



Enerji geri kazanımı için arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonu

Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAKCI*

Yalova Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Yalova
sibel.kabakci@yalova.edu.tr ORCID: 0000-0001-9717-5111, Tel: (226) 815 53 75

Doğancan KOCA

Yalova Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Yalova
dogancankoca@yahoo.com ORCID: 0000-0002-5976-668X

Geliş: 09.08.2018, Revizyon: 31.10.2018, Kabul Tarihi: 15.02.2019

Öz

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle, farklı dönüşüm yöntemleriyle enerji, değerli kimyasallar ve biyoyakıt üretimine imkan veren yegane kaynaktır. Üretilme miktarı, yapısındaki biyolojik olarak parçalanabilen organik fraksiyonun fazlalığı ve kuru bazda sahip olduğu enerji, arıtma çamurunu önemli bir biyokütle kaynağı yapmaktadır. Günümüzde arıtma çamurunun bertarafı bütünlük bir yaklaşımla arıtma sistemlerinin içine dahil edilse de en fazla tercih edilen yöntemler vahşi depolama, yakma ve çimento sanayiinde ek yakıt olarak kullanılmaktadır. Hangi yöntem seçilirse seçilsin arıtma çamurunun içindeki nem oranı (>%85) nihai bertaraf yöntemini zorlaştırmakta ve susuzlandırmayı gerekli kılmaktadır. Yapısında oldukça fazla su bulunduran biyokütlelerin değerlendirilebilmesi için hidrotermal yöntemler iyi bir yaklaşım olabilir. Mevcut çalışma, bir belediyenin arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonunu ve elde edilen hidrokoku yakıt özelliklerini incelemektedir. Ham arıtma çamuru herhangi bir ön işlem uygulanmadan doğrudan hidrotermal işleme alınmıştır. 220°C'de 45, 90 ve 120dk'lık reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen hidrotermal reaksiyonlarda katı madde dönüşümünün reaksiyon süresinden etkilenmediği ve arıtma çamuru içindeki katı maddenin yaklaşık %50'sinin hidrokoka dönüştüğü gözlemlenmiştir. Hidrokokların ısı değeri, uçucu madde ve sabit karbon içeriğinin karbonizasyon süresinden etkilendiği gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresinin 45dk'dan 120dk'ya çıkarılması ısı değeri yaklaşık %31, uçucu madde içeriğini de %14.5 azaltmıştır. Karbonizasyon süresinin 90dk olmasıyla sabit karbon içeriği %14 ve uçucu madde içeriği %31.2 ve 3043 cal/g ısı değere sahip hidrokoku elde edilmiştir. Hidrotermal karbonizasyonun arıtma çamurunu etkin bir şekilde susuzlandırdığı ve aromatisasyon reaksiyonu sonucu aromatik grupların oluştuğu FT-IR analizlerinden de görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal karbonizasyon; Arıtma çamurları; Hidrokoku; Enerji geri kazanımı

* Yazışmaların yapılacağı yazar

Giriş

Artan nüfus, tüketim alışkanlıklarındaki değişiklikler, hızlı kentleşme ve gelişen teknoloji enerji talebini günden güne arttırmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansının 2015 verilerine göre hazırladığı ve 2017'de yayınladığı dünya enerji istatistiklerinde (IEA, 2017) dünya toplam birincil enerji arzında kömürün %28.1, petrolün %31.7 ve doğal gazın %21.6 payı olduğu görülmektedir. Enerji arzının %80'den fazlasının fosil kaynaklar tarafından sağlanması, küresel ısınma gibi önemli bir problemi beraberinde getirmektedir. Yenilenebilir kaynakların enerji üretiminde kullanılması, fosil kaynakların oluşturduğu çevresel etkilerin azalmasına önemli bir katkı yapacaktır. Yenilenebilir kaynaklar içinde farklı dönüşüm yöntemleri kullanarak enerji, yakıt, malzeme ve kimyasal madde üretimine imkân tanıyan yegâne kaynak biyokütledir.

Biyokütle, dünya üzerinde yaşayan ya da yakın zamanda (100 yıllık bir süreçte) yaşamış tüm canlıları ve bunların atıklarını içine alan bir terimdir ve güneş enerjisinin kimyasal enerji olarak depolandığı organik maddeler olarak kabul edilebilir (McKendry, 2002). Bu tanım, tarım (bitkisel ve hayvansal maddeler dahil), ormancılık ve ilgili endüstrilerin biyolojik olarak parçalanabilen ürünlerini, atıklarını ve kalıntılarını, aynı zamanda endüstriyel ve evsel atıkların biyolojik olarak parçalanmış fraksiyonlarını içerir (Saidur vd., 2011).

Fiziksel, kimyasal veya biyolojik yöntemlerle arıtma yapan atıksu arıtma tesislerinin bir yan ürünü olan arıtma çamuru, değerli bir biyokütle kaynağıdır. Bunun nedeni, arıtma çamurunun biyolojik olarak parçalanabilen organik madde fraksiyonunun fazla olması, kuru bazda enerji içeriğinin yüksek olması (%5-6 nem içerecek şekilde kurutulduğunda ısı değerinin orijinalinden 10 kat arttığı belirtilmektedir) ve üretim miktarının fazla olmasıdır (Parshetti vd., 2013; Kliopova vd. 2015). Yapı ve içerik olarak arıtma çamurları diğer lignoselülozik biyokütle kaynaklarından farklıdır. Atıksu arıtma çamurundaki organik bileşenlerin büyük bir kısmı karbohidrat, protein ve lipitlerden

oluşmaktadır (He vd., 2013). Arıtma çamuru toprak için besin değeri olan bileşenler (organik madde, azot, fosfor, potasyum ve daha düşük konsantrasyonlarda kalsiyum, kükürt ve magnezyum) içerdiği kadar çevre için potansiyel tehlikeler barındıran ağır metaller, toksinler, virüsler, ilaç kalıntıları, hormonlar ve dioksinler gibi bileşenleri de içerir (Kliopova vd. 2015).

Atıksuların fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemleri gördükten sonra oluşan arıtma çamuru uygulanan işlemlere bağlı olarak farklı oranlarda katı miktarına sahip olup (Fonts vd., 2009), içerdiği yüksek nem ve organik madde nedeniyle depolanması, taşınması ve bertarafı oldukça zordur. Evsel atıksu arıtma tesislerinden çıkan arıtma çamurları farklı amaçlara yönelik işlem görebilir, sahip olduğu enerji geri kazanılabilir ya da uygun yöntemlerle bertaraf edilirler.

Termokimyasal yöntemlerle enerji geri kazanımı söz konusu olduğunda ister yakma ya da birlikte yakma, ister piroliz gibi ileri süreçler olsun, arıtma çamurlarının mutlak suretle kurutulması neminin uzaklaştırılması ve sonrasında termokimyasal işleme alınması gerekmektedir (Stasta vd., 2006; Dominguez vd., 2006; Shao vd., 2010; Li vd., 2014). Arıtma çamurunun kurutulması ise maliyeti arttıran bir unsur olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda atık çamur içindeki nem avantajlı kılacak yöntemler olan hidro-sıvılaştırma (Huang vd, 2013; Malins vd., 2015), hidrotermal gazlaştırma (Basu, 2010) ve hidrotermal karbonizasyon (Wang vd., 2018) ön plana çıkmıştır.

Son yıllarda özellikle fonksiyonelleştirilmiş karbon malzemelerin sentezinde kullanılan hidrotermal karbonizasyon, suyu karbonizasyon ortamı olarak kullanan, düşük sıcaklıklarda (130-250°C) ve kendiliğinden oluşan basınç altında gerçekleştirilen bir termokimyasal süreçtir (Marinovic vd., 2015). Bu süreçte karbonca daha zengin bir katı olan hidrokok, yine kullanılan hammaddeye bağlı olarak farklı içeriklere sahip sıvı fraksiyon ve az bir miktar gaz faz elde edilir. Elde edilen hidrokokun

morfolojisinin kontrol edilebilir olması ve yüzeyinde polar grupların (oksijenli grupların) varlığı bu hidrokoklara fonksiyonellik katabilmeyi mümkün kılar. Elde edilen hidrokok katı yakıt olarak değerlendirilebildiği gibi enerji depolama, tarımsal arazileri ıslah etme, adsorban, katalizör ve aktif karbon üretmek için de kullanılmaktadır (Jain vd., 2016; Koottatep vd., 2016; Liu vd., 2018).

Aritma çamurunun hidrotermal karbonizasyonu çamurun sanitasyonu, stabilizasyonu ve susuzlandırması aynı anda gerçekleşmektedir (Danso-Boateng, 2015). Zhao ve diğerleri (2014) hidrotermal işlemin susuzlandırmayı kolaylaştırdığını ve daha az enerji harcadığını göstermiştir. Ayrıca hidrotermal karbonizasyonla arıtma çamurundan elde edilen hidrokokun yanma karakteristiklerinin orijinal arıtma çamurunun yanma karakteristiklerinden daha iyi olduğu belirtilmiştir (He vd., 2013; Liu ve Balasubramanian, 2014; Kambo ve Dutta, 2015; Smith vd., 2016). Arıtma çamuru hidrokokunun gazlaştırma kullanılmasıyla hidrojen daha zengin bir sentez gazı elde edildiği görülmüştür (Gai vd., 2016).

Hidrotermal işlem, arıtma çamurunun yüzey morfolojisini de etkilemektedir. 150°C'nin altında gerçekleştirilen hidrotermal işlemlerde makro gözenekli yapı elde edilirken, 150°C'nin üstünde mikro gözenekli yapı elde edilmiştir (Wang vd., 2017). Gözenek yapısındaki bu değişim, hidrokokun daha az nem tutmasına neden olmaktadır. 180°C'nin üstünde ise daha az negatif yüzey yükü ve daha hidrofobik bir yapı elde edilmiştir (Wang vd., 2017).

Literatürdeki çoğu çalışma, hidrotermal karbonizasyon yöntemini arıtma çamurunun susuzlaştırılması, stabilizasyonu ve yüzey özelliklerinin değiştirilmesi için değerlendirmiştir. Arıtma çamuru hidrokokunun yakıt özelliklerinin değerlendirilmesi ve termal bozunma davranışları çalışılmış bir konu değildir. Çalışmanın amacı hidrotermal karbonizasyon yöntemini kullanarak atık çamuru daha kullanışlı bir yakıt olan hidrokoka

dönüştürmektir. Bu amaçla sabit sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde hidrotermal işlem gerçekleştirilmiş, böylece reaksiyon süresinin dönüşüm üzerine etkisi, yakıtın uçucu madde, sabit karbon, kül ve ısıl değerine etkisi değerlendirilmiş, ayrıca hidrokokun piroliz ve yanma karakteristikleri incelenmiştir.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Deneysel çalışmada kullanılan arıtma çamuru, Kocaeli belediyesinin sınırları içinde bulunan evsel atıksuların arıtıldığı, uzun havalandırma aktif çamur prosesine sahip bir atıksu arıtma tesisinden alınmıştır. Çamur yaşı 12 gün olup, proses sırasıyla iki kum tutucu, havalandırma, son çöktürme havuzu, yoğunlaştırıcı ve dekantörden oluşmaktadır. Deneylede kullanılan arıtma çamuru, atıksu arıtma tesisinin çöktürme havuzu sonrası ve anyonik polielektrolit karışımının eklendiği yoğunlaştırıcıdan önce alınmıştır. Bunun nedeni polielektrolitin etkisi olmadan çamurun hidrotermal karbonizasyonunu görmek içindir. Tesisten çıkan çamurun katı madde oranının %21-24 arasında olduğu görülmüştür. Deneylede başlamadan önce atık çamur dinlendirilmiş, yaklaşık 2.4µm gözenek çaplı mavi bantlı (yavaş akış sağlayan) filtre kâğıdından süzülüş ve 20g ham çamur nem analizi için ayrılmıştır. Diğer kısım ise deneylede kullanılmak üzere soğutucuda bekletilmiştir.

Metot

Hidrotermal karbonizasyon deneylelerinde 10g ham arıtma çamuru (katı/sıvı oranı=1/4 (w/w)) 100ml hacme sahip paslanmaz çelik otoklav reaktör içine konularak reaktör kapağı sıkıca kapatılmıştır. 220°C'de etüv içinde 45dk, 90dk ve 120dk süreyle hidrotermal reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda otoklav reaktör etüvden çıkarılarak hızlıca soğutulmuş; hidrokok ve sıvı fraksiyon birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen hidrokok 105 °C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Deneylede tekrar edilerek katı madde dönüşüm oranlarının tutarlılığına bakılmıştır.

Analizler

Atık çamurun ve atık çamurdan elde edilen hidrokokun ısı değerine, yaklaşık analizine, yapısal analizine ve piroliz-yanma karakteristiklerine bakılmıştır. Enerji içeriği bomba kalorimetre ile (IKA C5003); yaklaşık analizi (nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül içeriği) termogravimetrik analiz ile (Seiko TG/DTA 6300), yapısal analizi Fourier dönüşüm infrared spektroskopisiyle (FTIR) (Perkin Elmer, Spectrum 100) ve piroliz-yanma karakteristikleri ise termogravimetrik analiz ile azot ve hava atmosferi altında yapılmıştır. Azot altında yapılan termogravimetrik analizlerde numune önce 10°C/dk ısıtma hızında 105°C'ye getirilmiştir. 10 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. Daha sonra 40°C/dk ısıtma hızında 600°C'ye getirilmiş ve 7 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. Hava atmosferinde gerçekleştirilen termogravimetrik analizlerde numune 40°C/dk ısıtma hızında 600°C'ye getirilmiş ve 7 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur.

Bulgular

Hidrotermal karbonizasyon sonrası hidrokok, sıvı faz (ağırlıklı olarak su) ve az miktar gaz faz

(ağırlıklı olarak CO₂) oluşmuştur. Tablo 1, atık çamurun içindeki katı maddenin hidrotermal karbonizasyon sürecindeki dönüşümünü göstermektedir. Dönüşüme katı madde üzerinden bakmak gerekir. 105°C'de 24 saat kurutulan çamur ortalama %19,1'i kuru madde içermektedir. Hidrotermal karbonizasyon ile ortalama %50 oranında hidrokok alınabildiği görülmektedir. Ayrıca, reaksiyon süresinin dönüşüm üzerinde çok büyük bir etkisi olmadığı da söylenebilir.

Benzer bir sonuç Danso-Boateng ve diğerleri (2015)'in %4.3 katı madde içeren atık çamurla farklı sıcaklıklarda (140, 160, 180 ve 200°C) ve farklı alıkönme sürelerinde (15, 30, 60, 120 ve 240dk) yaptığı çalışmasında da görülmüştür. Bu çalışmada sıcaklık, alıkönme süresine kıyasla daha etkin bir parametre olarak belirtilmiştir. Düşük sıcaklıklarda daha uzun reaksiyon süresinin gerekliliği vurgulanmıştır. Öyle ki 180°C - 60dk ve 200°C - 30dk şartlarında elde edilen hidrokokların optimum C/H ve C/O oranlarını verdiği belirtilmiştir. Wang ve diğerleri (2018) yapmış olduğu çalışmasında reaksiyon süresinin önemli olduğunu fakat sıcaklıkla karşılaştırıldığında dönüşüm üzerine daha az etkidiğini belirtmiştir.

Tablo 1. Hidrotermal karbonizasyon dönüşüm verimleri

Karbonizasyon Süresi (dk)	Aritma Çamuru (g)	Aritma Çamuru İçindeki Katı Madde Miktarı (g)	Hidrokok (g)	Katı Madde Dönüşümü(%)
45	10.32	1.96	1.09	56
	10.34	1.96	1	51
	10.09	1.87	0.94	50
90	10.17	1.80	0.88	49
	10.22	1.47	0.71	48
	10.08	1.56	0.76	49
120	10.55	1.48	0.72	49
	10.08	1.40	0.68	49
	10.05	1.41	0.68	48

Hidrotermal karbonizasyon süresince bir seri dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları nedeniyle atık çamurun sahip olduğu uçucu madde, sabit karbon, kül içerikleri ve ısıl değeri değişmektedir. Tablo 2, atık çamurdan elde edilen hidrokokların yaklaşık analizini göstermektedir. Ham atık çamurun kuru bazda ısıl değeri 3850 cal/g olup uçucu madde içeriği %50.5, sabit karbon içeriği %13.5 ve kül içeriği %32.1'dir. Atık çamurun daha uzun sürelerde hidrotermal karbonizasyona alınması uçucu madde içeriğini azaltmış, sabit karbon içeriğini de artırmıştır.

Peng ve diğerleri (2016) yapmış olduğu çalışmada evsel arıtma çamurunu 180-300°C'de ve 30-480dk süreyle hidrotermal karbonizasyona almıştır. Dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları nedeniyle O/C ve H/C oranlarının azaldığı görülmüştür. Çalışmalarında 300°C ve 30 dk'lık reaksiyon süresini en uygun şartlar olarak belirlemişlerdir. Her ne kadar karbon yüzdesi artmış olsa da ısıl değerinde pek bir artış gözlemlenmemiş, orijinal atık çamurun (susuz bazda) ısıl değerinin 1.02-1.10 katı kadar değiştiği tespit edilmiştir.

Zhao ve diğerleri (2014) yapmış olduğu çalışmada ortalama %85.94 nem değerine sahip aktif çamuru hidrotermal işleme almışlardır. 180, 200, 220 ve 240°C işlem sıcaklıklarında ve reaksiyon süresinin 15-45 dk arasında değiştiği reaksiyon şartlarında gerçekleştirilen deneylerde, denenen tüm sıcaklıklarda 15dk olan reaksiyon süresinin sabit karbon yüzdesini de ısıl değeri de artırmadığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda artan sıcaklıkla ve artan süreyle ısıl değer her zaman lineer bir ilişkisi olmadığı da belirtilmiştir.

Tablo 2, ısıl değer açısından incelendiğinde uçucu maddenin azalmasının karbonizasyondan daha etkin olduğu düşünülebilir. Bunun nedeni ısıl değer düşüşünde uçucu maddenin azalmasının atık çamurun karbonizasyonuna kıyasla daha önemli bir rolü olmasıyla açıklanabilir. Artan sabit karbona karşı azalan ısıl değer sonuçları Zhao ve diğerleri (2014) ve

Peng ve diğerleri (2016) çalışmalarında da görülmüştür.

Tablo 2. Arıtma çamuru numunelerinin ısıl değerleri

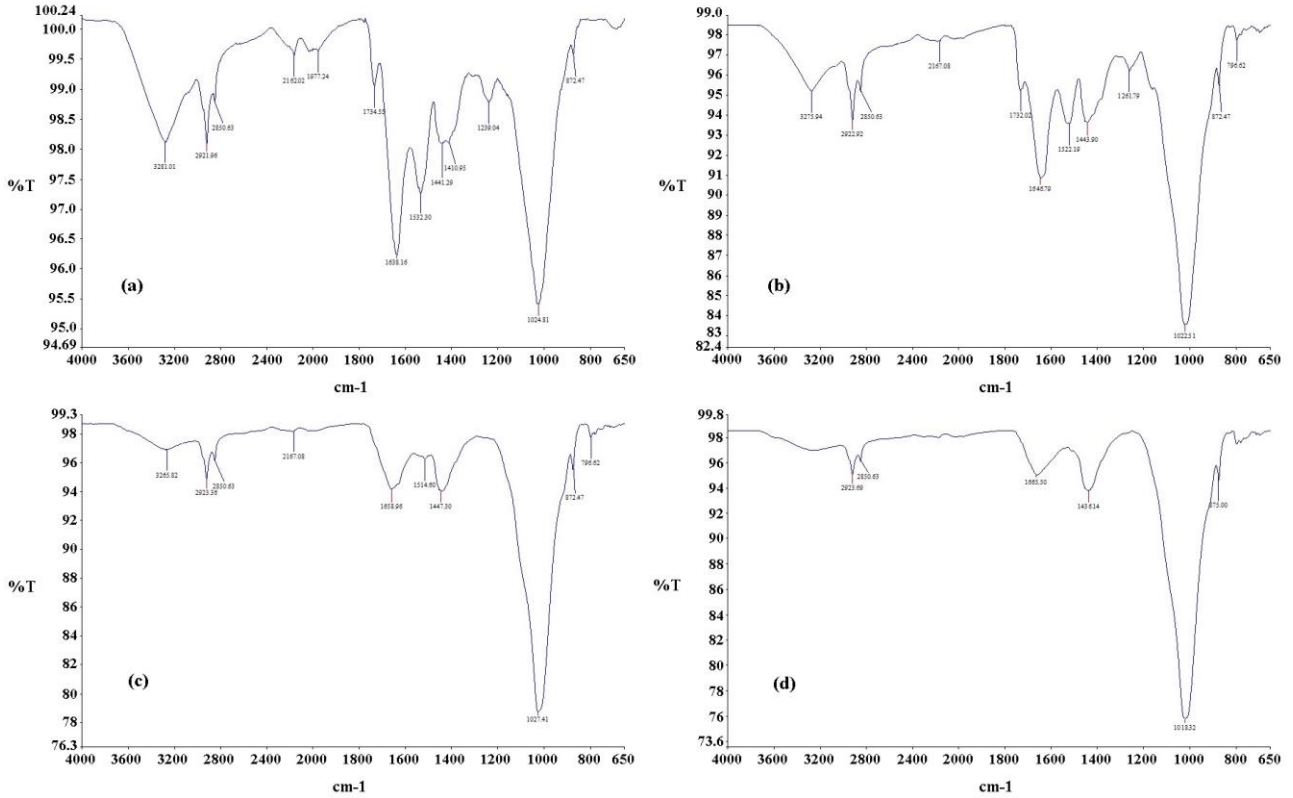
	Uçucu madde (%)	Sabit karbon (%)	Kül (%)	Isıl değer (cal/g)
Arıtma çamuru (Kurutulmuş)	50.5	13.5	32.1	3850
HTC 45*	30.3	8	61.7	3739
HTC 90**	31.2	14	54.8	3043
HTC 120***	25.9	18.7	55.4	2586

*HTC 45- 45dk'lık karbonizasyon süresinde elde edilen hidrokok

**HTC 90- 90dk'lık karbonizasyon süresinde elde edilen hidrokok

***HTC 120- 120dk'lık karbonizasyon süresinde elde edilen hidrokok

Arıtma çamuru ve hidrokoklarının bağ yapılarını gösteren Fourier Donusumlu Kizilotesi (FTIR) spektroskopileri Şekil 1'de görülmektedir. Orijinal atık çamurun FTIR analizinde 3400-3200 cm⁻¹ bant aralığındaki titreşimler hidroksil (-OH) gruplarını, 3000-2800 cm⁻¹ bant aralığı alifatik karbonları (-CH_x) daha da detaylandırmak gerekirse asimetric ve simetric olmak üzere 2950-2850 cm⁻¹ bant aralığı metilen (-C-H) gruplarını, 1720 cm⁻¹ bantı yağ asitleri (C=O) gruplarını, 1640 cm⁻¹ bantı tipik keton (-C=O) ve amit (-COO) gruplarının gerilme titreşimini, 1540 cm⁻¹ bantı amit gruplarını (-N-H), 1440 cm⁻¹ bantı aromatik karbon (-C=C) gruplarını, 1410 cm⁻¹ bantı karboksil asitlerin (COO⁻) veya amit (C-N) gruplarını, 1240 cm⁻¹ bantı amit (-C-N) ve ester (-C-O-C) gruplarını, 1030 cm⁻¹ bantı alifatik eter (-C-O-R) grupları ve alkol (-C-O) gruplarının varlığını temsil etmektedir. Hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen atık çamur hidrokoklarının bağ yapılarının reaksiyon süreleriyle değişimine bakıldığında ilk göze çarpan, dehidrasyonun

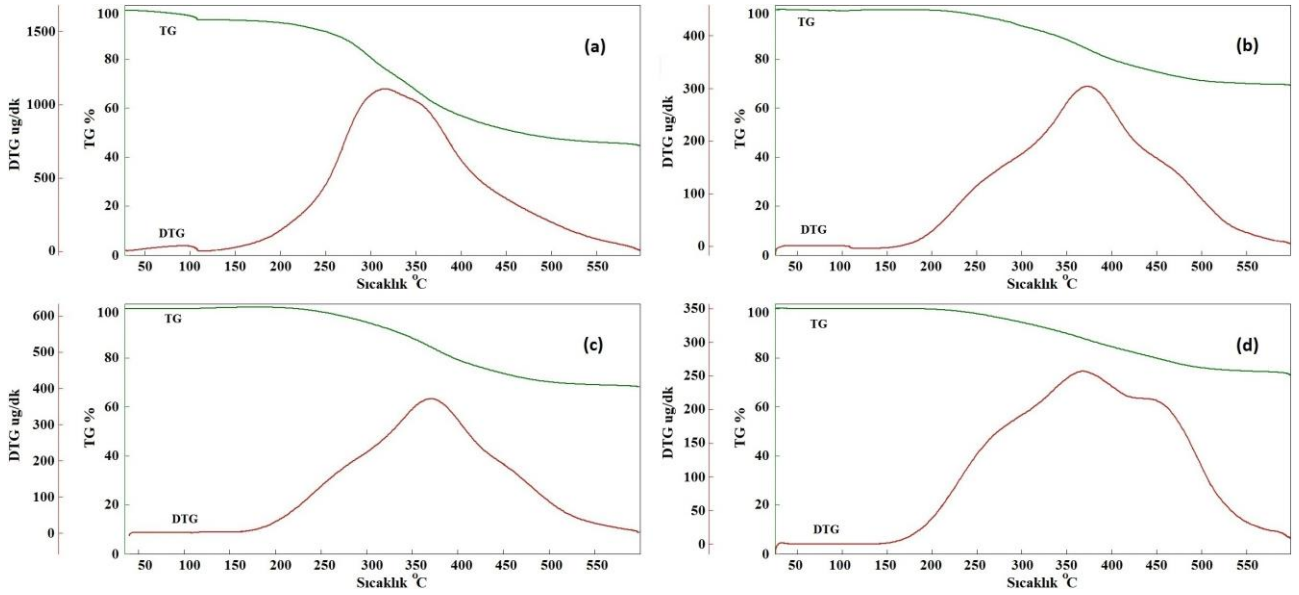


Şekil 1 . Arıtma çamuruna (a), 45 dk'lık reaksiyon süresinde elde edilen hidrokoka (b), 90 dk'lık reaksiyon süresinde elde edilen hidrokoka (c) ve 120 dk'lık reaksiyon süresinde elde edilen hidrokoka ait FTIR grafikleri.

sonucu 3400-3200 cm^{-1} bant aralığında bulunan hidroksil ve karboksil gruplarındaki azalmadır. Amit ve karboksilat gruplarının gerilme titreşiminin görüldüğü 1640 cm^{-1} bandının 90 ve 120 dakikalık reaksiyon sürelerinde elde edilen hidrokoklarda bulunmadığı görülmüştür. Ayrıca amitlerin hidrolizini bütün çalışılan reaksiyon sürelerinde görmek mümkün olup, 1540 cm^{-1} bandında bulunan pikin tamamen ortadan kalkması bununla ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte, aromatisasyon reaksiyonları nedeniyle, 800-650 cm^{-1} bant aralığında aromatik grupların oluştuğu gözlenmiştir. Hidrotermal karbonizasyonun, arıtma çamurunun yüzey özelliklerini etkilediği ve yapısındaki bileşenleri değiştirerek oksijenli fonksiyonel grupları fazlalaştırdığı görülmüştür. Reaksiyon süresinin özellikle yüzey özellikleri üzerine etkisi olduğu Sevilla ve Fuertes (2009) ile Romero-Anaya (2014)'nin çalışmalarında görülmüştür. Mikro gözenekli yapıların oluşumunun daha uzun

reaksiyon süresine ihtiyaç duyduğu belirtilmiştir.

Arıtma çamurunun ve ham çamurdan elde edilen hidrokokların piroliz ve yanma karakteristiklerinin çıkarıldığı termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 2 ve Şekil 3'de görülmektedir. Arıtma çamurunda ve arıtma çamurundan elde edilen hidrokoklarda piroliz tek kademedede gerçekleşmiş, sadece sıcaklık aralıkları ve maksimum kütle kayıplarının görüldüğü sıcaklıklar farklılaşmıştır. Atık çamurun devolatilizasyonu süresince en fazla kütle kaybının 226°C ile 461°C olduğu görülmüştür. Maksimum kütle kaybı ise 315°C'de gözlemlenmiştir. İncelenen tüm reaksiyon sürelerinde, hidrotermal karbonizasyon ile uçucu madde miktarının azalması ve sabit karbon içeriğinin artmasıyla devolatilizasyon daha geç sıcaklıkta başlayıp daha geç bir sıcaklıkta sonlanmıştı. 45, 90 ve

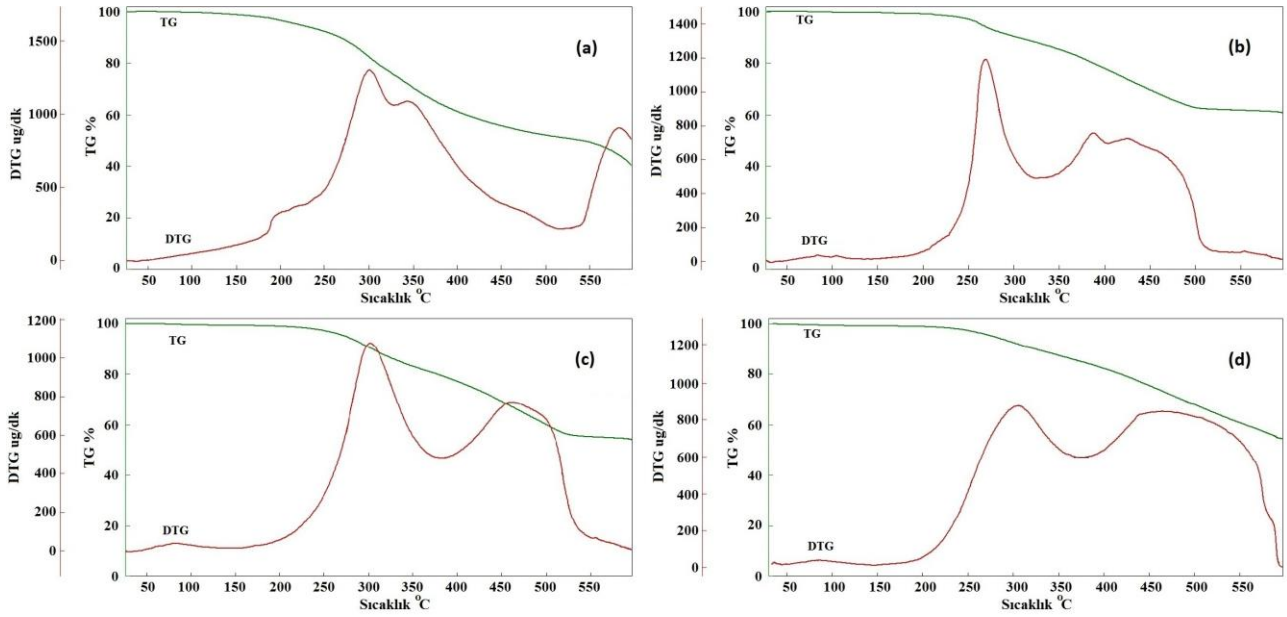


Şekil 2. Arıtma çamuruna (a), 45 dk'lık reaksiyon süresinde elde edilen hidrokoka (b), 90 dk'lık reaksiyon süresinde elde edilen hidrokoka (c) ve 120 dk'lık reaksiyon süresinde elde edilen hidrokoka ait TGA analizi (azot atmosferi altında)

120dk reaksiyon sürelerinde elde edilen hidrokokların devolatilizasyonunda en fazla kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 239.8°C-478.2°C, 233°C-538.7°C ve 184°C-528°C'dir. Hidrotermal karbonizasyon sırasında hidroliz olan ve düşük sıcaklıklarda bozulan yapıların ayrılması nedeniyle maksimum kütle kayıplarının görüldüğü sıcaklıklar ötelenmiştir. Fakat bu ötelenmede reaksiyon süresinin etkisi yoktur. Şöyle ki 45dk reaksiyon süresinde elde edilen hidrokoka maksimum kütle kaybı 373.2°C'de görünürken 90dk'da elde edilen hidrokoka bu değer 371.2°C ve 120dk'da elde edilen hidrokoka ise 367.4°C'dir.

Yanma işlemi, dehidrasyon, devolatilizasyon (ve aynı anda uçucuların yanması) ve katı yüzeyinde yanma olarak aşamalandırılmak mümkündür. Hidrokokların yanma karakteristikleri kendilerini oluşturan hammaddeye kıyasla daha farklıdır. Arıtma çamuru ve arıtma çamuru hidrokokları için hava ortamında yapılan ve Şekil 3'de verilen termogravimetrik analizlerde bu farklılığı görmek mümkündür. Kurutulmuş arıtma çamurunun yanması iki kademe gerçekleşmiş, bu kademelerden birincisi olan uçucuların

oluşumu ve uçucuların yanması geniş bir sıcaklık aralığına (200-500°C) yayılmıştır. Sabit karbonun oksidasyonu nedeniyle oluşan kütle kaybı ise daha dar bir sıcaklık aralığında (542-601°C) gerçekleşmiştir. Tutuşma sıcaklığının 239.6°C olduğu ve oksidasyon nedeniyle maksimum kütle kayıplarının da 300.6°C ve 582.3°C'de olduğu görülmektedir. Hidrotermal işlem sonrasında, uçucu maddenin azalmasına bağlı olarak uçucuların oluşması ve tutuşması daha dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. 45dk reaksiyon süresinde elde edilen hidrokoklarda bu sıcaklık aralığı 246.5-299.6°C iken, 90dk'lık reaksiyon süresinde elde edilen hidrokoklarda bu aralık 249.4-356.4°C arasında olmuştur. Sabit karbonun artmasına bağlı olarak da hidrokoklarda sabit karbonun oksidasyonuna karşılık gelen sıcaklık aralığı artmıştır. Elde edilen hidrokokların hepsinde tutuşma sıcaklığı 239-241°C arasında değişmektedir. Maksimum kütle kayıplarının görüldüğü sıcaklıklar da çok büyük farklılıklar göstermemektedir. Uçucuların oksidasyonuna ait kütle kaybının en fazla olduğu sıcaklık 268-305°C arasında değişirken, sabit karbonun oksidasyonuna ait en fazla kütle kaybının görüldüğü sıcaklık 426-465°C arasında değişmektedir.



Şekil 3. Arıtma çamuruna (a), 45 dk'lık reaksiyon süresinde elde edilen hidrokoka (b), 90 dk'lık reaksiyon süresinde elde edilen hidrokoka (c) ve 120 dk'lık reaksiyon süresinde elde edilen hidrokoka ait TGA analizi (hava atmosferi altında)

Sonuçlar ve Tartışma

Arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonu üzerine yapılan çalışma, hidrokokun arıtma çamuruna kıyasla daha iyi özelliklere sahip bir yakıt olduğunu göstermiştir. 220°C'de yapılan hidrotermal karbonizasyon reaksiyonlarında ve 45, 90 ve 120dk'lık karbonizasyon sürelerinde katı madde dönüşümü ortalama %50'dir. Reaksiyon süresinin dönüşüm üzerinde etkisi görülmemiştir. Fakat reaksiyon süresinin yakıt özelliklerini ve hidrokokun yapısını oldukça etkilediği saptanmıştır. Karbonizasyon süresini göz önüne alırsak, 90dk reaksiyon süresinin yeterli olduğu, 3043cal/g ısıl değere sahip, %31.2 uçucu madde ve %14 sabit karbon içeriğiyle kuru arıtma çamuruna göre daha iyi bir yakıt elde edildiği görülmüştür. Arıtma çamurunun yapısı gereği uçucu maddenin kaybı ısıl değer düşmesine oldukça katkı yapmıştır. Dolayısıyla uzun reaksiyon süresi daha az uçucu madde ve daha az ısıl değere sahip hidrokok eldesine neden olmuştur. Karbonizasyon süresinin ayrıca yüzeyde oksijen içeren fonksiyonel grupların artışına neden olduğu FTIR analizlerinden görülmüştür.

Arıtma çamurunun kurutulması ve arıtma çamuru hidrokokunun kullanılması karşılaştırıldığında iki işlemin enerji ihtiyacının ve elde edilen nihai ürünün enerji içeriğini kıyaslamak gerekir. Zhao ve diğerleri (2014) yapmış olduğu çalışmada arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonuna ait kütle ve enerji denkliliğini çıkarmış ve arıtma çamurunun kurutulması ve daha sonradan yakılarak enerji elde edilmesini karşılaştırmıştır. 200°C ve 30dk süre ile yapılan hidrotermal karbonizasyonla elde edilen hidrokokun yanmasıyla elde edilen enerjinin %47.6'sı ısı veya güç olarak değerlendirilebilirken, %52.4'u hidrotermal reaktörün enerji ihtiyacı, mekanik susuzlandırma ve kurutma (zorlanmış evaporasyon) için kullanılabilirdiği hesaplanmıştır. Ayrıca, %85.94 neme sahip 1 ton arıtma çamuru için kuru bazda sahip olduğu enerjisine ek olarak 5.3MJ enerji gerektiği belirtilmiştir. Bu durumda hidrotermal karbonizasyonun, doğrudan kurutma ve yakma proseslerine göre daha avantajlı olduğu açıktır. Benzer şekilde Stucki ve diğerleri (2015), arıtma çamurunun kurutulması ve daha sonra yanması ile hidrotermal karbonizasyon süreci arasındaki enerji ihtiyacını karşılaştırmıştır. Bu çalışmaya göre hidrokokun yanmasıyla elde

edilen enerjiyle ısı ihtiyacını %62 oranında, elektrik ihtiyacını %69 oranında azaltmak mümkündür.

Kaynaklar

- Basu, P. (2010). Hydrothermal Gasification of Biomass. *Biomass Gasification and Pyrolysis* (s. Chapter 7). Academic Press.
- Danso-Boateng, E., Holdich, R.G., Martin, S.J., Shama, G., Wheatley, A.D. (2015). Process energetics for the hydrothermal carbonisation of human faecal wastes. *Energy Conversion and Management*(105), 1115-1124.
- Dominguez, A., Menendez, J., & Pis, J. (2006). Hydrogen Rich Fuel Gas Production from the Pyrolysis of Wet Sewage Sludge at High Temperature. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*(77 (2)), 127-132.
- Fonts, I., Azuara, M., Gea, G., Murillo, M.B. (2009). Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*(85), 184-191.
- Gai, C., Guo, Y., Liu, T., Peng, N., & Liu, Z. (2016). Hydrogen-rich Gas Production by Steam Gasification of Hydrochar Derived from Sewage Sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*(41), 3363-3372.
- He, C., Giannis, A., & Wang, J. (2013). Conversion of Sewage Sludge to Clean Solid Fuel Using Hydrothermal Carbonization: Hydrochar Fuel Characteristics and Combustion Behavior. *Applied Energy*(111), 257-266.
- Huang, H., Yuan, X., Zhu, H., Li, H., Liu, Y., Wang, X., & Zeng, G. (2013). Comparative Studies of Thermochemical Liquefaction Characteristics of Microalgae, Lignocellulosic Biomass and Sewage Sludge. *Energy*(56), 52-60.
- International Energy Agency (IEA), *Key World Energy Statistics 2017*, IEA/OECD, Paris, 2017.
- Jain, A., Balasubramanian, R., Srinivasan, M.P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*(283), 789-805.
- Kambo, H., & Dutta, A. (2015). Comparative Evaluation of Torrefaction and Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic for the Production of Solid Biofuel. *Energy Conversion and Management*(105), 746-755.
- Kliopova, I., Makarskiene, K. (2015). Improving material and energy recovery from sewage sludge and biomass residues. *Waste Management*(36), 269-276.
- Koottatep, T., Fakkaew, K., TaiTai, N., & Pradeep, S. v. (2016). Sludge Stabilization and Energy Recovery by Hydrothermal Carbonization Process. *Renewable Energy*(99), 978-985.
- Li, S., Li, Y., Lu, Q., Zhu, J., Yao, Y., & Bao, S. (2014). Integrated Drying and Incineration of Wet Sewage Sludge in Combined Bubbling and Circulating Fluidized Bed Units. *Waste Management*(34), 2531-2566.
- Liu, F., Yu, R., Ji, X., Guo, M. (2018). Hydrothermal carbonization of holocellulose into hydrochar: structural, chemical characteristics, and combustion behavior. *Bioresource Technology* (26), 508-516.
- Liu, Z., Balasubramanian, R. (2014). Upgrading of waste biomass by hydrothermal carbonization (HTC) and low temperature pyrolysis (LTP): a comparative evaluation. *Applied Energy*(114), 857-864.
- Malins, K., Kampars, V., Brinks, J., Neibolte, I., Murnieks, R., & Kampare, R. (2015). Bio-oil from Thermo-Chemical Hydro-Liquefaction of Wet Sewage Sludge. *Bioresource Technology*(187), 23-29.
- Marinovic, A., Pileidis, F.D., Titirici, M.M. (2015). Hydrothermal carbonization (HTC): History, State-of-the-art and Chemistry. Porous Carbon Materials from Sustainable Precursors. *RSC Green Chemistry*(32), 129-155.
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*(83), 37-46.
- Peng, C., Zhai, Y., Zhu, Y., Xu, B., Wang, T., Li, C., Zeng, G. (2016). Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: Char properties, combustion behavior and thermal characteristics. *Fuel* (176), 110-118.
- Romero-Anaya, A.J., Ouzzine, M., Lillo-Rodenas, M.A., Lineras-Solano, A. (2014). Spherical carbons: synthesis, characterization and activation processes. *Carbon*(68), 296-307.
- Saidur, R., Abdelaziz, E.A., Demirbas, A., Hossain, M.S., & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*(15), 2262-2289.
- Sevilla, M., & Fuertes, A. (2009). The Production of Carbon Materials by Hydrothermal Carbonization of Cellulose. *Carbon* (47), 2281-2289.
- Shao, J., Yan, R., & Chen, H. Y. (2010). Catalytic Effect of Metal Oxides on Pyrolysis of Seag

- Sludge. *Fuel Processing Technology*(91), 1113-1118.
- Smith, A., Singh, S., & Ross, A. (2016). Fate of Inorganic Material During Hydrothermal Carbonization of Biomass: Influence of Feedstock on Combustion Behaviour of Hydrochar. *Fuel*(169), 135-145.
- Stasta, P., Boran, P., Bebar, J., Stehlik, L., & Oral, P. (2006). Thermal Processing of Sewage Sludge. *Appl. Therm. Eng.*(26 (13)), 1420-1426.
- Stucki, M., Eymann, L., Gerner, G., Hartmann, F., Wanner, R., Krebs, R. (2015). Hydrothermal carbonization of sewage sludge on industrial scale: energy efficiency, environmental effects and combustion. *Journal of Energy Challenges and Mechanics*(2), 38-44.
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., 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.
- Wang, L., Li, A., & Chang, Y. (2017). Relationship Between Enhanced Dewaterability and Structural Properties of Hydrothermal Sludge after Hydrothermal Treatment of Excess Sludge. *Water Research*(112), 72-82.
- Zhao, P., Shen, Y., Ge, S., Yoshikawa, K., (2014). Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization, *Energy Conversion and Management*(78):815-821.

Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy recovery

Extended abstract

Due to several reasons such as the increase in population, the change in consumption habits, rapid and wrong urbanization and developments in technological devices, the energy demand increases day by day. Based on the energy supply data for the year 2015, the biggest share of the supply is provided by fossil resources, which also brings several environmental and health problems related with fossil based CO₂ emission and resultant global warming.

By admitting that the fossil fuel dependence will continue in coming years, the only way of decreasing the effect of fossil fuel consumption is increasing the share of renewable resources. Among the renewable resources, biomass is the unique resource that can be used directly to obtain energy or converted to a bio-based chemical or bio-based material.

Biomass can be defined as “an organic matter, which is originated from plants, animals and their wastes produced through their treatment”. Due to biomass includes a great variety of materials in different amounts, it has a huge potential for both energy and material production.

Sewage sludge is a very good biomass resource because of its production in high quantities and the high concentration of biodegradable organic fraction (in dry form). Sewage sludge is actually a product of either physical, chemical and biological waste treatment facilities, which has different amount of biodegradable solid material based on the treatment method. There are several methods for the final treatment and disposal of sewage sludge but each of them requires the water removal to some degree (at least 85% of dry matter content for incineration). In the recent years, the water content of the biomass receives a special attention for the processes that require water in the reaction medium.

Hydrothermal treatment methods including hydrothermal gasification, hydrothermal drying and hydrothermal carbonization require water in reaction medium at high temperature (and most of the time accompanied with self generated pressure). Among the hydrothermal methods, hydrothermal

carbonization has been receiving a special attention due to its high carbon rich fraction, which can be used as a fuel or as a carbon rich porous material (after activation).

Hydrothermal carbonization is a thermochemical process, which uses water as the reaction medium and requires mild temperatures (130-250°C) and self generated pressure at corresponding temperature. This process produces a carbon rich solid fraction (which is also called “hydrochar”), a liquid fraction that includes soluble fraction and a very small amount of gaseous fraction mainly including CO₂. The carbon content, heating value, porosity, hydrophobicity characteristics of hydrochar is strongly dependent on reaction temperature, reaction period and the type of biomass.

This study involves the hydrothermal carbonization of sewage sludge, specifically the effect of reaction period on structure, volatile matter content, fixed carbon content and heating value of hydrochar. 10g of sewage sludge (as received – solid/liquid ratio: 1/4 (w/w)) is placed in 100ml autoclave reactor, where the reaction temperature was kept at 220°C for 45, 90 and 120min. At the end of the reaction period, the reactor is cooled and hydrochar is separated from liquid phase. Hydrochar is dried at 105°C for 24h.

For sewage sludge and each of the hydrochars, several analysis were done including heating value, proximate analysis, FTIR analysis and pyrolysis-combustion characteristics by using thermogravimetric analysis. Based on the experimental results, 50% of the solid material was converted to hydrochar, and this conversion percentage was not dependent on reaction period. This is mainly due to the reason that reaction temperature is more effective than reaction period. Since the temperature in the experiments were kept at 220°C, the effect of reaction period was not detectable.

Due to dehydration and decarboxylation reactions throughout the hydrothermal carbonization, the structure of each sewage sludge hydrochar was changed resulting a change in volatile matter content, fixed carbon content, ash content, heating value and as well as surface properties. With an increase in reaction period, volatile matter content decreased and fixed carbon content increased (see

in Table 2). Other researchers also observed the trend in those parameters.

As a conclusion, this experimental study shows that hydrothermal carbonization of sewage sludge produces a solid fuel, which has better properties as compared to dry sewage sludge. The conversion of dry matter is 50% (mean value) at conditions where the temperature is 220°C and at all reaction periods experimented. In other words, reaction period has no effect on conversion at 220°C. But, reaction period affects the heating value, fixed carbon content, volatile matter content and obviously structure. 90min of carbonization period is enough to obtain a hydrochar of 31.2% volatile matter and 14% fixed carbon content with 3043cal/g heating value. After the carbonization, the change in the structure of the dry sewage sludge is obvious, where the oxygen containing groups and aromatic groups are observable in the hydrochar structure.

Keywords: Hydrothermal carbonization, Sewage sludge, Hydrochar, Energy recovery