.71	16				

Std. Dev.	2.60	R-Squared	**0.9627**
Mean	74.37	Adj R-Squared	0.8510
C.V.%	3.49	Pred R-Squared	N/A
PRESS	N/A	Adeq Precision	13.796

Programa göre, modelin "significant", F-değeri 8.62 olması, R^2'nin de 0.9627 olduğu programın anlamlı sonuçlar verdiğini göstermektedir. Bazı değişkenlerin p valu değerinin 0.05'ten küçük olması değişkenler arasındaki korelasyonu göstermektedir. Burada başlangıç ağır metal konsantrasyonu (A), süre (C), başlangıç ağır metal konsantrasyonu *süre (AC), AB^2 anlamlı model terimleridir. En önemli terimin süre olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.9. ANOVA çizelgesi (Fe- Demir)

	Sum of	**df**	**Mean**	**F**	**p-value**	
Source	**Squares**		**Square**	**Value**	**Prob>F**	
Model	1814.07	10	181.41	21.40	0.0007	significant
A-Baş Ağır Metal	652.33	1	652.33	76.96	0.0001	
B-Adsorban Dozu	0.000	1	0.000	0.000	1.0000	

Çizelge 4.9. (devamı)

C-Süre	50.80	1	50.80	5.99	0.0499	
AB	331.97	1	331.97	39.17	0.008	
AC	101.61	1	101.61	11.99	0.0134	
BC	0.000	1	0.000	0.000	1.0000	
A^2	343.33	1	343.33	40.51	0.0007	
B^2	0.027	1	0.027	3.179E-0.03	0.9569	
C^2	0.027	1	0.027	3.179E-0.03	0.9569	
ABC	0.000	0				
A^2B	165.98	1	165.98	19.58	0.0044	
Residual	50.85	6	8.48			
Lack of Fit	50.85	2	25.43			
Pure Error	0.000	4	0.000			
Cor Total	1864.93	16				

Std. Dev.	2.91	R-Squared	**0.9727**
Mean	95.75	Adj R-Squared	0.9273
C.V.%	3.04	Pred R-Squared	-0.0908
PRESS	2034.18	Adeq Precision	16.636

Programa göre, modelin "significant", F-değeri 21.40 olması, R^2'nin de 0.9727 olduğu programın anlamlı sonuçlar verdiğini göstermektedir. Bazı değişkenlerin p valu değerinin 0.05'ten küçük olması değişkenler arasındaki korelasyonu göstermektedir. Burada başlangıç ağır metal konsantrasyonu (A), süre (C), başlangıç ağır metal konsantrasyonu*adsorban dozu (AB), başlangıç ağır metal konsantrasyonu *süre (AC), A^2, A^2B anlamlı model terimleridir. En önemli terimin başlangıç ağır metal konsantrasyonu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.10. ANOVA çizelgesi (Cu- Bakır)

	Sum of	**df**	**Mean**	**F**	**p-value**	
Source	**Squares**		**Square**	**Value**	**Prob>F**	
Model	515.86	9	57.32	25.71	0.0001	significant
A-Baş Ağır Metal	356.18	1	356.18	159.76	<0.0001	
B-Adsorban Dozu	27.42	1	27.42	12.30	0.0099	

Çizelge 4.10. (devamı)

C-Süre	2.09	1	2.09	0.94	0.3651	
AB	6.45	1	6.45	2.89	0.1327	
AC	3.20	1	3.20	1.44	0.2696	
BC	0.021	1	0.021	9.431E-003	0.9254	
A^2	110.02	1	110.02	49.35	0.0002	
B^2	5.87	1	5.87	2.63	0.1487	
C^2	4.77	1	4.77	2.14	0.1870	
Residual	15.61	7	2.23			
Lack of Fit	14.60	3	4.87	19.25	0.0077	significant
Pure Error	1.01	4	0.25			
Cor Total	531.47	16				

Std. Dev.	1.49	R-Squared	**0.9706**
Mean	94.69	Adj R-Squared	0.9329
C.V.%	1.58	Pred R-Squared	0.5576
PRESS	235.10	Adeq Precision	15.349

Programa göre, modelin "significant", F-değeri 25.71 olması, R^2'nin de 0.9706 olduğu programın anlamlı sonuçlar verdiğini göstermektedir. Bazı değişkenlerin p valu değerinin 0.05'ten küçük olması değişkenler arasındaki korelasyonu göstermektedir. Burada başlangıç ağır metal konsantrasyonu (A), adsorban dozu (B), A^2 anlamlı model terimleridir. En önemli terimin başlangıç ağır metal konsantrasyonu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.11. ANOVA çizelgesi (Co- Kobalt)

	Sum of	**df**	**Mean**	**F**	**p-value**	
Source	**Squares**		**Square**	**Value**	**Prob>F**	
Model	533.58	12	44.46	9.38	0.0220	significant
A-Baş Ağır Metal	56.10	1	56.10	11.84	0.0263	
B-Adsorban Dozu	4.20	1	4.20	0.89	0.3997	
C-Süre	81.18	1	81.18	17.13	0.0144	
AB	65.45	1	65.45	13.81	0.0205	
AC	30.14	1	30.14	6.36	0.0652	
BC	32.04	1	32.04	6.76	0.0601	

Çizelge 4.11. (devamı)

A^2	18.78	1	18.78	3.96	0.1174	
B^2	7.59	1	7.59	1.60	0.2743	
C^2	47.17	1	47.17	9.95	0.0344	
ABC	0.000	0				
A^2B	11.14	1	11.14	2.35	0.2001	
A^2C	38.37	1	38.37	8.09	0.0466	
AB^2	10.31	1	10.31	2.17	0.2144	
Pure Error	18.96	4	4.74			
Cor Total	554.54	16				

Std. Dev.	2.18	R-Squared	**0.9657**
Mean	73.18	Adj R-Squared	0.8627
C.V.%	2.97	Pred R-Squared	N/A
PRESS	N/A	Adeq Precision	10.804

Programa göre, modelin "significant", F-değeri 9.38 olması, R^2'nin de 0.9657 olduğu programın anlamlı sonuçlar verdiğini göstermektedir. Bazı değişkenlerin p valu değerinin 0.05'ten küçük olması değişkenler arasındaki korelasyonu göstermektedir. Burada başlangıç ağır metal konsantrasyonu (A), süre (C), başlangıç ağır metal konsantrasyonu*adsorban dozu (AB), C^2, A^2C anlamlı model terimleridir. En önemli terimin süre olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.12. ANOVA çizelgesi (Cd- Kadmiyum)

Source	**Sum of Squares**	**df**	**Mean Square**	**F Value**	**p-value Prob>F**	
Model	969.71	12	80.81	15.38	0.0088	significant
A-Baş Ağır Metal	91.49	1	91.49	17.42	0.0140	
B-Adsorban Dozu	229.52	1	229.52	43.70	0.0027	
C-Süre	127.46	1	127.46	24.27	0.0079	
AB	73.27	1	73.27	13.95	0.0202	
AC	1.43	1	1.43	0.27	0.6296	
BC	55.50	1	55.50	10.57	0.0314	
A^2	0.92	1	0.92	0.17	0.6975	
B^2	72.49	1	72.49	13.80	0.0206	

Çizelge 4.12. (devamı)

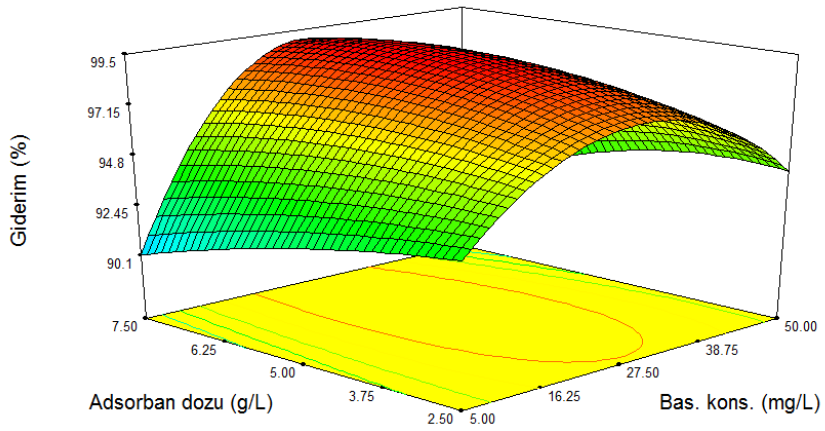
C^2	1.66	1	1.66	0.32	0.6038	
ABC	0.000	0				
A^2B	180.06	1	18.06	3.44	0.1373	
A^2C	59.13	1	59.13	11.26	0.0284	
AB^2	16.10	1	16.10	3.07	0.1548	
AC^2	0.000	0				
Pure Error	21.01	4	5.25			
Cor Total	990.72	16				

Std. Dev.	2.29	R-Squared	**0.9788**
Mean	90.91	Adj R-Squared	0.9152
C.V.%	2.52	Pred R-Squared	N/A
PRESS	N/A	Adeq Precision	13.502

Programa göre, modelin "significant", F-değeri 15.38 olması, R^2'nin de 0.9788 olduğu programın anlamlı sonuçlar verdiğini göstermektedir. Bazı değişkenlerin p valu değerinin 0.05'ten küçük olması değişkenler arasındaki korelasyonu göstermektedir. Burada başlangıç ağır metal konsantrasyonu (A), adsorban dozu (B), süre (C), başlangıç ağır metal konsantrasyonu*adsorban dozu (AB), adsorban dozu*süre (BC), B^2, A^2C anlamlı model terimleridir. En önemli terimin adsorban dozu olduğu görülmektedir. 0.1000'den büyük değerler, model terimlerinin anlamlı olmadığını gösterir.

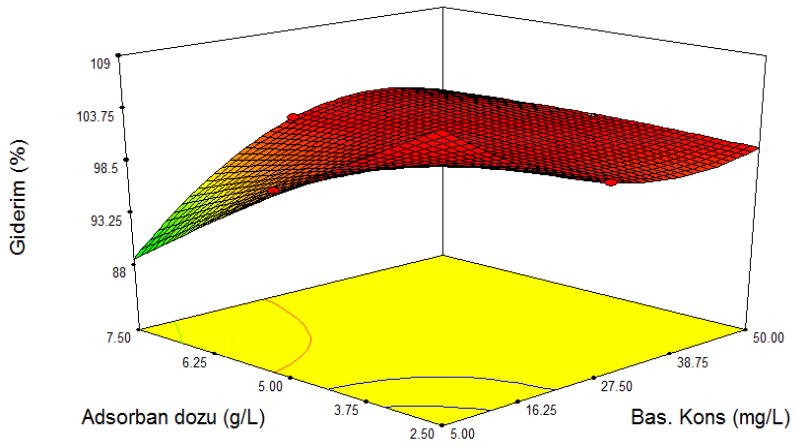
4.3.2. Optimizasyon sonuçları

Box-Behnken İstatistiksel Dizayn Programı'ndan elde edilen grafikler başlangıç ağır metal konsantrasyonunu, adsorban dozunu ve süreyi baz alarak optimum şartları bulmamıza yardımcı olmaktadır. Değişkenler aralıkta, verim maksimum olacak şekilde optimizasyon yapıldı. Optimizasyon sonucunda başlangıç ağır metal konsantrasyonu 30.05 mg/L, adsorban dozu 5.37 g/L, süre 119.37 dk ile muamele edildiğinde verimin ≥%99.51 olduğu Şekil 4.2'de görülmektedir.



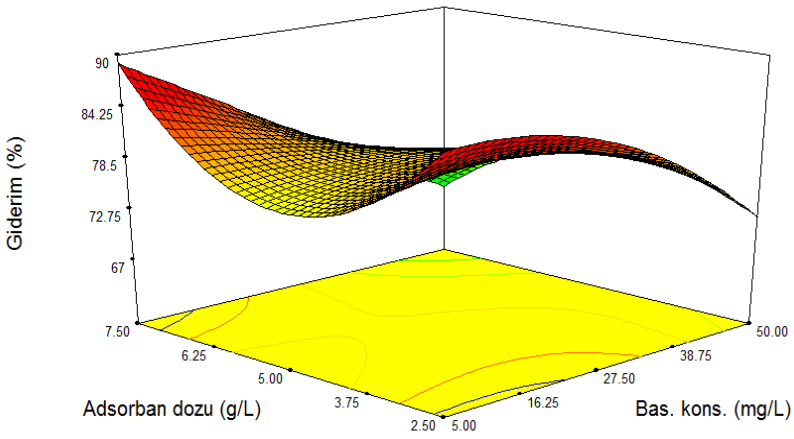
Şekil 4.2. Çinko için süre sabitken adsorban dozu-başlangıç konsantrasyon değişim grafiği

Adsorban dozu ve süre minimum, verim ve başlangıç ağır metal konsantrasyonu aralıkta olacak şekilde optimizasyon yapıldı. Optimizasyon sonucunda başlangıç ağır metal konsantrasyonu 36.31 mg/L, adsorban dozu 2.50 g/L, süre 30 dk ile muamele edildiğinde verimin ≥%99.98olduğu Şekil 4.3'de görülmektedir.



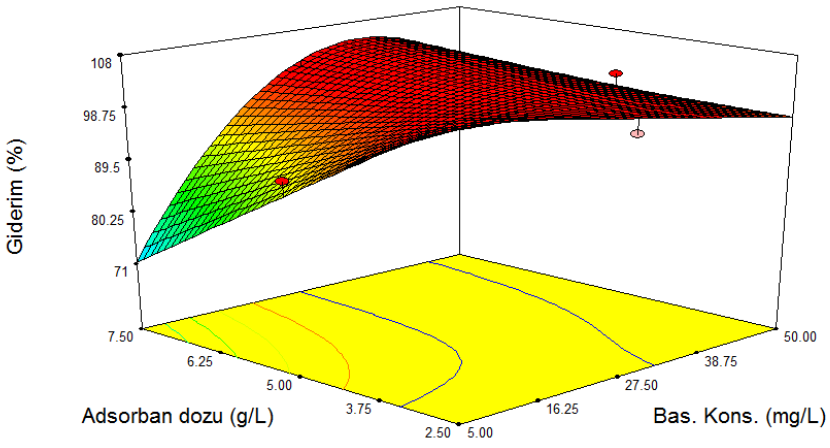
Şekil 4.3. Kurşun için süre sabitken adsorban dozu-başlangıç konsantrasyon değişim grafiği

Adsorban dozu minimum, süre ve başlangıç ağır metal konsantrasyonu aralıkta, verim maksimum olacak şekilde optimizasyon yapıldı. Optimizasyon sonucunda başlangıç ağır metal konsantrasyonu 13.28 mg/L, adsorban dozu 2.50 g/L, süre 116.96 dk ile muamele edildiğinde verimin ≥%87.79 olduğu Şekil 4.4'de görülmektedir.



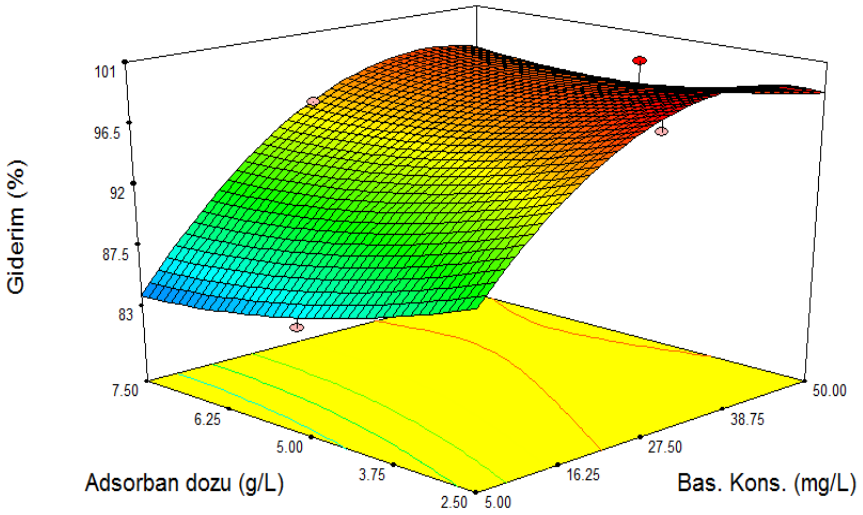
Şekil 4.4. Nikel için süre sabitken adsorban dozu-başlangıç konsantrasyon değişim grafiği

Adsorban dozu ve süre minimum, başlangıç ağır metal konsantrasyonu ve verim aralıkta olacak şekilde optimizasyon yapıldı. Optimizasyon sonucunda başlangıç ağır metal konsantrasyonu 39.77 mg/L, adsorban dozu 2.50 g/L, süre 30 dk ile muamele edildiğinde verimin ≥%99.75 olduğu Şekil 4.5'de görülmektedir.



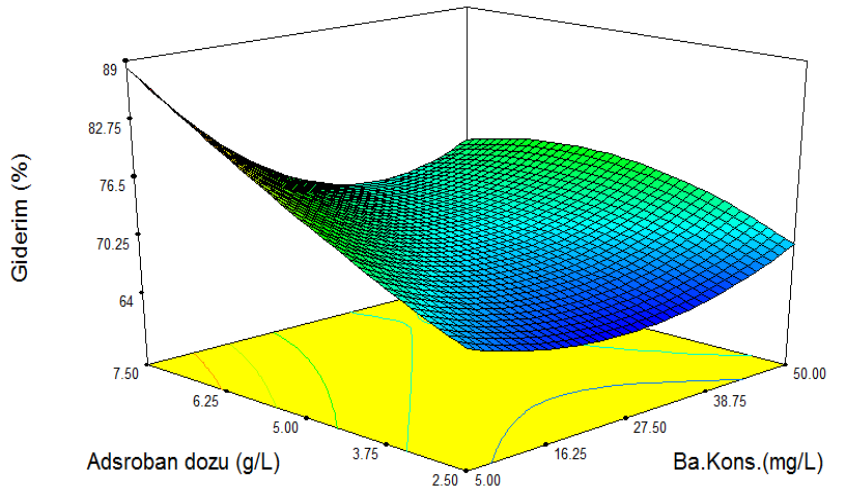
Şekil 4.5. Demir için süre sabitken adsorban dozu-başlangıç konsantrasyon değişim grafiği

Adsorban dozu ve süre minimum, başlangıç ağır metal konsantrasyonu ve verim aralıkta olacak şekilde optimizasyon yapıldı. Optimizasyon sonucunda başlangıç ağır metal konsantrasyonu 47.27 mg/L, adsorban dozu 2.50 g/L, süre 30 dk ile muamele edildiğinde verimin ≥%99.45 olduğu Şekil 4.6'da görülmektedir.



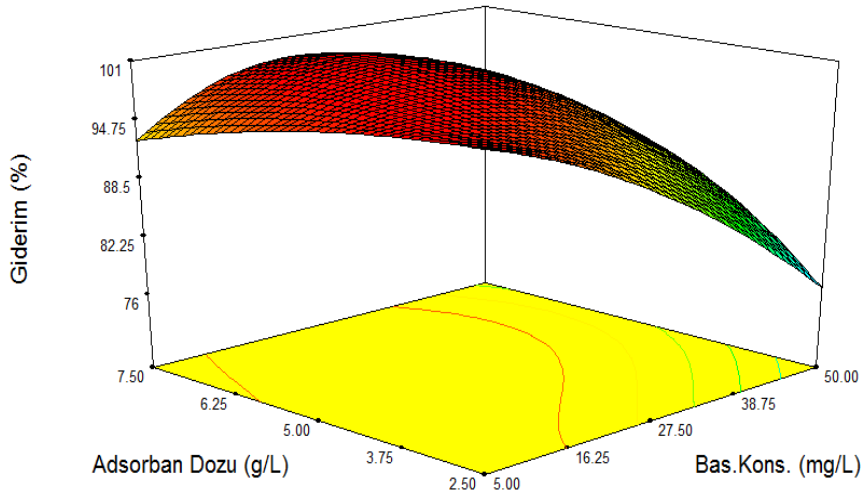
Şekil 4.6. Bakır için süre sabitken adsorban dozu-başlangıç konsantrasyon değişim grafiği

Adsorban dozu, süre, başlangıç ağır metal konsantrasyonu aralıkta verim maksimum olacak şekilde optimizasyon yapıldı. Optimizasyon sonucunda başlangıç ağır metal konsantrasyonu 5.58 mg/L, adsorban dozu 7.29 g/L, süre 31.08 dk ile muamele edildiğinde verimin ≥%87.00 olduğu Şekil 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.7. Kobalt için süre sabitken adsorban dozu-başlangıç konsantrasyon değişim grafiği

Süre ve başlangıç ağır metal konsantrasyonu aralıkta, adsorban dozu minimum, verim maksimum olacak şekilde optimizasyon yapıldı. Optimizasyon sonucunda başlangıç ağır metal konsantrasyonu 5.45 mg/L, adsorban dozu 2.50 g/L, süre 119.94 dk ile muamele edildiğinde verimin ≥%99.34 olduğu Şekil 4.8'de görülmektedir.



Şekil 4.8. Kadmiyum için süre sabitken adsorban dozu-başlangıç konsantrasyon değişim grafiği

4.4. HTK ile Fosfor Geri Kazanımı

Bu tez çalışması kapsamında P-geri kazanım değerleri Çizelge 4.13'te gösterilmiştir. Hidrokömürlerde P'nin en düşük %23.96 ve en yüksek %97.58'i geri kazanılmıştır. Çizelge 24'te gösterildiği gibi, arıtma çamurundan üretilen hidrokömürlerdeki P, artan hidrotermal sıcaklıkla artığı gözlenmektedir. Örneğin, 180°C'de P geri kazanım değeri %42.67 iken, 250°C değerinde %97.58 olmuştur.

Bu çalışmada $Mg(OH)_2$ konsantrasyonu ikinci parametredir ve etkileri analiz edilmiştir. Fosfor geri kazanım yüzdesinin $Mg(OH)_2$ konsantrasyonu ile birlikte artığını göstermiştir. Örneklemek gerekirse, konsantrasyon 20 g/L olduğunda geri kazanım %28.09 iken, 40 g/L'de geri kazanım %81.00 olmuştur.

Avcı (2015), yapmış olduğu çalışmada elektro susuzlaştırma ile elde edilen filtratın fosfor geri kazanım potansiyeli araştırılmıştır. Sıcaklık, karıştırma süresi ve $Mg(OH)_2$ değişken kabul edilmiştir. Deneyler sonucunda, fosfor geri kazanım yüzdesinin sıcaklık ve konsantrasyon ile birlikte arttığını gözlenmiştir. 24°C'de P geri kazanım 5.0625 mg PO_4^{3-}-P/L, 80°C'de 15.8125 mg PO_4^{3-}-P/L ve 0.1 M konsantrasyonda P geri kazanım 4.875 mg PO_4^{3-}-P/L, 2.0 M konsantrasyonda P geri kazanım 6.0 mg PO_4^{3-}-P/L olmuştur.

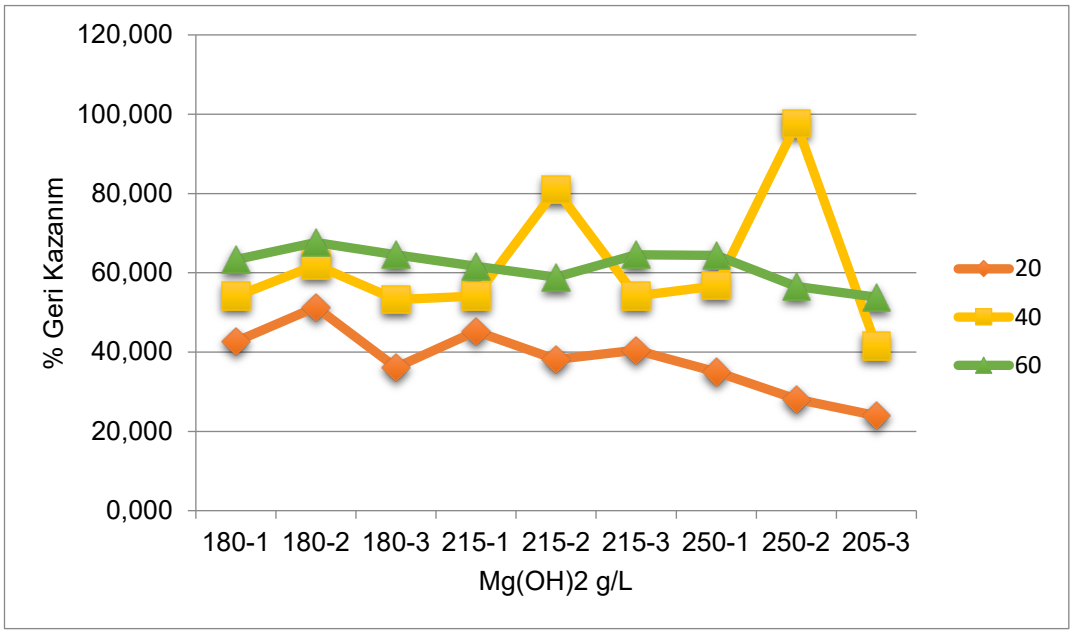
Çizelge 4.13. Farklı sıcaklık ve sürelerde üretilen HTK sıvılarının analiz sonuçları

Deney Seti				**Geri Kazanım (%)**
Değişkenler	**Giriş PO_4^{3-}-P Değeri (mg/L)**	**Değişkenler [$Mg(OH)_2$ İlavesi]**	**Çıkış PO_4^{3-}-P Değeri (mg/L)**	
180 ^{0}C - 1 sa	64.17	180 ^{0}C - 1 sa - 20 g/L	36.79	42.67
		180 ^{0}C - 1 sa - 40 g/L	29.48	54.06
		180 ^{0}C - 1 sa - 60 g/L	23.51	63.36
180 ^{0}C - 2 sa	58.91	180 ^{0}C - 2 sa - 20 g/L	28.67	51.33
		180 ^{0}C - 2 sa - 40 g/L	22.39	61.99
		180 ^{0}C - 2 sa - 60 g/L	19.06	67.65
180 ^{0}C - 3 sa	81.11	180 ^{0}C - 3 sa - 20 g/L	51.84	36.09
		180 ^{0}C - 3 sa - 40 g/L	37.91	53.26
		180 ^{0}C - 3 sa - 60 g/L	28.77	64.53
215 ^{0}C - 1 sa	44.28	215 ^{0}C - 1 sa - 20 g/L	24.25	45.23
		215 ^{0}C - 1 sa - 40 g/L	20.32	54.11
		215 ^{0}C - 1 sa - 60 g/L	17.00	61.61
215 ^{0}C - 2 sa	144.19	215 ^{0}C - 2 sa - 20 g/L	89.16	38.16
		215 ^{0}C - 2 sa - 40 g/L	27.39	81.00
		215 ^{0}C - 2 sa - 60 g/L	59.30	58.87
215 ^{0}C - 3 sa	89.30	215 ^{0}C - 3 sa - 20 g/L	53.13	40.50
		215 ^{0}C - 3 sa - 40 g/L	40.97	54.12
		215 ^{0}C - 3 sa - 60 g/L	31.68	64.52
250 ^{0}C - 1 sa	53.54	250 ^{0}C - 1 sa - 20 g/L	34.80	35.00
		250 ^{0}C - 1 sa - 40 g/L	23.18	56.71
		250 ^{0}C - 1 sa - 60 g/L	19.08	64.36
250 ^{0}C - 2 sa	75.57	250 ^{0}C - 2 sa - 20 g/L	54.34	28.09
		250 ^{0}C - 2 sa - 40 g/L	1.83	97.58
		250 ^{0}C - 2 sa - 60 g/L	32.84	56.54

Çizelge 4.13. (devamı)

250 ^{0}C - 2 sa	75.57	250 ^{0}C - 2 sa - 20 g/L	54.34	28.09
		250 ^{0}C - 2 sa - 40 g/L	1.83	97.58
		250 ^{0}C - 2 sa - 60 g/L	32.84	56.54
250 ^{0}C - 3 sa	84.15	250 ^{0}C - 3 sa - 20 g/L	63.99	23.96
		250 ^{0}C - 3 sa - 40 g/L	49.21	41.52
		250 ^{0}C - 3 sa - 60 g/L	38.84	53.84

Bu çalışmada maksimum giderimlerin olduğu noktalar 2 sa alıkonma süresi ve 40 g/L $Mg(OH)_2$ konsantrasyon olmuştur (Şekil 4.9). Örneğin, 215 C^0-2 sa-40 g/L $Mg(OH)_2$ P geri kazanımı %81.00, 250 C^0-2 sa-40 g/L $Mg(OH)_2$ P geri kazanımı %97.58'dir. Sıcaklık ve alıkonma süresi çalışma için önemli iki parametre olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.9. Hidrokömür P geri kazanım değerleri

4.5. Hidrokömürün Toprak Islahı İçin Kullanılması

Toprak analiz sonuçları Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.14. Hidrokömür eklenmesi sonrası toprak analiz sonuçları

Parametreler	Ekilen Bitki			
	Ham Toprak	15. Gün Numunesi	60. Gün Numunesi	120. Gün Numunesi
Kireç (% $CaCO_3$)	24.7	24.3	23.9	24.3
Fosfor (kg/da P_2O_5)	3.62	26.69	24.46	29.58
Organik Madde (%)	0.94	1.35	1.26	1.19
Toplam Azot (%)	0.121	0.172	0.177	0.168
KDK (me/100 gr)	11.93	41.8	39.8	42
Kum (%)	27.28	25.28	25.28	27.28
Kil (%)	56.72	58.72	56.72	60.72
Silt (%)	16.00	16.00	18.00	12.00
Bünye	KİL	KİL	KİL	KİL
Değişebilir Na^{+2} (me/100 gr)	0.058	0.185	0.353	0.536
Değişebilir K^{+2} (me/100 gr)	0.14	0.14	0.144	0.156
Değişebilir Ca^{+2} (me/100 gr)	11	10.956	10.716	11.307
Değişebilir Mg^{+2} (me/100 gr)	0.732	0.716	0.797	0.719
Çözünebilir Na^{+2} (me/100 gr)	0.003	0.023	0.042	0.009
Çözünebilir K^{+2} (me/100 gr)	0.005	0.009	0.009	0.012
Çözünebilir Ca^{+2} (me/100 gr)	0.035	0.174	0.199	0.033
Çözünebilir Mg^{+2} (me/100 gr)	0.005	0.018	0.017	0.029

Toprakta bulunan besin elementlerinin minimum yasasına göre bitki ihtiyacının karşılanmasından dolayı mineral toprakta ne kadar fazla bulunursa bitkinin gelişimini destekler.

Çizelge 25'e bakacak olursak minimum yasasına göre değişebilir makro besin elementleri için 120 günlük süreçte (Na^{+2}, K^{+2}, Ca^{+2}) minerallerce zenginleşmiş olup 60 günlük bekleme sürecinde Mg^{+2} minerali için mineral artışı sağlanmıştır.

Çözünebilir elementlerde de 60 günlük süreçte Na^{+2} ve Ca^{+2} bitkide çözünme miktarı olarak yüksek olup 120 günlük süreçte K^{+2} ve Mg^{+2} elementlerinde de bitkide çözünme miktarı olarak yüksek seviyelerde olmuştur.

Fosfor bitkiler için makro besin elementi olup ciddi masraflar yapılarak satın alınarak sentetik gübreler ile toprağa eklenen bir elementtir. Hidrokömür ilavesi ile toprağın fosfor/fosfat içeriğinde önemli artışlar sağlanmıştır. Ham toprakta %4 iken hidrokömür eklenmiş örnekte maksimum %30 değerine ulaştığı gözlenmiştir. Fosfor toprak tarafından alınması zor bir elementtir ve Türkiye tarım arazilerinde fosfor eksikliği bulunmaktadır. Bu eksikliği gidermek ve verimi artırmak için bitkilerin fosfor ihtiyacı fosforlu gübreler yoluyla karşılanmaktadır. Bu durumda hidrokömür ilavesi toprakların gübre ihtiyacını da azaltabilir ve gübrelerden kaynaklı yeraltı suyu (YAS) ve yüzeysel su kirliliklerinin de önüne geçilebilir.

Hidrokömür ilavesi ile organik madde içeriğinde de bir miktar artış kaydedilmiştir. Artış 15. Gün numunesinde daha yüksek iken zaman geçtikçe azalma gözlenmektedir. Organik maddenin tüketilmesi bu durumun nedenidir. Dolayısıyla hidrokömür ilavesi ilk günlerde daha yüksek organik madde yüzdesine imkân vermektedir.

Azot bitkiler için makro besin statüsünde olup, topraklara gübre desteği ile verilen bir elementtir. Toplam N oranı %0.1'den yaklaşık %0.2 ye artmıştır. Hidrokömür ilavesi ile azot oranlarında yaklaşık 2 kat artış yine toprak verimliliğini artırıcı yönde katkılar sağlayacaktır.

Katyon değişim kapasitesi (KDK), toprağın katyonları (pozitif yüklü iyonları) tutma kabiliyetinin bir göstergesi veya ölçüsüdür.

Kil minerallerinin yanı sıra, topraktaki serbest oksitler ve organik madde de iyon değişiminde rol oynar. Kil ve organik madde miktarı yüksek olan topraklar daha yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir.

Hidrokömür eklenmiş toprak örneklerinde kil oranları belirgin oranda değişmediği halde, organik madde içeriğinin artmış olmasının KDK artışında etkili olduğu düşünülebilir. Hidrokömür eklenmiş örnekler ile ham toprağın kil oranları çok farklı olmadığı halde, hidrokömür eklenmiş toprak örneklerinde 40-42 meq/100 g

aralığında değişen KDK değerleri kaydedilmiştir. Ham toprakta KDK yaklaşık 12 meq/100g ölçülmüştür. KDK'nın değiştirilmesi zor olarak tanımlanır. Dolayısıyla hidrokömür eklenmiş topraklarda büyük oranda KDK artışı sağlandığı görülmektedir. Bu durum toprağın temel besin maddelerini tutma yeteneğini etkiler, verimi artırır ve toprak asitlenmesine karşı bir tampon sağlar. Çevre mühendisliği açısından bakıldığında kirleticilerin düşey ve yatay taşınım hızlarını yavaşlatarak YAS ve yüzeysel su kaynaklarının korunmasında toprak ortamlarına avantajlar getirir.

Kum, kil, silt yüzdelerinde bariz bir değişim görünmemektedir. Zaten ham toprak tekstür yapısını ifade eden oranlardır.

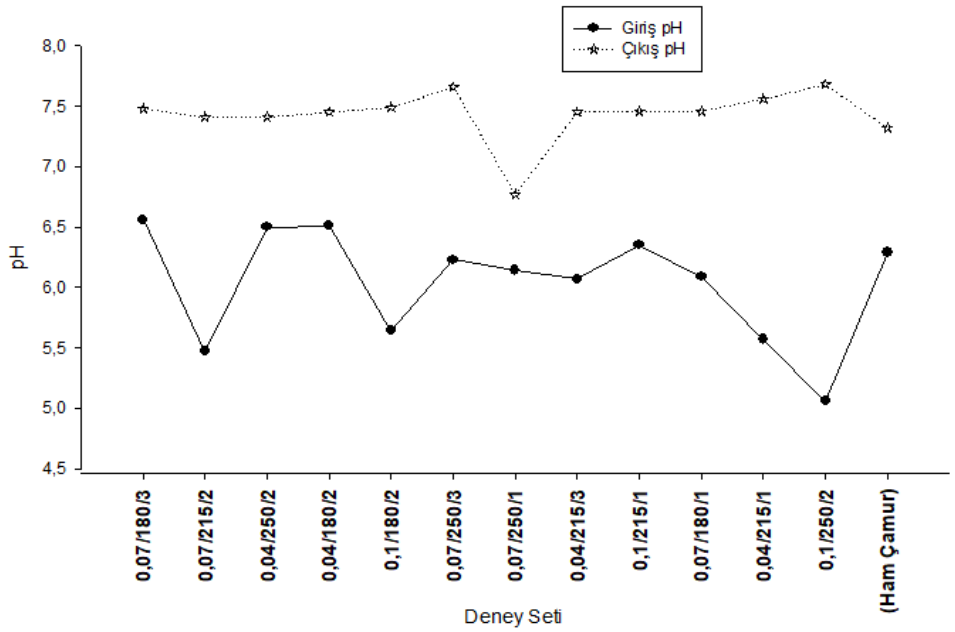
Değişebilir Na değerinin artışı üzerinde dikkatli olmak gerekmektedir. Hidrokömür ilavesi ile belirgin oranda artış kaydedilmiştir. Na artışı kontrol altında tutulmalıdır. Çünkü topraklarda tuzlulaşma ve ileri aşamada alkalileşme sorununa neden olur. Kontrolsüz hidrokömür kullanımı ile bu durumun hızlanması sorun yaratabilir. Uygulama yapılan alanlarda sodyum değerleri dönemsel olarak kontrol edilmelidir.

4.6. HTK'nun Anaerobik Çürütücüye Etkisinin Araştırılması (Metan Üretimi)

Üretilen hidrokömürlerin sıvı faz ürünleri üzerindeki etkilerini araştırmak için çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

4.6.1. pH değişimi

pH'taki değişimi görebilmek için sistem kapatılmadan önce ve sistem açıldıktan sonra pH ölçümü yapılmıştır ve bir miktar değişim gözlenmiştir. Bu değişimler deney setlerine göre farklılıklar göstermiştir. pH ölçüm sonuçları Şekil 4.10'da verilmiştir.

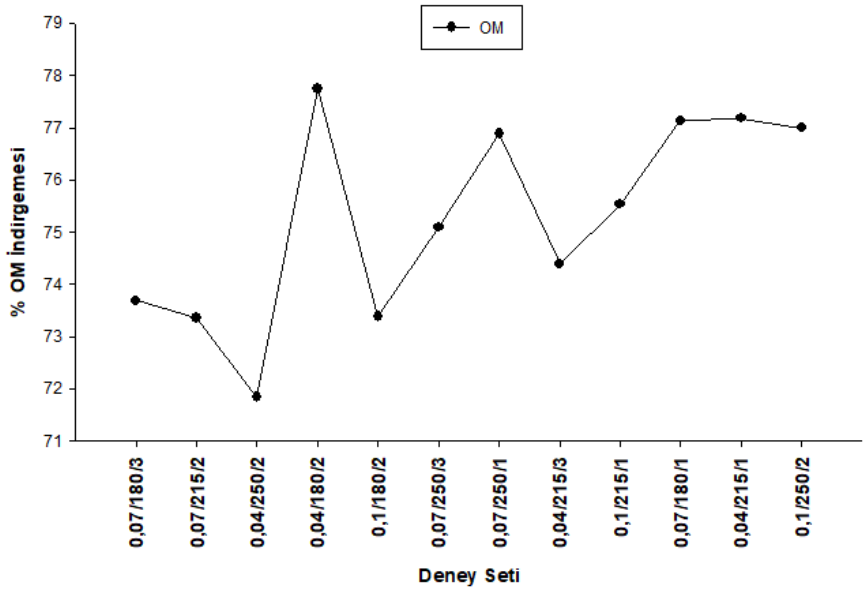


Şekil 4.10. pH ölçüm sonuçları

Metan bakterileri için optimum pH aralığı 6.5-8.2 kabul edilir (Öztürk, 2007). Bu tez çalışmasında HTK sıvı fraksiyonunun pH'ı asidikti (5.1-6.3), sıcaklık ve reaksiyon süreleri sonunda numunelerin pH değerleri 7'in altına düşmediği görülmüştür.

4.6.2. TKM ve UKM analiz sonuçları

Her bir deney seti işletme süresi dolduktan sonra açılarak yapılan TKM ve UKM analiz sonuçlarına göre maksimum sıcaklık ve süreye göre 13970 mg/L TKM ve 8535 mg/L UKM elde edilmiştir (Deney No:6; 0.07/250^{0}C/3sa). Minimum sıcaklık ve süreye göre 9050 mg/L TKM ve 4510 mg/L UKM elde edilmiştir (Deney No:10; 0.07/180^{0}C/1sa). Şekil 4.11'den de görüldüğü gibi en yüksek organik madde indirgemesinin olduğu deney noktası 0.04 katı/sıvı oranı, 180 ^{0}C ve 2 saat süre ile elde edilmiş hidrotermal sentez sıvısının eklenmesi ile işletilmiş anaerobik çürütücüye aittir (Şekil 4.11).



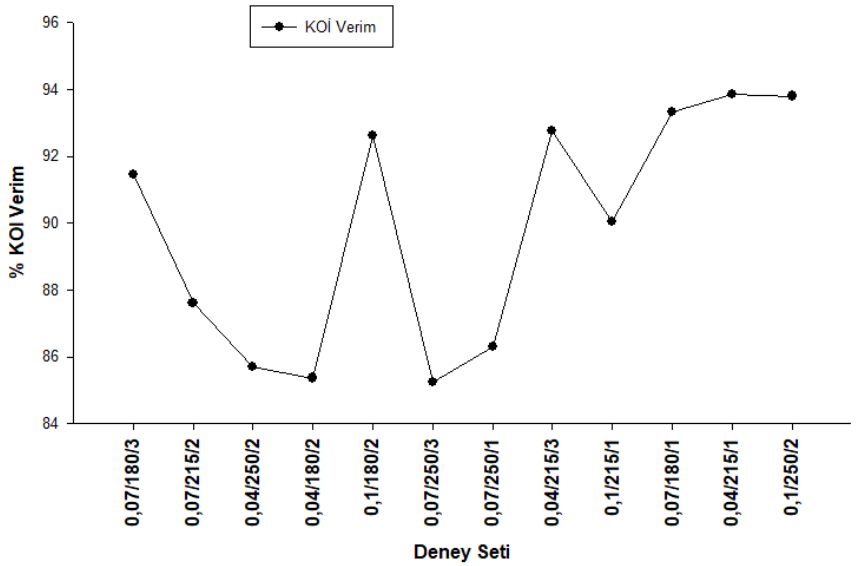
Şekil 4.11. Organik madde indirgemesi

Şekil 4.11'e göre en yüksek %OM değerine sahip reaktörler; Deney No:4 (0.04/180^{0}C/2sa) %77.34 ve Deney No:11 (0.04/215^{0}C/1sa) %77.18 olduğu gözlenmiştir.

4.6.3. KOİ değerlerinin karşılaştırılması

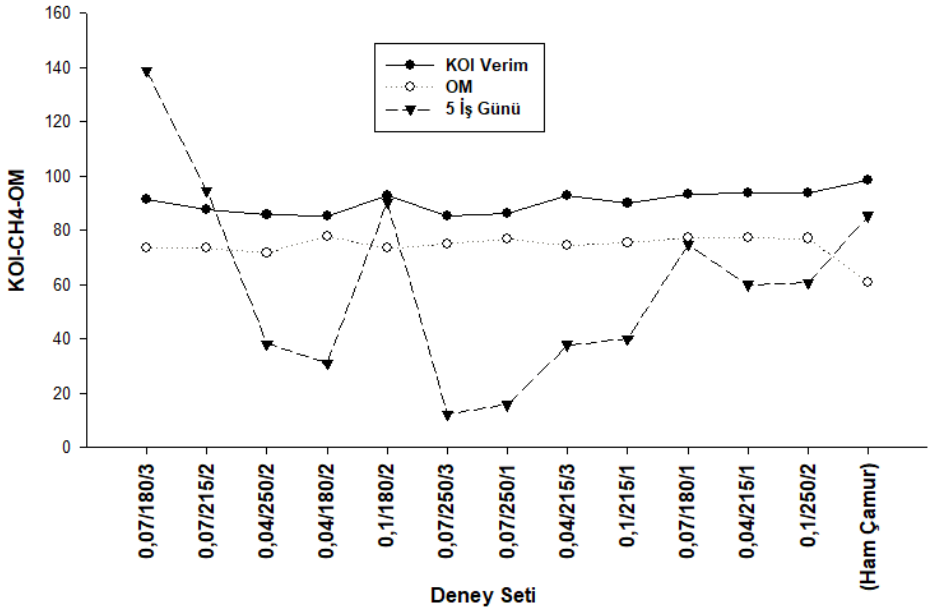
Anaerobik çürütücülerin işletime alınmadan önce ve sistemin kapatılmasından sonraki reaktör muhtevasındaki KOİ değişimini görebilmek için analizler yapılmıştır. Başlangıçtaki ve stabilizasyon sonrası çamurdaki KOİ değişimleri KOİ giderimi şeklinde Şekil 4.12'de verilmiştir.

Başlangıçtaki KOİ konsantrasyonu 12.59 ila 67.58 g/L arasında değişmiştir. Deney No:12 (0.1/250^{0}C/2sa) 67.58 g/L, Deney No:6(0.07/250^{0}C/3sa) 64.51g/L, Deney No:1(0.07/180 ^{0}C/3sa) 47.61g/L ve Deney No:5(0.1/180^{0}C/2sa) 32.25 g/L gibi giriş KOİ değerleri elde edilmiştir. KOİ giderimi 93,85 ila 85.24 aralığındayken, en yüksek giderim Deney No:11 (0.04/215^{0}C/1sa) %93.83, Deney No:12 (0.1/250^{0}C/2sa) %93.80, Deney No:10 (0.07/180^{0}C/1sa) %93.33 olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.12. KOİ analiz sonuçları

Şekil 4.13, 5 iş günü boyunca anaerobik çürütme deneylerinin KOİ giderimini (%), 5 gün sonunda oluşan metan miktarını ve ham çamura göre organik madde (OM) giderimini (%) göstermektedir. 5. günde en yüksek metan Deney No: 1'de (0,07/180^{0}C/3sa) elde edilmiştir. Bu deney noktasında metan 138.60 %LEL CH_4, OM indirgemesi %73.68 ve KOİ giderimi %91.45 olduğu gözlenmiştir.

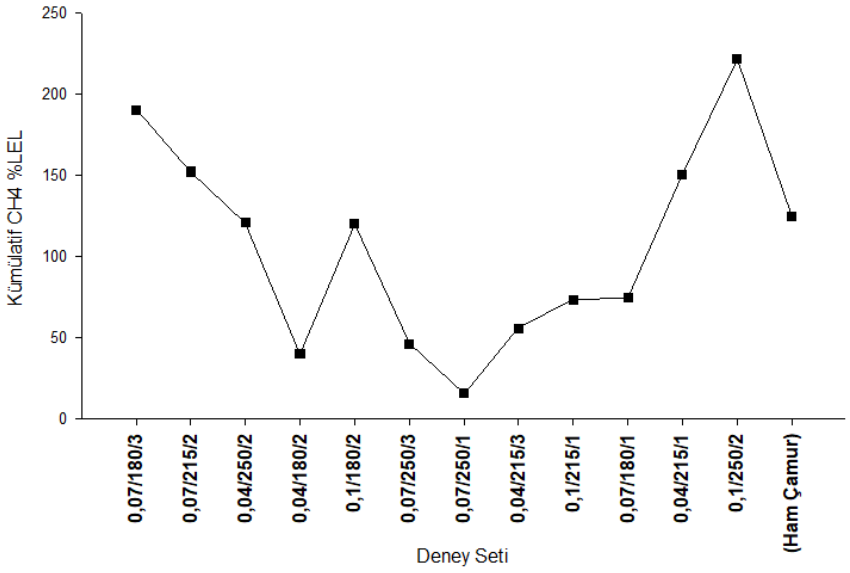


Şekil 4.13. 5. İş günü metan sonuçları (CH_4 %LEL)

Şekil 4.14, anaerobik çürütme deneyleri boyunca kümülatif metan verimini göstermektedir. En yüksek metan üretimi sırasıyla Deney No: 12 (0,1/250^{0}C/2sa) 221.67 %LEL CH_4, Deney No:1 (0,07/180^{0}C/3sa) 190.50 %LEL CH_4 ve Deney No:2 (0,07/215^{0}C/2sa) 152.30 %LEL CH_4 olarak elde edilmiştir.

Villamil (2018) yapılan çalışmada; bir kozmetik fabrikasının endüstriyel atıksularını arıtan tam ölçekli bir membran biyoreaktörden alınan arıtma çamurunun HTK sonucu oluşan sıvı fraksiyonun anaerobik çürütülmesinden elde edilen verim değerlerinden, sırasıyla 144±1, 158±4 ve 177±5 mL CH_4/g KOİ ile daha yüksektir.

En düşük metan değeri (Deney No:7) ise 250 °C reaksiyon sıcaklığında 0.07 katı/sıvı oranı ve 1 saat deney uygulanmış proses suyundan, 15.75 %LEL CH_4 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.14. Sistem kapanış (12.İş Günü) metan sonuçları (CH_4 %LEL)

Çalışma boyunca metan ölçümünün yapıldığı deney noktalarının ortak özelliklerinin yüksek sıcaklık ve yüksek süreler (215-250^{0}C, 2-3saat) olduğu gözlenmiştir. Tüm deney noktaları ele alınacak olursa 180 ^{0}C'de en yüksek verim 3 saat süre-3.5 g çamur (190.5 % LEL CH_4), 215 ^{0}C'de en yüksek verim 2 saat süre-3.5

g çamur (152.3 % LEL CH_4) ve 250 ^{0}C'de en yüksek verim 2 saat süre-5 g çamurda (221.67 % LEL CH_4) elde edilmiştir.

İki veya daha fazla substratın birlikte çürütme deneyleri, literatür çalışmaları için bir araştırma odağıdır. Substratların birlikte çürütülmesinin benimsenmesinin bir nedeni, hammaddenin C/N oranını dengelemektir. Ayrıca C/N oranı anaerobik çürütücüden elde edilen metan verimliliğini etkilemektedir (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.15. Metan nihai analiz sonuçları

Deney No	Kümülatif CH_4 (%LEL)	C/N
1	190.50	19.20
2	152.30	15.77
3	120.95	13.19
4	40.03	14.88
5	120.24	14.96
6	46.35	15.89
7	15.75	12.59
8	56.00	20.30
9	73.65	12.63
10	74.67	13.58
11	150.60	16.62
12	221.67	22.83
13	124.45	11.00

Örneğin, L. Li (2015)'de C/N 45.46 olan Manyflower gümüş çimi ile C/N 5.48 olan mikro algleri birlikte sindirmiştir. Mikroalg ilavesi pH'ı düşürmüş, laktik asit konsantrasyonunu ve amonyak konsantrasyonunu artırmış ve ilişkili mikrobiyal toplulukları değiştirmiştir. Hidrolize edilmesi zor olan çalışmalar ön işleme tabi tutulur ve ardından genel metan üretimini iyileştirmek için sulu çözelti başka bir substrat ile birlikte sindirilir. Ziemiński (2015) mezofilik sıcaklıkta 1L reaktörde şeker pancarı küspesi silajı ve posayı birlikte sindirmiştir. Hammaddeler enzim karışımı ile hidrolize edilerek metan verimini önemli ölçüde artırmıştır.

Substratların birlikte çürütülmesi olayında, tez çalışması iş bu paketinde metan verimini artırmak için birlikte çürütülmesinde kullanılabilir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çalışma kapsamında, Türkiye için ciddi sorun oluşturan arıtma çamurlarının HTK ile faydalı kullanımı ve değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada Şanlıurfa İli Merkezi Atıksu Arıtma Tesisinden temin edilen arıtma çamurunun karakterizasyonu yapılmıştır.

Hidrotermal koşullar altında arıtma çamurları işlenerek hidrokömürler elde edilmiştir. Oluşan hidrokömürlere elementel analizleri yapılmış olup, deneysel olarak hidrokömür verimi, karbon verimi, enerji yoğunluğu, enerji verimi, ısıl değer artışı ve üst ısıl değerleri (HHV), hesaplanmıştır. HHV'ler, literatürde yer alan Dulong denklemi (Aksoğan Korkmaz, 2022) kullanılarak değerlendirilmiştir.

Hidrotermal karbonizasyon denemeleri sıcaklık, süre, katı-sıvı oranı Stat-Ease Design Expert 7.0.3 programı ile optimize edilmiştir. Üç farklı parametre, 3 saat ve 185.82 ℃'de, katı/sıvı oranı 0.09 olarak optimize edilerek oluşan ürünün kalorifik değeri 18.29 MJ/kg olarak belirlenmiştir. Bu veriler ışığında HTK sonrası hidrokömür ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada ucuz ve kolay elde edilebilir bir atık olan arıtma çamurunu hammadde olarak tercih edilmiştir. Adsorpsiyon deneyinde; Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarım Programının optimizasyon değerine yakın olan nokta orta nokta (katı/sıvı oranı 0.07, süre 2 sa, sıcaklık 215 ^{0}C) kabul edilerek başlangıç ağır metal konsantrasyonları, süre ve adsorban dozunun Pb, Cd, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, Zn ağır metaller üzerindeki etkisi Box-Behnken deneysel tasarımı ile araştırılmıştır.

Optimizasyon sonucuna göre;

- Çinko için R^2'nin 0.9634 olduğu adsorban dozu ile sürenin anlamlı model terimler olduğu görülmektedir. Optimizasyon sonucunda başlangıç ağır metal konsantrasyonu 30.05 mg/L, adsorban dozu 5.37 g/L, süre 119.37 dk ile muamele edildiğinde verim ≥%99.51 olmaktadır.

- Kurşun için R^2'nin 0.9979 olduğu başlangıç ağır metal konsantrasyonu ile adsorban dozunun anlamlı model terimler olduğu görülmektedir. Optimizasyon sonucunda başlangıç ağır metal konsantrasyonu 36.31mg/L, adsorban dozu 2.50 g/L, süre 30 dk ile muamele edildiğinde verimin ≥%99.98 olmaktadır.

- Nikel için R^2'nin 0.9627 olduğu ağır metal konsantrasyonu ile süreni anlamlı model terimler olduğu görülmektedir. Optimizasyon sonucunda başlangıç ağır metal konsantrasyonu 13.28 mg/L, adsorban dozu 2.50 g/L, süre 116.96 dk ile muamele edildiğinde verimin ≥%87.799 olmaktadır.

- Demir için R^2'nin 0.9727 olduğu en önemli terimin başlangıç ağır metal konsantrasyonu olduğu görülmektedir. Optimizasyon sonucunda başlangıç ağır metal konsantrasyonu 39.77 mg/L, adsorban dozu 2.50 g/L, süre 30 dk ile muamele edildiğinde verimin ≥%99.75 olmaktadır.

- Bakır için R^2'nin 0.9706 olduğu başlangıç ağır metal konsantrasyonu ile adsorban dozunun anlamlı model terimler olduğu görülmektedir. Optimizasyon sonucunda başlangıç ağır metal konsantrasyonu 47.27 mg/L, adsorban dozu 2.50 g/L, süre 30 dk ile muamele edildiğinde verimin ≥%99.45 olmaktadır.

- Kobalt için R^2'nin 0.9657 olduğu başlangıç ağır metal konsantrasyonu ile sürenin anlamlı model terimler olduğu en önemli terimin de süre olduğu görülmektedir. Optimizasyon sonucunda başlangıç ağır metal konsantrasyonu 5.58 mg/L, adsorban dozu 7.29 g/L, süre 31.08 dk ile muamele edildiğinde verimin ≥%87.00 olmaktadır.

- Kadmiyum için R^2'nin 0.9788 olduğu başlangıç ağır metal konsantrasyonu, adsorban dozu ve sürenin anlamlı model terimler olduğu en önemli terimin de adsorban dozu olduğu görülmektedir. Optimizasyon sonucunda başlangıç ağır metal konsantrasyonu 5.45 mg/L, adsorban dozu 2.50 g/L, süre 119.94 dk ile muamele edildiğinde verimin ≥%99.34 olmaktadır.

Çalışma, arıtma çamurundan üretilen hidrokarbonların adsorban olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak kullanılan adsorbentin doğal, ekonomik olması ve kolay bulunabiliyor olması önemli bir avantajdır.

Çalışma kapsamında 3. iş paketinde sıcaklık, katı/sıvı oranı, süre ve $Mg(OH)_2$ konsantrasyonunun P geri kazanımı üzerinde etkisi araştırılmış ve incelemeler laboratuvar ölçekli deneylerle yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda en uygun koşullar belirlenmiştir. Bu üç bağımsız değişken için deney sayısı yirmi yedidir (her nokta 3 seviyede incelenmiştir). Fosfor geri kazanım çalışmalarında fosfor proses öncesi ve sonrası incelenmiştir.

Deneysel sonuçlar, maksimum fosfor geri kazanım değerinin 250 ^{0}C 2 saatte elde edilmiş numunede, 40 mg/L $Mg(OH)_2$ eklenmesiyle elde edildiği ve giderimin %97.58 PO_4^{3-}-P/L olduğu gözlenmiştir.

Daha doğru optimum koşulların belirlenmesi için uygulanan değişken aralıkları değiştirilebilir veya genişletilebilir. Fosfor geri kazanımı için filtrata farklı konsantrasyonlarda farklı asitler veya bazlar gibi farklı bağımsız değişkenler uygulanabilir. Bir sonraki çalışmalarda, fosfor geri kazanımı için en etkili yöntemin

belirlenmesi amacıyla arıtma çamurunun farklı fraksiyonları karşılaştırılabilir. Fosfor geri kazanım analizlerine ek maliyet analizleri de yapılabilir.

Çalışmanın 4. iş paketinde ise hidrokömürün toprak ıslahında kullanılması incelenmiştir. Çalışma 1 toprak örneği * 1 çeşit hidrokömür*1 hidrokömür dozu*1 tekerrür*3 örnekleme zamanı (15., 60., 120.günlerde) olmak üzere gerçekleştirilmiştir.

Bu kapsamda; örnekleme zamanları (15, 60 ve 120 günde) arasında, hidrokömür materyalleri eklenmesi ile anlamlı derecede farklılık olduğu belirlenmiştir. Analiz sonuçlarında; organik madde (15. gün), yarayışlı fosfor (120. gün), toplam azot, (60. gün), katyon değişim kapasitesi (KDK) (120. gün), değişebilir katyonlar; Ca^{+2} (120. gün), K^{+2} (120. gün), Mg^{+2} (60. gün) ve Na^{+2} (120. gün), çözünebilir katyonlar da Ca^{+2}, Na^{+2} (60. gün) ve K^{+2}, Mg^{+2} (120. gün) örnekleme zamanları en yüksek değere sahiptirler.

Hidrokömür ilavesi ile toprağın fosfor/fosfat içeriğinde önemli artışlar sağlanmıştır. Ham toprakta %4 iken hidrokömür eklenmiş örnekte maksimum %30 değerine ulaştığı gözlenmiştir.

Toplam N oranı %0.1'den yaklaşık %0.2 ye artmıştır. Hidrokömür ilavesi ile azot oranlarındaki artış toprak verimliliğini artırıcı yönde katkılar sağlayacaktır.

Ham toprakta KDK yaklaşık 12 meq/100 iken hidrokömür eklenmiş toprak örneklerinde 40-42 meq/100 g aralığında değişen KDK değerleri kaydedilmiştir. Dolayısıyla hidrokömür eklenmiş topraklarda büyük oranda KDK artışı sağlandığı görülmektedir.

Değişebilir katyon değerleri (Ca^{+2}, K^{+2}, Mg^{+2} Na^{+2}); Ca^{+2} ham toprağa göre ciddi bir artış gözlenirken K^{+2}, Mg^{+2} Na^{+2} ham toprağa yakın değerler elde edilmiştir.

Çalışma sonuçlarına göre hidrokömür materyalinin toprağa ilave edilmesi pozitif yönde (artış olarak) bir etkisinin olması gelecek için toprak iyileştiricisi olarak kullanılabilme potansiyellerinin olduğunu göstermektedir.

Çalışmanın 5. ve son iş paketinde ise HTK işleminden sonra hidrokömürden ayrılan sıvı ürünlerden metan üretme potansiyeli incelenmiştir. Deney seti başlatılmadan önce HTK sıvıları pH değerleri asidik özellikteyken sistem kapatıldıktan sonra pH değerleri 6.77-7.68 arasında değişmektedir. TKM ve UKM analiz sonuçlarına göre maksimum sıcaklık ve süreye göre Deney No:6 (0.07/250 ^{0}C/3sa) 13970 mg/L TKM ve 8535 mg/L UKM elde edilmiştir. TKM ve UKM sonuçları incelendiğinde ham çamur numunesine göre azalma gözlenmiştir. Başlangıçtaki KOİ konsantrasyonu 12.59-67.58 g/L arasında değişmiştir. KOİ giderimi %85.24-98.41 aralığındayken, en yüksek giderim Deney No:11 (0.04/215^{0}C/1sa) %93.85, Deney No:12 (0.1/250^{0}C/2sa) %93.80, Deney No:10 (0.07/180^{0}C/1sa) %93.33 olarak gözlenmiştir.

Anaerobik çürütme deneyleri boyunca kümülatif metan veriminde en yüksek metan üretimi 12-1-2-11 (0.1/250/2-0.07/180/3-0.07/215/2-0.04/215/1) deney setlerinde sırasıyla 221.67-190.5-152.3-150.60 %LEL CH_4 olarak elde edilmiştir. En düşük metan değeri ise 250 °C reaksiyon sıcaklığında 0.07 katı/sıvı oranı ve 1 saat deney uygulanmış proses suyundan, 15.75 %LEL CH_4 olarak elde edilmiştir. Çalışma süresince 12. iş gününde 8 noktada 0 %LEL CH_4 ölçümü yapılırken 5 noktada ise %LEL CH_4 gözlenmiştir.

Çalışma boyunca 5.gün için 0.07/180/3 ve 12. gün için ise 0.1/250/2 noktalarında en yüksek metan elde edilmiştir.

Arıtma çamurunun HTK işleminden sonra hidrokömürden ayrılan sıvı ürünlerden metan üretme potansiyeli daha önce çalışılmış ve rapor edilmiştir. Bu nedenle, en yüksek verim için optimum koşulları belirlemek amacıyla HTK sıvı ürününden metan üretimine ilişkin daha kapsamlı bir çalışma yapılması

gerekmektedir. Sıvı yan ürünlerden tahmin edilen metan verimlerini doğrulamak için daha fazla deneysel çalışma yapılması gerekecektir.

KAYNAKLAR

AKSOĞAN KORKMAZ, A., 2022. Farklı Linyitlerin Kısa Ve Elementel Analiz Verilerine Dayanarak Üst Isıl Değerlerinin Hesaplanması. Konya Journal of Engineering Sciences, Konya, 10(1): 49–60.

ANLATICI, E., 2014. Evsel Atıksu Arıtma Çamurlarının Termal Kurutma-Yakma Prosesi İle Bertaraf Edilmesinde Arıtma Verimi–Enerji Verimliliği İlişkisinin İncelenmesi. Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology, Iğdır, 6(4): 65-73.

APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd edition, Am. Public Heal. Assoc. Am. Water Work. Assoc. Water Environ. Fed.

ARAGÓN-BRİCEÑO, C., ROSS, A. B. and CAMARGO-VALERO, M. A., 2017. Evaluation and comparison of product yields and bio-methane potential in sewage digestate following hydrothermal treatment. Applied Energy, 208: 1357–1369.

AVCI, Y., 2015. Phosphorus Recovery As a Struvite From Sewage Sludge Applying Box - Behnken Experimental Design Method. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 50s.

BARUA, S. and DHAR, B. R., 2017. Advances towards understanding and engineering direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion. Bioresource Technology, 244: 698–707.

BAŞAKÇILARDAN KABAKCI, S. ve KOCA, D., 2019. Enerji geri kazanımı için arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonu. DÜMF Mühendislik Dergisi, 10(3): 1061–1072.

BECKER, G. C., WÜST, D., KÖHLER, H., LAUTENBACH, A. and KRUSE, A., 2019. Novel approach of phosphate-reclamation as struvite from sewage sludge by utilising hydrothermal carbonization. Journal of Environmental Management, 238: 119–125.

BELETE, Y. Z., LEU, S., BOUSSİBA, S., ZORİN, B., POSTEN, C., THOMSEN, L. and BERNSTEİN, R., 2019. Characterization and utilization of hydrothermal carbonization aqueous phase as nutrient source for microalgal growth. Bioresource Technology, 290: 121758

BELETE, Y. Z., ZİEMANN, E., GROSS, A. and BERNSTEİN, R., 2021. Facile activation of sludge-based hydrochar by Fenton oxidation for ammonium adsorption in aqueous media. Chemosphere, 273: 128526.

BENAVENTE, V., CALABUİG, E. and FULLANA, A., 2015. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 113: 89-98.

BERGİUS., 1913. Productıon Of Hydrogen From Water And Coal From Cellulose At Hıgh Temperatures And Pressures. Journal of the Society of Chemical Industry, 32(9): 462-467.

BERL, E., SCHMİDT, A. and KOCH, H., 1932. Über die Entstehung der Kohlen. Angewandte Chemie, 45(32): 517–519.

BERNARDO, M., CORREA, C. R., RİNGELSPACHER, Y., BECKER, G. C., LAPA, N., FONSECA, I. and KRUSE, A., 2020. Porous carbons derived from hydrothermally treated biogas digestate. Waste Management, 105: 170–179.

BHATT, D., SHRESTHA, A., DAHAL, R., ACHARYA, B., BASU, P. and MACEWEN, R., 2018. Hydrothermal Carbonization of Biosolids from Waste Water Treatment Plant. Energies, 11(9): 2286.

BİÇİL, M., (2014). Türkiye kökenli bazı lignoselülozik materyallerin lignin ve ekstraktif madde içerikleinin üst ısıtma değerleri üzerine etkisi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kars, 70s.

BOUYOUCOS, G. J., 1951. A Recalibration of the Hydrometer Method for Making Mechanical Analysis of Soils. Agronomy Journal, 43(9): 434–438.

BROCH, A., JENA, U., HOEKMAN, S. and LANGFORD, J., 2013. Analysis of Solid and Aqueous Phase Products from Hydrothermal Carbonization of Whole and Lipid-Extracted Algae. Energies, 7(1): 62–79.

CAO, X., RO, K. S., CHAPPELL, M., Lİ, Y. and MAO, J., 2011. Chemical Structures of Swine-Manure Chars Produced under Different Carbonization Conditions Investigated by Advanced Solid-State 13 C Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy. Energy & Fuels, 25(1): 388–397.

CAPUTO, G., FERNÁNDEZ, I. G., SALDAÑA, M. D. A. and GALİA, A., 2013. Advances and Perspectives of Supercritical Fluid Technology. Journal of Chemistry, 2013: 1–3.

CAVALAGLİO, G., COCCİA, V., COTANA, F., GELOSİA, M., NİCOLİNİ, A. and PETROZZİ, A., 2018. Energy from poultry waste: An Aspen Plus-based approach to the thermo-chemical processes. Waste Management, 73: 496–503.

CORREA, R. C., BERNARDO, M., RİBEİRO, R. P. P. L., ESTEVES, I. A. A. C. and KRUSE, A., 2017. Evaluation of hydrothermal carbonization as a preliminary step for the production of functional materials from biogas digestate. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 124: 461–474.

DANSO-BOATENG, E., SHAMA, G., WHEATLEY, A. D., MARTİN, S. J. and HOLDİCH, R. G., 2015. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production. Bioresource Technology, 177: 318–327.

DİLEK, Ö., 2019. Bazı Atık Biyokütle Kaynaklarından 5-Hidroksimetilfurfural ve Levulinik Asit Eldesi İçin Katı Asit Katalizörlerin Geliştirilmesi ve Aktivitelerinin İncelenmesi. Bursa Teknik Üniversitei, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bursa, 117s.

DİLEK, S., 2015. Atıksu Arıtma Tesisi Atıklarının Bertarafı Ve Yeniden Değerlendirilmesi İle İlgili Mevcut Ve Yeni Teknolojik Yöntemlerin Karşılaştırılması. İller Bankası Anonim Şirketi, Uzmanlık Tezi, 126s.

DONAR, Y. O., 2013. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Model Biyokütle Olarak Selüloz Pirolizindeki Katalitik Etkisinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 125s.

DÜZGÜN, T., (2018). Ankara İli Evsel Atıksu Arıtma Tesislerinden Oluşan Çamurların Nihai Bertarafı Örneği. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 140s.

ESEN, B., 2011. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi.Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri

Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 83s.
EUROPEAN STATİSTİCS-EUROSTAT. (2020). Energy, transport and environment statistics 2020 edition. Statistical books eurostat, Belçika, 186s.
FAKKAEW, K., KOOTTATEP, T. and POLPRASERT, C., 2018. Faecal sludge treatment and utilization by hydrothermal carbonization. Journal of Environmental Management, 216: 421–426.
FEİ, Y., ZHAO, D., LİU, Y., ZHANG, W., TANG, Y., HUANG, X. and LİU, C., 2019. Feasibility of sewage sludge derived hydrochars for agricultural application: Nutrients (N, P, K) and potentially toxic elements (Zn, Cu, Pb, Ni, Cd). Chemosphere, 236: 124841.
FUNKE, A., and ZİEGLER, F., 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 4(2): 160–177.
GAO, N., Lİ, Z., QUAN, C., MİSKOLCZİ, N. and EGEDY, A., 2019. A new method combining hydrothermal carbonization and mechanical compression in-situ for sewage sludge dewatering: Bench-scale verification. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 139(7): 187–195.
GAUR, R. Z., KHOURY, O., ZOHAR, M., POVERENOV, E., DARZİ, R., LAOR, Y. and POSMANİK, R., 2020. Hydrothermal carbonization of sewage sludge coupled with anaerobic digestion: Integrated approach for sludge management and energy recycling. Energy Conversion and Management, 224(3): 113353.
GÖDEKMERDAN, E., 2017. Kurutulmuş aritma çamurunu biyokömürleştirerek kullanim olanaklarinin araştirilmasi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 95s.
GOYAL, H. B., SEAL, D. and SAXENA, R. C., 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12(2): 504–517.
GUO, S., DONG, X., WU, T. and ZHU, C., 2016. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties. Energy Conversion and Management, 123: 95–103.
GUO, X., LİU, H. and ZHANG, J., 2020. The role of biochar in organic waste composting and soil improvement: A review. Waste Management, 102: 884–899.
HEİDARİ, M., DUTTA, A., ACHARYA, B. and MAHMUD, S., 2019. A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion. Journal of the Energy Institute, 92(6): 1779–1799.
HEİDARİ, M., SALAUDEEN, S., NOROUZİ, O., ACHARYA, B. and DUTTA, A., 2020. Numerical Comparison of a Combined Hydrothermal Carbonization and Anaerobic Digestion System with Direct Combustion of Biomass for Power Production. Processes, 8(1): 43.
HU, B., YU, S.-H., WANG, K., LİU, L. and XU, X.-W., 2008. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. Dalton Transactions, 40: 5414-5423.
HUANG, H., NİU, Z., SHİ, R., TANG, J., LV, L., WANG, J. and FAN, Y., 2020. Thermal oxidation activation of hydrochar for tetracycline adsorption: the role of oxygen concentration and temperature. Bioresource Technology, 306: 123096.
HUANGFU, X., XU, N., YANG, J., YANG, H., ZHANG, M., YE, Z. and CHEN, J.,

2020. Transport and retention of hydrochar-diatomite nanoaggregates in water-saturated porous sand: Effect of montmorillonite and phosphate at different ionic strengths and solution pH. Science of The Total Environment, 703: 134487.

JAFRİ, N., WONG, W. Y., DOSHİ, V., YOON, L. W. and CHEAH, K. H., 2018. A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells. Process Safety and Environmental Protection, 118: 152–166.

JAİN, A., BALASUBRAMANİAN, R. and SRİNİVASAN, M. P., 2016. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. Chemical Engineering Journal, 283: 789–805.

KABADAYİ, A., 2016. Investigation of Reusability of Process Water in the Hydrothermal Carbonization of Biomass.Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 47s.

KAMBO, H. S. and DUTTA, A., 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 45: 359–378.

KİM, D., LEE, K. and PARK, K. Y., 2014. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. Fuel, 130: 120–125.

KIVANÇ, A., 2011. Hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle gerçek ve model biyokütlelerden karbon nanoküre sentezi ve karakterizasyonu. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Entitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 112s.

KUMAR, A., SAİNİ, K. and BHASKAR, T., 2020. Hydochar and biochar: Production, physicochemical properties and techno-economic analysis. Bioresource Technology, 310: 123442.

LAALİ, K. K., GREVES, W. J., CORREA-SMİTS, S. J., ZWARYCZ, A. T., BUNGE, S. D., BOROSKY, G. L., MANNA, A., PAULUS, A. and CHANAN-KHAN, A., 2018. Novel fluorinated curcuminoids and their pyrazole and isoxazole derivatives: Synthesis, structural studies, Computational/Docking and in-vitro bioassay. Journal of Fluorine Chemistry, 206: 82–98.

Lİ, H.-Y., TSAİ, G.-L., CHAO, S.-M. and YEN, Y.-F., 2012. Measurement of thermal and hydraulic performance of a plate-fin heat sink with a shield. Experimental Thermal and Fluid Science, 42: 71–78.

Lİ, L., SUN, Y., YUAN, Z., KONG, X., WAO, Y., YANG, L., ZHANG, Y. and Lİ, D., 2015. Effect of microalgae supplementation on the silage quality and anaerobic digestion performance of Manyflower silvergrass. Bioresource Technology, 189: 334–340.

LİBRA, J. A., RO, K. S., KAMMANN, C., FUNKE, A., BERGE, N. D., NEUBAUER, Y., TİTİRİCİ, M.-M., FÜHNER, C., BENS, O., KERN, J. and EMMERİCH, K.-H., 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. Biofuels, 2(1): 71–106.

LİU, X., ZHAİ, Y., Lİ, S., WANG, B., WANG, T., LİU, Y., QİU, Z. and Lİ, C., 2020. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: Effect of feed-water pH on hydrochar's physicochemical properties, organic component and thermal behavior. Journal of Hazardous Materials, 388: 122084.

LİU, Z., QUEK, A., KENT HOEKMAN, S. and BALASUBRAMANİAN, R., 2013. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. Fuel, 103: 943–949.

LİWARSKA-BİZUKOJC, E. and BİERNACKİ, R., 2010. Identification of the most sensitive parameters in the activated sludge model implemented in BioWin software. Bioresource Technology, 101(19): 7278–7285.
LUCİAN, M. and FİORİ, L., 2017. Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: Process Design, Modeling, Energy Efficiency and Cost Analysis. Energies, 10(2): 211.
MADSEN, M., HOLM-NİELSEN, J. B. and ESBENSEN, K. H., 2011. Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(6): 3141–3155.
MALHOTRA, M. and GARG, A., 2020. Hydrothermal carbonization of centrifuged sewage sludge: Determination of resource recovery from liquid fraction and thermal behaviour of hydrochar. Waste Management, 117: 114–123.
MANİSCALCO, M. P., VOLPE, M. and MESSİNEO, A., 2020. Hydrothermal Carbonization as a Valuable Tool for Energy and Environmental Applications: A Review. Energies, 13(16): 4098.
MARİN-BATİSTA, J. D., MOHEDANO, A. F., RODRÍGUEZ, J. J. and RUBİA, M. A., 2020. Energy and phosphorous recovery through hydrothermal carbonization of digested sewage sludge. Waste Management, 105: 566–574.
MATSUMURA, Y., HARA, S., KAMİNAKA, K., YAMASHİTA, Y., YOSHİDA, T., INOUE, S. and SHİMİZU, Y., 2013. Gasification Rate of Various Biomass Feedstocks in Supercritical Water. Journal of the Japan Petroleum Institute, 56(1): 1–10.
MAU, V., NEUMANN, J., WEHRLİ, B. and GROSS, A., 2019. Nutrient Behavior in Hydrothermal Carbonization Aqueous Phase Following Recirculation and Reuse. Environmental Science and Technology, 53(17): 10426–10434.
MESSİNEO, A., CİULLA, G., MESSİNEO, S., VOLPE, M. and VOLPE, R., 2014. Evaluation of equilibrium moisture content in ligno-cellulosic residues of olive culture. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 9(1): 5–11.
MUNİR, M. T., MANSOURİ, S. S., UDUGAMA, I. A., BAROUTİAN, S., GERNAEY, K. V. and YOUNG, B. R., 2018. Resource recovery from organic solid waste using hydrothermal processing: Opportunities and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 96: 64–75.
OLİVEİRA, I., BLÖHSE, D. and RAMKE, H.-G., 2013. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. Bioresource Technology, 142: 138–146.
ÖZTÜRK, İ., 2007. Anaerobik arıtma ve uygulamaları. Su Vakfı, İstanbul, 480s.
PAGE, A. L., 1982. Methods of soil analysis-Part 2: Chemical and Microbiological properties. Open Journal of Soil Science, 7(2): 421-422
PENG, C., ZHAİ, Y., ZHU, Y., XU, B., WANG, T., Lİ, C. and ZENG, G., 2016. Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: Char properties, combustion behavior and thermal characteristics. Fuel, 176: 110–118.
POERSCHMANN, J., WEİNER, B., WEDWİTSCHKA, H., BASKYR, I., KOEHLER, R. and KOPİNKE, F.-D., 2014. Characterization of biocoals and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. Bioresource Technology, 164: 162–169.
POSMANİK, R., CANTERO, D. A., MALKANİ, A., SİLLS, D. L. and TESTER, J. W., 2017. Biomass conversion to bio-oil using sub-critical water: Study of model compounds for food processing waste. The Journal of Supercritical Fluids, 119:

26–35.
PRİNS, M. J., PTASİNSKİ, K. J. and JANSSEN, F. J. J. G., 2006. More efficient biomass gasification via torrefaction. Energy, 31(15): 3458–3470.
RAHEEM, A., SİKARWAR, V. S., HE, J., DASTYAR, W., DİONYSİOU, D. D., WANG, W. and ZHAO, M., 2018. Opportunities and challenges in sustainable treatment and resource reuse of sewage sludge: A review. Chemical Engineering Journal, 337: 616–641.
REN, S., USMAN, M., TSANG, D. C. W., O-THONG, S., ANGELİDAKİ, I., ZHU, X., ZHANG, S. and LUO, G., 2020. Hydrochar-Facilitated Anaerobic Digestion: Evidence for Direct Interspecies Electron Transfer Mediated through Surface Oxygen-Containing Functional Groups. Environmental Science & Technology, 54(9): 5755–5766.
SAYĞAN E. P., 2017. Biyokömürün toprak düzenleyicisi olarak kullanım potansiyellerinin belirlenmesi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Şanlıurfa, 344s.
SEVİLLA, M. and FUERTES, A. B., 2009. Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides. Chemistry - A European Journal, 15(16): 4195–4203.
SEVİLLA, M. and FUERTES, A. B., 2016. A Green Approach to High-Performance Supercapacitor Electrodes: The Chemical Activation of Hydrochar with Potassium Bicarbonate. ChemSusChem, 9(14): 1880–1888.
SHARMA, H. B., PANİGRAHİ, S. and DUBEY, B. K., 2019. Hydrothermal carbonization of yard waste for solid bio-fuel production: Study on combustion kinetic, energy properties, grindability and flowability of hydrochar. Waste Management, 91: 108–119.
STUTZENSTEİN, P., BACHER, M., ROSENAU, T. and PFEİFER, C., 2018. Optimization of Nutrient and Carbon Recovery from Anaerobic Digestate via Hydrothermal Carbonization and Investigation of the Influence of the Process Parameters. Waste and Biomass Valorization, 9: 1303–1318.
SUÁREZ-IGLESİAS, O., URREA, J. L., OULEGO, P., COLLADO, S. and DÍAZ, M., 2017. Valuable compounds from sewage sludge by thermal hydrolysis and wet oxidation. A review. Science of The Total Environment, 584–585: 921–934.
SUMNER, M. E. and MİLLER, W. P., 2018. Cation Exchange Capacity and Exchange Coefficients. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 1201-1230.
TAN, K. H., 2005. Soil Sampling, Preparation, and Analysis. Soil Sampling, Preparation, and Analysis. Boca Raton, London, 672s.
TANIŞ, M. H., 2021. Linyit – Kavak Karışımının Hidrotermal Karbonizasyonu. Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Yalova,108s.
TASCA, A. L., PUCCİNİ, M., GORİ, R., CORSİ, I., GALLETTİ, A. M. R. and VİTOLO, S., 2019. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: A critical analysis of process severity, hydrochar properties and environmental implications. Waste Management, 93: 1–13.
THOMSEN, M. H., THYGESEN, A. and THOMSEN, A. B., 2008. Hydrothermal treatment of wheat straw at pilot plant scale using a three-step reactor system aiming at high hemicellulose recovery, high cellulose digestibility and low lignin hydrolysis. Bioresource Technology, 99(10): 4221–4228.
TYAGİ, V. K. and LO, S.-L., 2013. Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 25(2):

708–728.
USKAN, B., 2008. Odun Talaşının Hidrotermal Dönüşümünden Elde Edilen Kimyasalların Karakterizasyonu.Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 109s.
USMAN, M., CHEN, H., CHEN, K., REN, S., CLARK, J. H., FAN, J., LUO, G. and ZHANG, S., 2019. Characterization and utilization of aqueous products from hydrothermal conversion of biomass for bio-oil and hydro-char production: A review. Green Chemistry, 21(7): 1553–1572.
VİLLAMİL, J. A., MOHEDANO, A. F., RODRİGUEZ, J. J., ROMERO, R., DE IOS, M., DE LA, A. and RUBİA, M. A., 2018. Valorisation of the liquid fraction from hydrothermal carbonisation of sewage sludge by anaerobic digestion. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 93(2): 450–456.
VİNET, L. and ZHEDANOV, A., 2011. A 'missing' family of classical orthogonal polynomials. Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, 44(8): 20p.
VOLPE, M., FİORİ, L., MERZARİ, F., MESSİNEO, A. and ANDREOTTOLA, G., 2020. Hydrothermal Carbonization as an Efficient Tool for Sewage Sludge Valorization and Phosphorous Recovery. Chemıcal Engıneerıng Transactıons, 80: 199-204.
WANG, F., WANG, J., Lİ, Z., ZAN, S. and DU, M., 2020. Promoting anaerobic digestion by algae-based hydrochars in a continuous reactor. Bioresource Technology, 318(2): 124201.
WANG, L., Lİ, A. and CHANG, Y., 2016. Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: Heavy metals, volatile organic compounds and combustion characteristics of hydrochar. Chemical Engineering Journal, 297: 1–10.
WANG, TAO., ZHAİ, Y., ZHU, Y., PENG, C., WANG, T., XU, B., Lİ, C. and ZENG, G., 2017. Feedwater pH affects phosphorus transformation during hydrothermal carbonization of sewage sludge. Bioresource Technology, 245: 182–187.
WANG, T., ZHAİ, Y., ZHU, Y., Lİ, C. and ZENG, G., 2018. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 90: 223–247.
YAPICIOĞLU, P. ve DEMİR, Ö., 2017. Çamur Arıtımının Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi- Genel Bakış. Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi, 2(2): 78–92.
YU, Y., LEİ, Z., YANG, X., YANG, X., HUANG, W., SHİMİZU, K. and ZHANG, Z., 2018. Hydrothermal carbonization of anaerobic granular sludge: Effect of process temperature on nutrients availability and energy gain from produced hydrochar. Applied Energy, 229(C): 88–95.
YU, Y., LOU, X. and WU, H., 2008. Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods. Energy & Fuels, 22(1): 46–60.
YUAN, H., LU, T., WANG, Y., CHEN, Y. and LEİ, T., 2016. Sewage sludge biochar: Nutrient composition and its effect on the leaching of soil nutrients. Geoderma, 267: 17–23.
ZEYNALOVA, N., 2019. Evsel Atık Su Arıtma Tesisi Çamurlarından Fosfor Kazanımı Ve Yeniden Kullanımlarının Araştırılması. Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Muğla, 81s.

ZHAİ, Y., LİU, X., ZHU, Y., PENG, C., WANG, T., ZHU, L., Lİ, C. and ZENG, G., 2016. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: The effect of feed-water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars. Bioresource Technology, 218: 183–188.

ZHAİ, Y., PENG, C., XU, B., WANG, T., Lİ, C., ZENG, G. and ZHU, Y., 2017. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge for char production with different waste biomass: Effects of reaction temperature and energy recycling. Energy, 127: 167–174.

ZHANG, Q., HU, J. and LEE, D.-J., 2016. Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. Renewable Energy, 98: 108–119.

ZHANG, S., ZHU, X., ZHOU, S., SHANG, H., LUO, J. and TSANG, D. C. W., 2019. Hydrothermal Carbonization for Hydrochar Production and Its Application. Biochar from Biomass and Waste, 275–294.

ZHANG, S., Pİ, M., SU, Y., XU, D., XİONG, Y. and ZHANG, H., 2020. Physiochemical properties and pyrolysis behavior evaluations of hydrochar from co-hydrothermal treatment of rice straw and sewage sludge. Biomass and Bioenergy, 140: 105664.

ZHANG, X., XİANG, W., WANG, B., FANG, J., ZOU, W., HE, F. and GAO, B., 2020. Adsorption of acetone and cyclohexane onto CO2 activated hydrochars. Chemosphere, 245: 125664.

ZHAO, P., SHEN, Y., GE, S. and YOSHİKAWA, K., 2014. Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization. Energy Conversion and Management, 78: 815–821.

ZHUANG, X., HUANG, Y., SONG, Y., ZHAN, H., YİN, X. and WU, C., 2017. The transformation pathways of nitrogen in sewage sludge during hydrothermal treatment. Bioresource Technology, 245: 463–470.

ZİEMİŃSKİ, K. and KOWALSKA-WENTEL, M., 2015. Effect of enzymatic pretreatment on anaerobic co-digestion of sugar beet pulp silage and vinasse. Bioresource Technology, 180: 274–280.